1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第二辑

德热纳

THE PHYSICS OF LIQUID CRYSTALS

液晶物理学 (第二版)

P. G. de Gennes, J. Prost 著 孙政民 译

高等教育出版社

皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes，1932—2007），著名法国物理学家。他把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地应用到更为复杂的物质形态，特别是液晶和聚合物的研究中，创立了软物质物理学这门交叉学科，并为推动这一学科的发展作出了重大贡献，从而荣获1991年诺贝尔物理学奖。

本书译自德热纳和J. Prost合著的*The Physics of Liquid Crystals*，*Second Edition*。书中系统地总结和概括了液晶物理学的理论基础和重要课题，详细讨论了液晶的四种主要类型——向列相、胆甾相、近晶相和柱状相的结构、有序性、相变、缺陷和织构以及弹性性质、光学性质、电学性质、磁学性质、表面性质和流体力学性质等。本书高屋建瓴，内容广泛，理论推导严格、简洁，物理思想深刻、清楚，并且整理了许多实验结果。第一版一经出版，立即受到国际液晶界的高度推崇和欢迎，被誉为液晶界的“圣经”，成为液晶研究领域的一部权威性的经典著作。第二版增加了大量的数学推演，这也使得本书在理论上更加严谨。

本书既可作为高等院校有关专业的教师、研究生和大学生的教学参考书，也可作为相关研究人员和工程技术人员的参考读物。

本书微信、微博

微信号：ldjjhwx

@朗道集结号

ISBN 978-7-04-047622-4

9 787040 476224 >

定价 119.00元

academic.hep.com.cn

1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第二辑

THE PHYSICS OF LIQUID CRYSTALS

YEJING WULIXUE

液晶物理学 (第二版)

P. G. de Gennes, J. Prost 著 孙政民 译

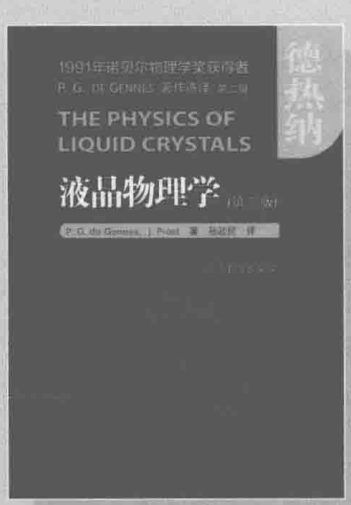
高等教育出版社·北京

诺贝尔物理学奖获

《金属与合金的超导电性》

ISBN: 978-7-04-036886-4

本书是德热纳的代表作之一，对超导电性的许多重要现象和基本理论作了精辟的、富有启发性的论述。本书以第一类与第二类超导体的磁学性质的初步讨论为开始，然后用博戈留波夫自洽场方法建立微观理论；这种方法很适用于有序参数在空间受到调制的那些有趣情形，而且它还保留了某些和单粒子波函数相关的物理图像。在这段内容中，作者系统地讨论了合金的性质，特别是所谓“脏”合金，这些讨论是和纯金属并列论述的。本书是为超导领域的科研工作者提供关于超导电性基本知识的经典之作，至今仍是研究金属与合金超导电性最好的入门书，可供凝聚态物理专业高年级本科生、研究生及从事超导研究的实验与理论工作者参考。



《液晶物理学（第二版）》

ISBN: 978-7-04-047622-4

本书是德热纳的代表作之一，译自德热纳和 J. 普罗斯特合著的《液晶物理学》第二版（1993 年）。全书系统地总结和概括了液晶物理的理论基础和重要课题，详细讨论了液晶的四种主要类型——向列相、胆甾相、近晶相和柱状相的结构、相变、缺陷和织构以及这四种相的弹性性质、光学性质、电学性质、磁学性质、表面性质和流体力学性质等。

本书是一本全面论述液晶物理的专著，既可作为高等院校有关专业的教师、研究生和大学生的教学参考书，也可作为从事与液晶有关的研究人员和工程技术人员的参考读物。

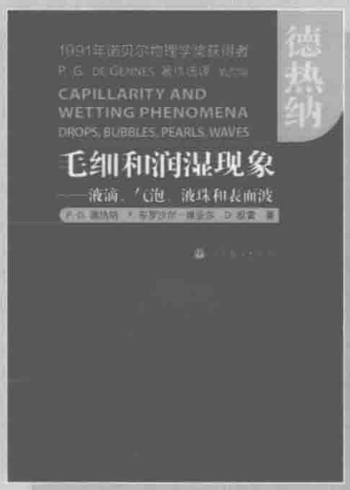
德热纳专辑暨软物质物理学名著选译

《高分子物理学中的标度概念》

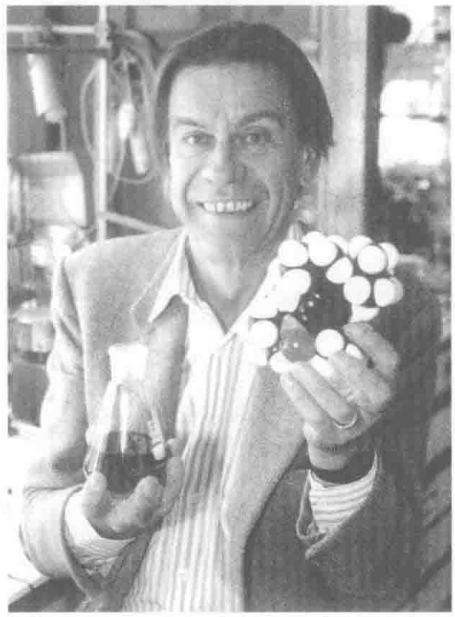
ISBN: 978-7-04-038291-4

本书是德热纳的代表作之一，是国际高分子科学界在研究和教学中引证最多、最重要的参考书。全书以标度概念为主线阐述了高分子的静态构象，动力学和计算方法，共计十一章：单链，高分子熔体，高分子良溶液，不相容性和分凝，高分子凝胶，单链动力学，多链体系：呼吸模式，缠结效应，自洽场和无规相近似，高分子统计学与临界现象之间的关系，重正化群理论简介。本书的基础是简单的概念和标度律，所讨论的主要问题均概括于标度的统一理论框架之中，避免了理论物理学所需的艰深且繁杂的数学表示，目前已为高分子科学界广泛接受和采用。本书可供从事化学和化学工程、物理学、生物学、材料科学等相关科学技术领域的广大科研工作者、高校教师、研究生和高年级大学生参考。

《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》



本书是由德热纳和表面和界面科学领域的著名科学家 Françoise Brochard-Wyart 和 David Quéré 共同编著的，已被译成多种语言发行。本书阐述了日常生活中，以及作者在与工业界合作交流中发现的，与毛细和润湿现象相关的重要科学问题。作者借助简单的物理体系，并通过较少的数学工具，向读者介绍了基本物理概念和方程；其目的是阐述结论而非深入详细地推导，更多地依靠物理化学而不是统计物理知识。这种方法能使读者更清晰地抓住物理现象的本质和要点。本书内容丰富、语言简洁、物理图像清晰，涵盖了毛细和润湿现象的各个分支领域。可作为高等学校物理、化学、材料和生物专业的本科生和研究生教学参考书，也可供教师及其他相关学科的科研人员参考。



皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes），著名法国物理学家，1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎。十二岁前仅接受家庭教育，之后以第一名成绩考入巴黎高等师范学院，1955 年毕业后入法国原子能中心，任研究工程师，开始研究中子散射和磁学，1957 年获博士学位。1959 年赴美，在加州大学伯克利分校做博士后。在法国海军服务 27 个月后，1961 年任巴黎大学副教授并领导 Orsay 超导体研究组开展超导体研究，1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院物理学教授，参与并领导法国三大实验室的高分子物理学联合研究，1980 年起开始研究界面现象，尤其是润湿动力学和黏合的物理化学，大力倡导对“软物质”的深入探索。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”，这些讲话后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》于 1994 年出版。1976—2002 年他兼任巴黎工业物理和化学高等学校校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所任教授，研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日，德热纳在 Orsay 去世，享年 74 岁。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛的领域，涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及软物质物理学和生物物理学的许多新课题。在这些研究方向上，德热纳均以其独具的风格作出了许多重大贡献，受到国际学术界的高度评价。诺贝尔基金会在对他的授奖理由中称：德热纳“把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地推广到更为复杂的物质形态，特别是液晶和高分子”，“证明了研究简单体系而发展的数学模型，同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的，过去还无人明白这些关联”。他们将德热纳誉为“当代的牛顿”。

德热纳生前是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士，以及英国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

本专辑包含了德热纳的主要学术著作，它们均为学术界公认的经典之作。除此之外，他生前还出版了自选的论文集《凝聚态物质的简单图像》（1980，1998，2003）；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域的 500 多篇原始论文中，精选评注编辑成了两集论文选《P. G. 德热纳对科学的影响，卷 I 和卷 II》（2009）。这些都是他宝贵的学术遗产。

德热纳于1991年12月9日所作的诺贝尔演讲题目叫作“软物质”（Soft Matter）。在演讲的最后，他引用了下面这首诗，它是有名的法国雕版画“肥皂泡”（上图）的附诗。这首诗从某种程度上表明了德热纳对人生和科学事业的态度。

Amusons-nous. Sur la terre et sur l'onde
Malheureux, qui se fait un nom!
Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,
Tout n'est que boules de savon.

德热纳的英译：

Have fun on sea and land
Unhappy it is to become famous
Riches, honors, false glitters of this world
All is but soap bubbles

中文可会意如下：

游戏海洋，游戏陆上；
不幸啊，一举天下名扬。
富贵世上，虚假闪亮；
到头啊，都是皂泡一场。

J. Prost 致第二版 (中文版) 序言

大仲马所著的《三个火枪手》是当时最畅销的书。像当今的电影系列那样, 大仲马认为让他的“英雄”二十年后复活是一个划算的好主意。标题很快就选定为《二十年后》。

既然《液晶物理学》二十年多一点前就出版了, 那么这本中文版本来也可以命名为《二十年后》。然而文学和科学之间有着强烈的差异。大仲马必须设计新的剧情, 以前的朋友将会选择对立的阵营, 并且脸上增加了许多皱纹。在这本书里所描述的液晶原理还和 1993 年一样, 这并不是说这些年来液晶世界缺少漂亮和重要的发现。向列型弹性体、弯曲核心系统、溶致柱状系统、液晶中的胶体悬浮、病毒组成的相、活性液晶等让我们分享了兴奋和新颖。然而, 本书中所描述的基本物理仍然是相同的。

正如每个人都知道的, 三个火枪手是四个人, 本书中文版也是这样, 尽管有两位作者, 但是由三个人的工作所完成。孙政民教授所做的重要贡献不仅在于将英文翻译成了中文, 而且非常仔细地阅读了原稿, 纠正了许多印刷错误, 并且澄清了许多解释和定义。我非常感谢他, 一方面他有非常深刻的见解, 另一方面他很有耐心, 因为我在回答他许多缜密思考过的问题时经常拖延, 以致减慢了他的进度。

Jacques Prost

2014 年 6 月 16 日　于巴黎

序　　言

——从《三个火枪手》到《二十年后》

作为译者孙政民先生的朋友与同行，我衷心祝贺 P.G.de Gennes 和 J. Prost 合著的《液晶物理学 (第二版) 》(The Physics of Liquid Crystals, Second Edition, 1993 年) 中文版的出版，这不是一句客套话，关于这本书的科学价值、成书的经过、中文版出版的意义及译者所做的创造性贡献，在译者的前言及作者 J. Prost 的序言里都有很好的表述。

《液晶物理学》第一版由 P.G.de Gennes 所著，初版于 1974 年，1975 年做了少量的增删和修改。P.G.de Gennes 由于在金属超导、液晶物理和高分子三个领域所做的卓越贡献于 1991 年独自荣获诺贝尔物理学奖。他在这三个领域分别著有三本有贡献的经典著作，其中最重要的著作就是《液晶物理学》(见笔者 1992 年在《物理》第 3 期的文章《德热纳对液晶基础研究的贡献——1991 年诺贝尔物理学奖获得者成就简介》)。

《液晶物理学 (第二版) 》出版于 1993 年，从第一版到第二版历经二十年，液晶的知识有了急剧的扩充与发展，胆甾液晶的蓝相已被理解，柱状相已被构造，向列型高分子液晶已经诞生等等。第二版把这些进展都收入进来并且对近晶相和柱状相的理论有了很大的扩充和详细的阐述，因此，无论在内容上还是在篇幅上几乎都增加了一倍。这些工作，主要都归功于 J. Prost 的贡献。另外，P.G.de Gennes 第一版的内容集中在对液晶物理概念的阐述，而第二版则对液晶科学的理论及其数学形式给予严格表达，因此本书的译者虽然是《液晶物理学》第一版的中文译者之一，但要独立完成第二版中文翻译，其中的困难就可想而知。

J. Prost 为了赞扬译者孙政民先生的历史贡献，在其中文版序言借用现中文版 (2014) 与原作 (1993)、原作第一版与第二版的年代间隔都是相差二十年的巧合，特别戏剧性地指出，中文版的《液晶物理学》可被命名为《二十年后》，其典故出自法国 19 世纪著名作家大仲马在 1844 年所发

表的长篇历史小说《三个火枪手》。在该书出版得到了巨大成功后的第二年，即 1845 年，他又写出《三个火枪手》的续集，即《二十年后》。《二十年后》的故事就是在《三个火枪手》故事结束之后二十年根据法国历史事件展开的。它写的是读者所熟悉的达达尼昂、波尔朵斯、阿多斯和阿拉密斯这四个人在那段时期中的不寻常的活动。J. Prost 幽默地写到，为了使自己的“英雄”二十年后的故事仍然畅销，“大仲马必须设计新的剧情，以前的朋友将会选择对立的阵营，并且脸上增加了许多皱纹”。然而，“文学和科学之间有着强烈的差异”，“在这本书里所描述的液晶原理还和 1993 年一样”。但是，J. Prost 笔锋一转，对孙政民先生的工作给予了崇高赞扬：“正如每个人都知道的，三个火枪手是四个人，本书中文版也是这样，尽管有两位作者，但是由三个人的工作所完成。孙政民教授所做的重要贡献不仅在于将英文翻译成了中文，而且非常仔细地阅读了原稿，纠正了许多印刷错误，并且澄清了许多解释和定义。我非常感谢他，一方面他有非常深刻的见解，另一方面他很有耐心，因为我在回答他许多缜密思考过的问题时经常拖延，以致减慢了他的进度。”这段赞扬不得不使我们对孙政民的创造性译作表示崇高的敬意。

从本书第一版出版至今过去两个二十年，液晶研究的热潮已涌向技术应用领域——主要是液晶显示 (LCD) 领域。液晶作为物质存在的第四态已写入中学教科书中，液晶手表也已从早期每只上百美元降至几美元，并正在向穿戴式的新型显示发展，彩色液晶显示屏已以平板电视、手机、笔记本电脑、平板电脑的形式进入千家万户，开启了“大屏、小屏人人有”的时代，形成了仅次于集成电路、产值超千亿美元的信息产业。2014 年中国大陆平板显示器的世界市场占有率可望提升至 18.6%，是世界上唯一保持不断成长的地区。预计到 2015 年，中国大陆的 TFT-LCD 产能将超过日本和中国台湾地区占据世界第二位，其中最适合生产电视屏的第 8.5 代生产线的产能将位居世界第一。可以说，我国的液晶显示技术和产业的发展真可谓：风景这边独好。

《液晶物理学》第二版于 1993 年出版时，政民即离开南京大学来到产业第一线，至今先后任深圳天马微电子股份有限公司总工程师兼副总经理、深圳莱宝高科技股份有限公司首席专家、深圳市三利谱光电科技股份有限公司董事兼首席专家等，同时还担任过中国光学光电子行业协会液晶分会秘书长和深圳市平板显示行业协会秘书长，亲身参与并见证了中国液晶显示产业从 TN-LCD 到 TFT-LCD 发展的全过程并为之做出应有的贡献。他不畏劳苦，坚持独立翻译第二版，即是看到中文版的《液晶物理学》的出版对中国的显示产业发展有特别重大的意义。当然，液

晶的应用不局限在液晶显示,在天文与国防有重要应用的大口径光学望远镜中,液晶自适应光学系统有重要的应用。我国长春光机所在这个领域已开展很好的研究,中文版的《液晶物理学》所提供的严密的数学理论对这领域的研究者也有重要的意义。

40 年来,孙政民教授与笔者都是伴随《液晶物理学》带给我们的知识,至今仍然工作在液晶显示领域的科研技术人员。多年来,我们一直在关注世界与中国液晶显示的产业化进程。液晶显示的概念是美国人 G. H. Heilmeir 提出的;发明真正可用于显示的扭曲 90° 场效应向列型液晶显示模式的是德国科学家 W. Helfrich 与瑞士科学家 M. Schadt,他们是液晶显示技术原理的奠基者;将液晶显示的无源简单多路驱动向有源矩阵薄膜晶体管 (TFT) 驱动演化的是西屋电气公司的 T. P. Brody;因此,继 P. G. de Gennes 获 1991 年诺贝尔物理学奖后,被誉为"工程诺贝尔奖"的美国工程科学院最高奖德雷珀奖 2012 年 2 月授予液晶显示上述四个发明人,而 Helfrich 还是本人 1987 年在德国做洪堡学者从事液晶生物膜研究时的合作导师。由于在液晶生物膜研究上所做的贡献,Helfrich 在 2012 年被授予著名的国际 Sackler 生物物理奖。同年 12 月 12 日,笔者还被邀请到以色列特拉维夫大学出席该奖项的授奖仪式并做邀请报告。Helfrich 有此殊荣应感谢 P. G. de Gennes 的宣传与推介。在 de Gennes 获诺贝尔物理学奖时所作的演讲《软物质》,特别是根据这个演讲写成的科普书《"固、特、异"的软物质》(中国台湾翻译版)、《软物质与硬科学》(中国大陆翻译版) 中他称 Helfrich 是"我们当代的伟大科学家"。从我个人来说,我也借政民兄的译作序言向 de Gennes 教授表示深深的谢意 (尽管他已去世)。我与 P. G. de Gennes 教授虽未谋面,但他是我 2003 年被推选第三世界科学院院士的评议人,据推荐人告诉我,P. G. de Gennes 评议中对我关于螺旋生物膜模型有不同的看法 (这是与他及 T. Lubensky 的铁电模型不同的纯弹性模型),但对我的其他工作还是很赞赏,并表示无保留地同意我当选院士。非常有意思的是,十年后,2013 年在英国牛顿数学科学研究所举行长达半年的《液晶数学》Program 上,T. Lubensky 出席我关于生物膜的报告后又非常有兴趣与我讨论螺旋生物膜问题,他提出,如果没有膜边界电荷排斥,圆柱膜为何要裂开成螺旋膜?我回答他,液晶弹性自由能的手征项 (数学家所谓的陈-Simos 项) 积分可化为测度绕率面积分与负的线张力边界积分,正是后者促进了圆柱膜要裂开成螺旋膜。为此,他还特地借我与合作者在新加坡世界科技出版社出版的有关液晶生物膜几何理论的书研究一番。T. Lubensky 是这次 Program 的讲座特邀教授,能与这样的大师华山论剑是笔者参加这次 Program 的最大

收获。Program 所涉及的领域正是 J. Prost 在本书中文版序言中所指出的“这并不是说这些年来液晶世界缺少漂亮和重要的发现。向列型弹性体、弯曲核心系统、溶致柱状系统、液晶中的胶体悬浮、病毒组成的相、活性液晶等让我们分享了兴奋和新颖”。特别值得一提的是，在 Program 举行的液晶缺陷动力学 Workshop 上，我们还见到另一位液晶理论的大师，80 多岁高龄的 M. Kleman 教授，孙政民先生在 1982 年—1984 年期间作为访问学者曾在巴黎南大学固体物理实验室师从他研究高分子向列型液晶动力学性质和缺陷。

最后，在介绍政民这个堪当历史贡献的译作之余，笔者要特别感谢他在笔者于 20 世纪 80 年代中期刚从西德回国找工作遇到困难时的侠义相助。当时本人正打算申请去中国科学院理论物理研究所工作，但是一些做粒子物理的研究员对于一个从事液晶物理这种“雕虫小技”的人竟然胆敢申请理论物理所的位置是很犹豫的，因此，我只有向同道的孙政民教授求援。在他的推荐下，南京大学的冯端院士与闵乃本院士都欢迎笔者去南京大学与孙政民组成理论与实验相结合的液晶研究室，这个后路当时给我等待理论物理所做决定的半年中带来非常的温馨。

欧阳钟灿

2014 年 10 月　于北京

译 者 前 言

液晶是介乎于晶体和液体之间的一种新的物质状态，它是奥地利植物学家 F. Reinitzer 于 1888 年发现的，后由德国物理学家 O. Lehmann 命名的。在很长的一段时间内，由于缺乏应用，人们对液晶知之甚微，只有少数科学家对它进行研究。1968 年，美国 RCA 公司的 G. H. Heilmeir 发现了液晶的动态散射，利用这个现象可以制作液晶显示器件，自那以后，对液晶的研究才蓬勃开展起来。四十多年来，液晶广泛应用于许多技术领域，特别是在显示应用中获得了巨大成功。进入 21 世纪以来，由液晶显示技术和半导体技术相结合而成的薄膜晶体管液晶显示器 (TFT–LCD) 在过去的十多年里有了突飞猛进的发展，不仅很快取代了已存在一百多年的阴极射线管，而且创造了一大批前所未有的新产品，如智能手机、平板电脑、笔记本电脑、GPS、大屏幕高清晰彩色电视等，成为当今电子信息领域中三大核心产业之一。与此同时，液晶的基础理论也大大向前发展了。今天，液晶作为物理学、化学、光学、电子学、生物学、材料科学等多学科交叉的一门边缘学科正在成为一个十分活跃的研究领域，在当代科学技术的发展中日益发挥出重要作用。

本书译自 P. G. de Gennes 和 J. Prost 合著的《液晶物理学 (第二版)》(The Physics of Liquid Crystals, Second Edition, 1993 年)。P. G. de Gennes 教授是法国著名的物理学家，国际凝聚态物理的知名学者。在 20 世纪 60 年代末到 70 年代中期，de Gennes 教授在法国巴黎南大学 (Orsay) 固体物理实验室从事液晶的研究工作，他和他的同事们将固体物理的理论应用到液晶的研究上，在一系列问题上取得了重大进展，为奠定液晶的现代理论基础做出了卓越贡献。除此之外，de Gennes 教授在金属超导和高分子领域的研究也都有很高的造诣。鉴于此，de Gennes 教授在 1991 年独自荣获诺贝尔物理学奖。

1974 年，de Gennes 教授总结了当时液晶研究的进展，出版了《液晶物理学》一书。该书高屋建瓴，内容广泛，理论推导严格、简洁，物理思想

深刻、清楚,并且整理了许多实验结果。一出版,立即受到国际液晶界的高度推崇和欢迎,被誉之为液晶界的"圣经",成为液晶研究领域内的一部权威性的经典著作。

由于20世纪70和80年代液晶研究的快速发展,许多新结构、新问题、新现象层出不穷,《液晶物理学》需要拓展,以适应新形势。为此,de Gennes教授和J. Prost教授合作,撰写了《液晶物理学》第二版,并于1993年出版。J. Prost教授是法国科学院院士,法国著名的物理学家,在液晶和软物质性质的研究方面都有很高的造诣。这两位大师级的学者携手合作,交相辉映,使《液晶物理学》这部巨著上升到一个更高的水平。

与第一版相比,第二版做了重大的增补和修改:

第1章做了相当多的补充和修改;

第2章做了部分的补充和修改;

第6章增加了一节——蓝相;

第7章——近晶相扩展为第二版中的第7、8、9、10章(全面和系统地总结了近晶相和柱状相的理论,包括近晶相和柱状相的结构、织构、缺陷、静力学、宏观性质、流动性质、动力学性质和相变等)。

第二版中所增加和修改的内容占全书篇幅的一半以上。由于第二版主要是由Prost教授增补和修改,而Prost教授理论功底深厚,所以本书中增加了大量的数学推演,这也使得本书在理论上更加严谨。

1982年—1984年期间译者作为访问学者曾在巴黎南大学固体物理实验室师从法国著名的物理学家M.Kleman教授研究高分子液晶动力学性质和缺陷。在巴黎期间,译者曾有幸聆听de Gennes教授精彩的演讲,他那渊博的知识和幽默风趣的讲演让全场听众无不为之倾倒。在离开巴黎返国前,经Kleman教授介绍,译者有幸在法兰西学院受到de Gennes教授的接见,并进行了令人难忘的谈话。译者回国后在南京大学固体微结构物理实验室冯端院士和闵乃本院士的领导下建立了液晶物理实验室,开展了相关的基础研究。在20世纪80年代中期,译者和清华大学王新久教授共同翻译了《液晶物理学》,并于1990年由上海翻译出版公司出版。de Gennes教授得知后非常高兴,亲自为译著写了序言(见第一版(中文版)序言)。《液晶物理学》中文版自出版后一直受到国内专业读者的普遍欢迎,并且通过对中文版的出版提供了赞助支持的时任深圳天马微电子股份有限公司总经理汪斌先生扩散到中国香港、中国台湾和新加坡等地。

1993年当《液晶物理学》第二版出版后,译者已经加盟深圳天马微电子股份有限公司,虽然有不少同仁劝说我翻译第二版,但由于工作繁

忙，无暇顾及。这一晃就过去了将近二十年。2012 年 6 月北京高等教育出版社王超先生找到我，告知将出版 de Gennes 专辑，并希望我完成第二版的翻译。尽管我离开学术界已有二十多年，但一种历史责任感驱使我不应放弃，经过两年多的努力，终于完成了这部名著的翻译工作。为了确保全书翻译风格的一致性，这次翻译不只是着眼于增补和修改部分，而是将全书重新翻译，并且由本人独自完成。

Prost 教授一直高度关注着本书的进展，在整个翻译过程中，他不但花费了大量的时间和精力仔细地和不厌其烦地回答了我在翻译过程中所提出的各种问题 (包括四十年前由 de Gennes 教授所撰写的内容)，并且热情地为本书写来了序言。Prost 教授作为大师级的学者能如此谦逊、耐心、诲人不倦让我深受感动。

中国科学院欧阳钟灿院士是译者的老朋友，他对本书的出版一直非常重视和关心，并亲自为本书写了充满感情色彩的序言，并在序言中对本书的出版意义和译者的工作给予了高度肯定。

不过 Prost 院士和欧阳钟灿院士对本人的赞誉和高度评价使译者深感汗颜。

书中的化学名词基本上由清华大学唐洪教授帮助翻译；河北工业大学张志东教授在一些专业名词的翻译上提供了帮助。

在本书出版之际，译者特向 Prost 院士、欧阳钟灿院士、唐洪教授和张志东教授表示衷心的感谢和敬意。

唯一遗憾的是，我这项工作做得太晚了，de Gennes 教授已于 2007 年永远地离开了我们，我至今还能回想起他的音容笑貌，但愿本书的出版能成为对他的最好怀念。

液晶这种自然界很稀有的物质状态，如今经过几代人的不懈努力已通过液晶显示为人类的社会和生活带来了巨大的利益和变化，这在二三十年前无论如何是想象不到的。特别令人感到高兴的是，我国液晶显示产业在过去的十年有了长足的进步，并且正在展现更加美好的发展前景。我们为能亲身参与和见证这个伟大的变化并为之做出自己的贡献而感到幸福和自豪!

液晶除了在显示领域获得应用以外，正在其他方面不断涌现新的应用。希望本书的出版能对读者有所裨益。当然，由于译者多年来未从事基础研究，水平有限，书中难免有缺点、不足乃至错误，敬请读者批评指正。

孙政民

2014 年 10 月　于深圳

第二版 (英文版) 前言

大约二十年前本书出版了第一版。从那以后, 我们的液晶知识有了相当大的拓展: 胆甾相的 "蓝相" 已经基本上搞清楚了; 柱状系统建立起来了; 各种类型的向列型聚合物已经出现; 对大量共聚物所得到的微观相已经进行了分类。

第一版是对一个快速发展的领域做了一个仓促的介绍。一些朋友使我们确信将第一版转变成对一个成熟领域做更详细的评述是值得的。将草图变成一幅完整图画的过程是漫长和艰苦的: 这项任务是由我们中的一位——Jacques Prost——精力充沛地承担了, 而原来的设计者只给予了很少的帮助。

最后的图画在内容上要丰富多了, 不过仍然关注几个中心章节——特别强调近晶相和柱状相。一方面, 原来论述近晶相的单独一章分成了四章——保留了类似于我们以前在向列相中的一种风格; 另一方面, 在这幅图画中还有很多小角落我们没有发出更多新的光芒: 表面现象、不稳定性、向列相中的电场效应、化学发明、应用 …… 还有一个美丽的图画没有真正显现出来: 这就是缺陷的现代分类, 它对像双轴向列相这样的系统有很多预测。

省略这些部分的基本理由是: (a) 需要将本书保持在一个 "人性化" 的分量, (b) 最近出版的许多书籍都适时强调了这些特征。

正如大多数大型经典著作一样, 本书实际上是一个集体的工作, 其中可以清晰地感受到著名 "学院派" 的影响, 一些部分可能证明是要由一些未来的 Veronese† 来完成。我们特别亲切地感谢 Bordeaux 液晶组 (Centre de Recherches Paul Pascal) 和 Ecole de Physique et Chimie(Paris) 理论组的参加; 感谢 T. Lubensky, 他的教诲和建议对于我们俩来说都是必不可少的; 感谢 J. Toner, 他说服我们俩中的一个 (J. P.) 开始这项工程 (中心的争论

† 译者注: Veronese 是意大利文艺复兴时期一位具有非凡天才的画家, 用在这里是说, 需要一些天才的物理学家来做这些工作。

是: “当完成这项工程时, 你将感到无比快乐。”); 感谢许多访问学者和朋友——V. Amarias, J. P. Carton, E. Dubois Violette, C. Garland, S. Lagerwall, L. Limat, S. Ramaswamy——他们既参加了令人鼓舞的讨论又进行了痛苦的校对。

最后, 但不是至少, 我们感谢后来的 G. Berner, M. Bertrand 和 G. Friedelance, 他们准备了原稿。感谢我们那些令人怀旧的伙伴、孩子和朋友, 他们忍受了这个冗长的孕育过程。

J. Prost
P. G. de Gennes

巴黎
1993 年 6 月

第一版 (英文版) 前言

我喜爱液晶, 因为它们是美丽的, 又是神秘的。我希望本书的一些读者也会感受到同样的吸引力, 帮助揭开它的奥秘, 并且提出新的问题。

我们知道液晶存在了有相当长的时间——八十年了, 然而许多在三十年前就应当做过的实验只是现在才正在做, 只在十年前才意识到热像和电光显示潜在应用的重要性 (主要通过 Fergason 和 Heilmeir 的工作) 。但是, 在较早的时代缺少明显的应用这本身并不能解释某些研究工作的滞后, 更基本的原因是在于液晶研究的复杂性, 因为这包括几个不同的学科: 化学、光学和力学, 以及更特殊的工具, 例如核磁共振。同时, 为了洞察复杂的分子排列, 还需要具备一定的三维空间想象力。像我这样的半个理论物理学家, 在上述任何技术领域都缺乏很好的训练。因此, 本书很不全面, 某些内容 (特别是化学方面) 的篇幅已减少到一个最基本的部分。另一方面, 理论工作者能够并且也应该系统介绍的就是与其他领域进行比较。在本书中, 与磁学系统进行类比常常是有用的, 并且将会被提到。将所谓的近晶相与超流氦 II 和超导现象进行比较也很有教益。然而, 这意味着要对低温物理有一定的熟悉, 而我并不想将此作为必备知识。因此, 在涉及超流的地方篇幅很短。

像所有理论物理学家的做法一样, 我习惯于进行精确的计算, 但是在本书中, 在可能的时候我设法插进一些定性的讨论而不仅用方程式来说明问题。不过, 有两部分仍然特别冗长而且令人不愉快: 这是第 3 章和第 5 章, 这两章关注向列相的流体静力学和流体动力学。Johns Hopkins 大学经典力学小组和 Harvard 大学理论物理小组对这些内容存在着一些争议, 两个小组各自用差别很大的语言来讨论问题, 不过 (幸运的是) , 他们的主要结果却是相同的。为了设法证明这一点, 我进行了冗长和枯燥的分析。不过, 除了这个特殊论题外, 其他理论推断常常被压缩并且被一两篇有用的参考文献所取代。

我必须强调, 本书所援引的参考文献 (实验数据和理论工作) 并不是

一个完整的清单, 也没有依照发表时间的先后顺序来选取。例如, 我没有提到 Lehmann 和 Schenk 的著作, 因为一般读者可以通过阅读后来 Friedel 和 Saupe 所做的综述从前两位著者的主要观察中得到更加清晰的表述†。类似地, 我也略去了许多在分子水平上讨论向列相序的理论文章, 它们虽有意义, 但仍然很不确定。

即使关于选题, 本书做的也不完全, 特别是没有讨论溶致材料。我相信我们仍然需要若干年时间才能更好地理解它们。同样地, 本书也没有提及"奇异"的近晶相 D、E、F、G ……, 以及某些胆甾醇呈现的"蓝相", 这些相都极其有意义, 只是我们对它们掌握得太少 (至少我是这么看的) 以至于在本书中无法进行讨论。我的目的在于阐明而不是堆砌。本书的内容在过去三年内曾讲授过多次, 我知道现在这个版本离达到这个目的仍有很大的差距, 但是我希望, 尽管本书存在着明显的缺陷, 它仍会帮助液晶工作者找到普适的共同语言。

在撰写本书的过程中我的同事和朋友对我的帮助是巨大的。首先要提到的是 G. Durand 和 M. Verssié, 他们在 1968 年秋在 Orsay 就勇敢地开始了液晶的实验研究。现在, 由于他们的努力以及另外团队的参加, 我们建立了一个活跃的研究集体, 在很大程度上, 根据我们之间不断地讨论, 本书代表这个集体的共同观点。本书的错误应归咎于我个人, 但是本书的精神却属于他们。我也要提到 Orsay 单位以外的朋友们: J. Billard 让我第一次见识到液晶, 最近他还传授我中间相的一些基本特征; R. B. Meyer 一直和我保持通信联系, 我希望劝说他为本书撰写部分章节, 可惜未能如愿; 自去年以来相继来访问的一些学者, 如 O. Litster, P. Pershan, 特别是 P. Martin, 他们的建议和正面的评论给我持续的帮助; F. C. Frank, 以及 J. Friedel, M. Kleman 曾非常耐心帮助我认识一些难以理解的液晶缺陷的结构; G. Sarma 和 N. Boccara 长期以来一直与我交流思想; S. Alexander, D. Martire 和 J. V. Baron 向我介绍了刚棒模型。还要特别提到的有, J. L. Ericksen, H. Gruler, W. Marshall, A. Rapini 以及 Y. R. Shen, 他们仔细审阅了原稿; G. Williams 编辑了弹性常数表, L. Leger 则整理了摩擦常数表。Marie France Jestin 以惊人的耐心承担了大部分的打印工作, 当作者情绪发生不可预料的变化时, 这是特别痛苦的; M. Crasson 和 R. Seveste 从我模糊的标示以及胡写乱画中成功地完成了制图和照相。

最后, 但并非至少, 我要感谢我的妻子 Anne Marie 的合作, 多少个阳光明媚的周末都牺牲在写作这本书上了。现在, 看看结果, 我并不完全确

† H.Kelker 最近分析了液晶的历史 (Molecular Crystals and Liquid Crystals, 21, 1(1973))。

信它是值得的, 我肯定不敢将这本书奉献给她。

"好吧, 既然我们已经看到彼此对方," 独角兽说, "如果你相信我, 我就相信你, 这是一个交易吗?"

"是的, 如果你喜欢的话," 爱丽丝说。

P. G. de Gennes
Orsay, 1972 年 12 月

第一版 (英文版) 修订本注

在过去两年内, 液晶研究领域中发现了许多新的实验事实, 在本修订本中我已经把它们包括入内。这些进展主要是: 联苯型液晶的发明, 预言并合成了具有铁电性的手性近晶 C 相, 表面向错和脐点的光学观察, 向列相 Poiseuille 流动中横向压强效应的发现。我扼要地总结了这些进展, 并且对以前一些问题的表述作了修正。最近的实验结果使我们对这些问题有了进一步的认识。例如, Kent 大学对 T_{1p} 的测量就相当清楚地阐明了向列相中核弛豫的本质。

最后, 我删去了原版中出现的一些小错误。在所有这些工作中, Marie France Jestin 和 Ghislaine Combe 给予我热情的帮助, 我衷心地感谢他们。

P. G. de Gennes

1975 年 4 月　于巴黎

de Gennes 致第一版 (中文版) 序言

液晶最初是 100 年前由德国学者发现的, 后来法国的 Georges Friedel 建立了结构分类的基本方案, 美国人最先注意到液晶在显示器件中应用的潜在重要性, 今天液晶的应用技术大部分掌握在日本人手中……

本书写于 70 年代初, 那是一个极其令人振奋的时期, 液晶的许多新特征都展现出来。从那以后, 人们又有了许多其他的发现。对近晶型液晶多形性现象的认识已经拓宽和深化; 六方序也已经观察到了; 漂亮的拓扑论述对许久以前 F. C. Frank 首先考虑的结构缺陷进行了分类; ^{3}He 超流相为我们提供了一类新的有序流体, 其中配对的角动量就是指向矢。化学家们进行了很大的努力合成许多向列型聚合物, 这种材料可能有重大的工业应用前景。

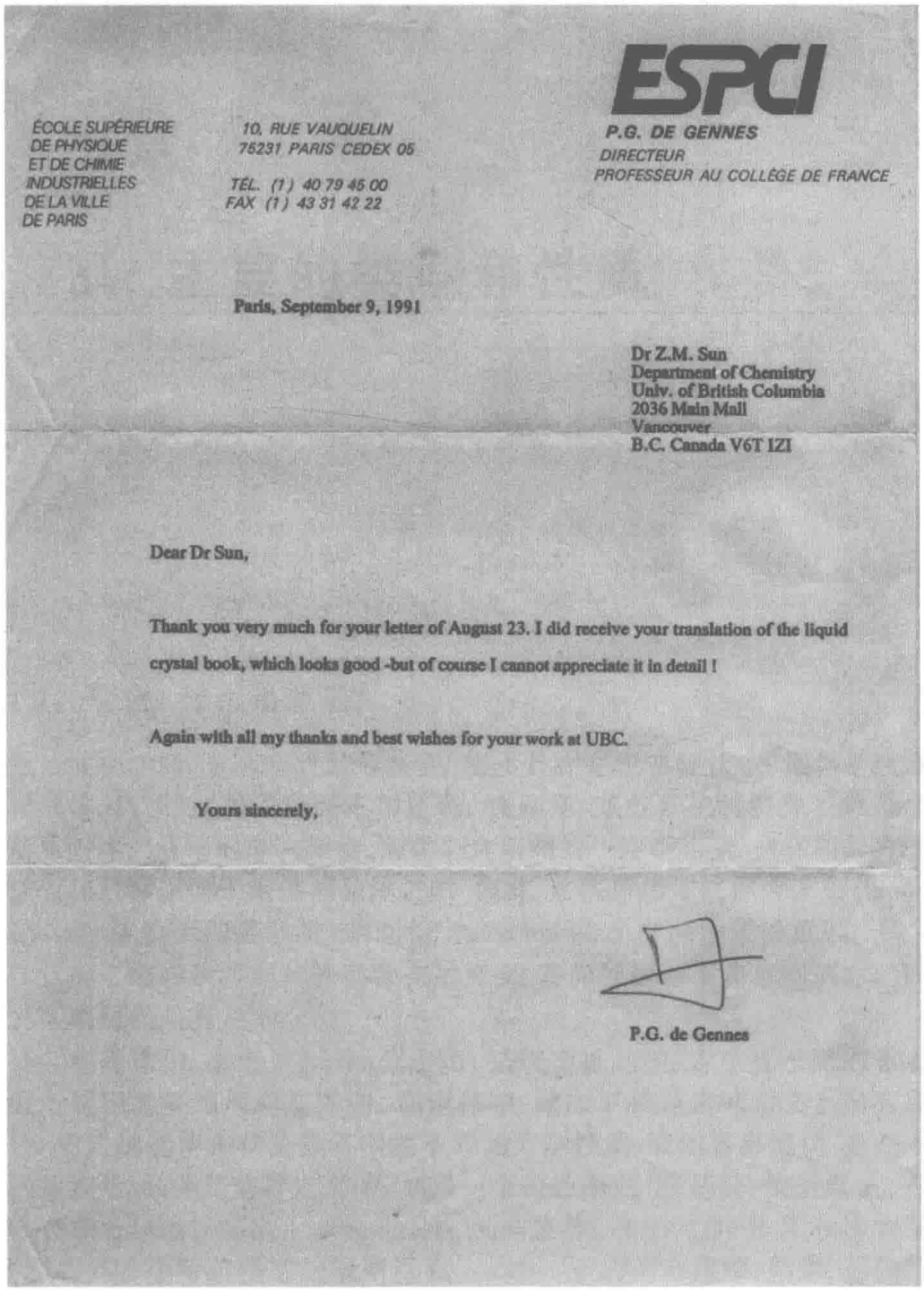
迄今已经出版了一些更加专门的书籍, 其中包括了上述这些新的内容。在法国, Jacques Prost 正在撰写一部非常全面的理论专著。然而我相信本书作为一本液晶的入门书仍然是有用的。

事实上, 本书中的一些概念最近已得到应用。例如, 从我在 1971 年提出的近晶相和超导体之间的相似性出发, T. Lubensky 及其同事提出了一种新的相, 即由手性分子组成的近晶 A* 相, A* 相类似于第二类超导体。在这类超导体中磁场可能以涡旋线的形式出现, 而在 A* 相螺位错的阵列形成了宏观扭曲。这个相仅在三个月前才被美国贝尔实验室的一个小组在实验上所发现!

因此本书对中国学生可能仍然有帮助; 在我写该序言时人们正关注于更加深刻的问题。我们知道, 有创造性的科学技术的发展需要自由和国际合作的气氛, 我们希望这部中译本出版时这些条件都已具备。

P. G. de Gennes

1989 年 5 月　于巴黎



ESPCI

ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE
INDUSTRIELLES
DE LA VILLE
DE PARIS

10, RUE VAUQUELIN
75231 PARIS CEDEX 05

TÉL. (1) 40 79 45 00
FAX (1) 43 31 42 22

P.G. DE GENNES
DIRECTEUR
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

Paris, September 9, 1991

Dr Z.M. Sun
Department of Chemistry
Univ. of British Columbia
2036 Main Mall
Vancouver
B.C. Canada V6T 1Z1

Dear Dr Sun,

Thank you very much for your letter of August 23. I did receive your translation of the liquid crystal book, which looks good -but of course I cannot appreciate it in detail !

Again with all my thanks and best wishes for your work at UBC.

Yours sincerely,

P.G. de Gennes

P. G. de Gennes 1991 年给译者信件的扫描件

目　　录

J. Prost 致第二版 (中文版) 序言

序言—— 从《三个火枪手》到《二十年后》

译者前言

第二版 (英文版) 前言

第一版 (英文版) 前言

第一版 (英文版) 修订本注

de Gennes 致第一版 (中文版) 序言

第一章　液晶: 主要的类型和性质 · · ·

1.3.3 胆甾相 · · ·

2.4 混合物 · · ·

4.2 向错线 · · ·

5.4 分子运动 · · ·

第七章 近晶相和柱状相的宏观行为 · · ·

8.2.3 流动排列 · · ·

10.1.9 扭曲晶界相 · · ·

第一章

液晶: 主要的类型和性质 [1]

"世界给予了我什么, 除了这草的运动"

圣-琼 · 佩斯

1.1 引言: 什么是液晶?

在中学时, 老师一直教导我们, 物质只存在于三种状态: 固体、液体和气体. 然而, 这种说法并不很正确. 特别是, 某些有机材料并不只是呈现从固体到液体的单一相变, 而是包含新相的一连串相变, 这些相的力学性质和对称性介于液体和晶体之间. 因此, 这些新相常被称为液晶 (liquid crystal), 更恰当的名字叫 "中间相" (mesomorphic: 中间形式的意思).

为了理解这些新的物质状态的意义, 首先回顾一下晶体和液体之间的区别可能是有益的.

在晶体中, 基元 (分子或分子团) 是规则排列的, 各个分子团的重心位于规则的三维周期点阵中. 在液体中, 重心不具备这种意义上的有序性. 物质的这两种状态具有明显不同的力学性质; 液体容易流动. 更基本的差别是, 晶体是这样定义的: 如果一个初始图案 (或基底) 位于点 $\boldsymbol{x}_0$, 那么在点 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_0 + n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$ (n_i =整数, $i \in \{1,2,3\}$ 并且 $\{\boldsymbol{a}_i\}$ 为基矢) 找到一个等价图案的概率当 $|\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_0| \to \infty$ 时为有限值. 结果, 晶体的 X 射线衍射花样呈现表征点阵的尖锐的 Bragg 反射. 换言之

$$\lim_{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|\to\infty} \langle \rho(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{x}')\rangle = F(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}') \tag{1.1}$$

其中 $\langle\rho(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{x}')$ 是密度-密度相关函数, $F(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ 是基矢 $\boldsymbol{a}_i$ 的周期函数.

一个各向同性液体可以用类似的方式来定义. 我们可以说, 如果能让一个分子或某种图案位于一个给定的点 $\boldsymbol{x}_0$, 那么除非通过平均粒子密度 $\overline{\rho}$, 我们没有办法表达在远离 $\boldsymbol{x}_0$ 的点 $\boldsymbol{x}$ 找到一个类似的分子或图案的概率. 换言之

[2]
$$\lim_{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|\to\infty}\langle\rho(\boldsymbol{x})\rho(\boldsymbol{x}')\rangle \simeq \overline{\rho}^2. \tag{1.2}$$

重要的特点是存在一个 (各向同性) 长度尺度 ξ, 在这个长度上相关性消失. 液体的 X 射线衍射花样显示了漫射峰, 其典型宽度为 ξ^{-1}.

现在我们来定义液晶. 在液晶中至少在空间一个方向上存在液体序并且具有一定程度的各向异性 (关于 "一定程度的各向异性" 一个更好的定义就是: 密度-密度相关函数并不唯一地取决模量 $|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|$ 而是也取决于 $\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'$ 相对于宏观上确定轴的取向.)

记住这个定义, 我们看到可以有两种不同的方式来得到中间相:

1. 不施加位置序, 或者施加一维、二维而不是三维位置序, 所有这些在自然界都存在.

• 第一种情形明显对应液体, 但是如果相关函数是各向异性, 那么它就不是各向同性液体, 它是向列相 (至少有两个长度尺度 $\xi_\parallel$ 和 $\xi_\perp$, 在这个长度内相干性衰减. $\parallel$ (或者 $\perp$) 代表平行 (或者垂直) 一个宏观上确定的方向.)

• 第二种情形描述了在三维中的一维序: 这个系统可以看做是一套二维液体层以确定的间距相互堆垛; 相应的相称为近晶相.

• 第三种情形相应于在三维中一个二维的有序系统, 它们可以被描述为液体管的二维排列, 因此称为柱状相.

2. 引入不同于分子重心定域的自由度. 对非球形分子而言, 最自然的选择是该分子的取向. 取向的转变可以在晶体、液晶或者在各向同性液体中出现. 在前两种情形, 取向自由度的冻结并不恰好产生新相. 另一方面, 在各向同性液体中, 冻结出取向自由度的确产生了各向异性: 某些有机液体显示了一个低温相, 其中分子沿一个方向择优排列. 沿择优方向的相关性并不等价于与之垂直平面上的相关性. 这个相满足我们向列

相的定义: 取向的冻结是得到向列相最显而易见的方式.

向列相、近晶相和柱状相只是液晶的已知形式. 我们也有 "胶体晶体", 它们有时也能几乎像水一样流动, 但是它们不是液晶: 它们是真正的晶体, 具有长程三维序, 并有异乎寻常小的屈服应力. [3]

可以观察到的液晶类型主要取决于所组成的分子或分子团 (我们将要称其为 "构造单元") 的结构. 向列相和近晶相通常都是由长形分子组成, 而一些其他的向列相和大部分柱状相都是由盘状分子所组成.

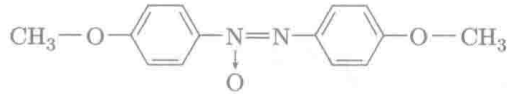
根据 "构造单元" 的性质以及外界参数 (温度、溶剂等) 的不同, 我们能够观察到液晶中的各种现象和相变. 所以, 在这一章里将首先讨论什么样的构造单元可以形成上述几种液晶相, 然后再讨论向列相、近晶相和柱状相的广泛分类.

1.2 构造单元

如以上所解释的, 为了形成液晶我们必须利用各向异性的物体, 长形的或是盘状的. 现在我们知道有几种方法可以得到液晶: 小分子; 天然存在或人工合成的长螺旋棒状分子; 聚合物; 或者更复杂的单元——分子和离子的复合结构.

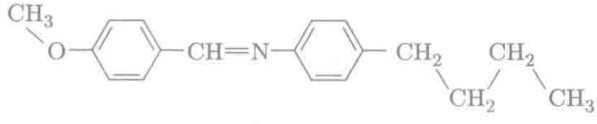
1.2.1 棒状有机小分子

经典例子是: 4-氧化偶氮茴香醚 (PAA), 它的化学分子式为



从一个 (粗糙的) 空间观点来看, 它相当于长约 20 Å、宽约 5 Å 的刚性棒 (分子中的两个苯环基本上是共面的).

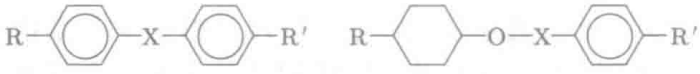
另一个历史例子是 4-甲氧基苄叉-4′-正丁基苯胺 (MBBA), 其分子化学式为



PAA 和 MBBA 都是向列型物质 (nematogen), 这个词的意思表示它们呈现向列型的中间相, 我们将在第 1.3.1 节中进行讨论. 然而, PAA 只在高温才呈现向列相 (在大气压下, 在 116°C—135°C 之间); 而 MBBA 的向列相温度范围为 20°C—47°C, 这样就使得实验要容易进行得多. 然而 MBBA 缺 [4]

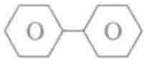
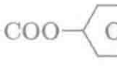
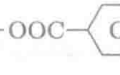
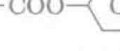
少化学稳定性. 现今用于许多目的, 人们更倾向用氰基联苯类和双环己基氰类 (还有许多其他的!) 衍生物.

具有如下一般类型结构的一大类有机分子是向列型物质或近晶型物质



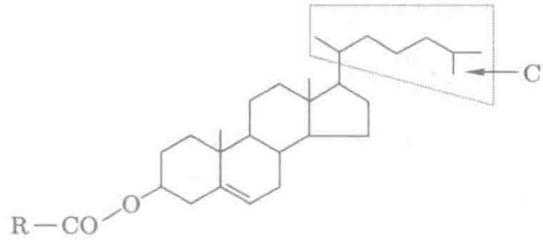
(即, 两个对位取代芳香环由大量功能团所连接以保持分子长轴, 或一个对位取代芳香环和一个对位取代环己烷由同样类型的功能团所连接, R 和 R′ 可以是极性或非极性. 在这个图式内的主要类型如表 1.1 所示.

表 1.1

R	X	R′
$C_nH_{2n+1}-$	 (联苯)	R
$C_nH_{2n+1}O-$	$-CH=N-$	$-C\equiv N$
$C_nH_{2n+1}COO-$	$-COO-$	$-Cl$
$C_nH_{2n+1}O\ COO-$		$-Br$ $-F$
	$-COO-$  $-COO$	$-NO_2$
	$-CH=CX-$	
	$-C\equiv C-$	
	$-OOC-$  $-COO-$	
	$-COO-$  $-OOC-$	

在参考资料 1—3 中评述了描述分子性质对相图和相关问题影响的经验规则. 长脂肪链和双亲性相互作用有利于形成近晶相 (即, 脂肪族和极化部分有分离的倾向).

产生液晶相的另一类材料是胆甾醇酯, 其一般分子式为



(我们采用简化惯例, 图中没有具体标出氢原子.) 请注意, 图中的环并不是芳香环, 而且结构也不是平面的. 然而, 环系统是刚性的, 而饱和链 C 和原子团 R (当它不太短时) 就像两个相当柔顺的尾链附在这个刚性部分上, 因此这一点与前一种分子结构在立体构型上有某种类似之处†.

最后, 我们看到, 在所有这里讨论的纯系统中 (例如, PAA 和胆甾醇、脂等), 产生相变最简单的方法就是改变温度. 因此, 这样的系统通常叫做热致的 (thermotropic). [6]

1.2.2 盘状有机小分子

最简单的例子就是六方取代苯酯 (表 1.2). 这类分子产生了第一个由小实体组成的热致柱状相 [4]. 更一般的构造单元包括不同对称性的平面刚性核心‡ (注意 D_{2h} 和 D_{4h} 两个核心确实呈现了柱状相), 一系列 (典型是六个) 脂肪链以适当的键合和核心相连. 我们在表 1.2 给出这样分子的例子. 三苯基已经给出了第一个热致盘状向列相 [6].

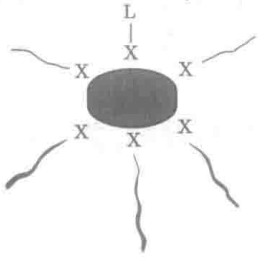
脂肪链长度的重要性表明要让柱状相稳定就需要某些类型的双亲性相互作用: 核心和链倾向于分离, 而链在柱之间提供润滑.

† 胆甾醇本身有氢原子取代了 R–CO–, 所以不产生中间相, 这或许是因为在不同分子间氢氧根产生了强烈的氢键.

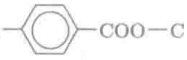
‡ 实际上, 核心用不着是真正的平面[5].

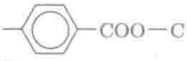
[7]

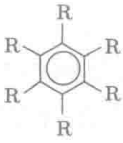
表 1.2



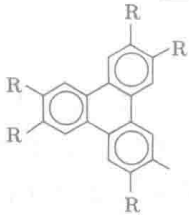
醚 L—O—C
脂 L—COO—C

苯甲酸脂 L—  —COO—C

L—O—  —COO—C

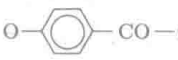


R = a — C_nH_{2n+1}COO —

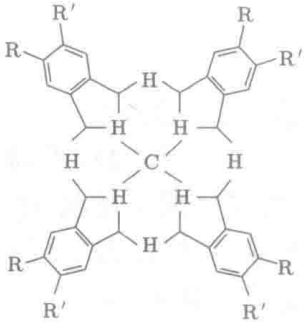


a R = n — C_nH_{2n+1}O —

b R = a — C_nH_{2n+1}COO —

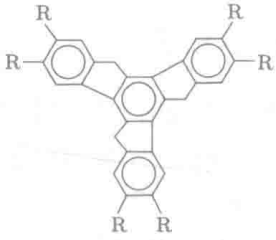
c R = a — C_nH_{2n+1}—  — COO —

d R = a — C_nH_{2n+1} O— — CO — O —



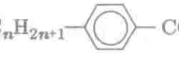
a R = R′ = $C_{12}H_{25}OCH_2$—

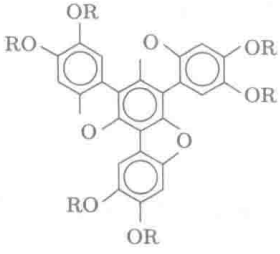
b R = COO, R′ = H



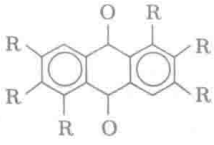
a R = n — C_nH_{2n+1}O

b R = n — C_nH_{2n+1}COO —

c R = n — C_nH_{2n+1}—  — COO —



R = n — $C_{13}H_{27}$CO —



R = n — C_nH_{2n+1} COO —

1.2.3 长螺旋棒

把某些合成多肽和其他的刚性聚合物溶解在适当的溶剂中时, 会形成一种棒状构象, 典型的棒长约 300 Å, 宽约为 20 Å[7]. 在浓溶液中, 这些系统呈现中间相 [8]. 在脱氧核糖核酸 (DNA) 和某些病毒中也发现相似的相 [8]; 标准的例子就是烟草花叶病毒 (TMV), 它长为 3000 Å, 宽约 200 Å. 从物理实验的观点来看, 这样的病毒有一个明显的优点, 即从一种病毒上取来的所有棒状物的大小都完全一致.

最后, 在更大的尺度上, 飘浮在水中的玻璃纤维和塑料纤维 (直径约 10 μm, 长约 100 μm 或以上) 所构成的模型系统可能更有意义. 然而, (1) 这些胶体必须抵抗絮凝而稳定; (2) 在这样的尺度下, 热激发忽略不计, 平衡必须由其他形式的噪声 (如声处理) 来强行维持.

请注意, 对于本节列举的所有系统, 它们的相变更容易通过改变棒的浓度而不是改变温度来产生, 因此, 这类系统通常称为溶致的 (lyotropic).

1.2.4 聚合物 [8]

在前一节我们提到刚性聚合物在适当的溶剂中能形成中间相 (因为它们表现为刚性棒). 如果我们在大分子中插入柔性部分就能得到更丰富的形态. 两种类型是令人感兴趣的.

1. 主链聚合物

由柔性间隔链连接刚性中间相部分所组成 (图 1.1).

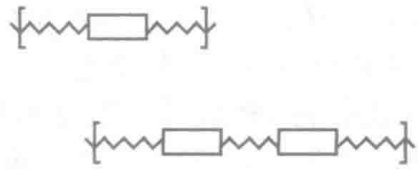


图 1.1

既然我们能改变柔性间隔链及其长度从而改变中间相组团的性质, 那么就有各种各样的可能性; 我们也可利用具有不同中间相组团及柔性间隔链的共聚物, 规则或散乱放置, 改变聚合度等.

2. 侧链聚合物

在相当经典的聚合物, 例如聚硅氧烷, 中间相组团由柔性间隔链 (典型地是烷基链; 图 1.2) 连接. 这里又一次, 我们可以合成各种各样的系统:

可以改变侧链、间隔链、中间相组团、聚合度、利用几种组团 (规则或不规则间隔) 等.

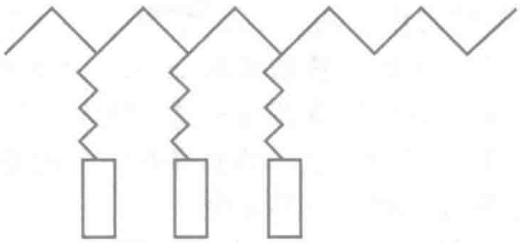


图 1.2

对于 1 和 2 两类情形, 得到了热致液晶. 这些系统非常稳定, 具有很大的液晶温度范围 (有时有几百度); 并且容易产生玻璃态 (大部分分子可能陷入一个各向异性的基质中, 因此易于处理). 在参考资料 [9] 中可以找到一个很好的对聚合物的概述.

[9]

1.2.5 复合结构

这种结构的典型例子可在肥皂-水系统中找到. 这里我们有一个脂肪阴离子 CH_3-$(CH_2)_{n-2}$-CO_2^- (n 在 12 到 20 的范围内) 加上一个正离子 (Na^+, K^+, NH_4^+, 或其他). 酸的极性头 (即, -CO_2^- 基团) 倾向于和水分子紧密接触; 而非极性的脂肪链则避免与水接触. 这样两个相反的要求定义了 "双亲性". 在溶液中, 一个单个分子不可能满足上述两个条件, 但是一簇分子则可以, 如图 1.3(a) 所示. 双亲性链导致相似结构的其他例子是 '嵌段共聚物', 如图 1.3(b) 所示 [11]. 由此而产生的物体 (例如棒状物或薄片) 可以成为一个更大的中间相结构的构造单元 [10]. 对石油的二次开采有重要意义的四组分混合物 (例如, 十二烷基硫酸钠 (SDS)、癸醇、己烷和水的混合物), 也具有产生液晶的复合结构. 同样的构造单元能产生向列相、近晶相, 还有柱状相 [12]. 这对较简单的分子来说是一个重要的优点, 它通常一方面能产生近晶相 (和向列相), 另一方面给出柱状相 (和向列相), 但是除了热致肥皂以外, 不会两者都发生 [13].

[10]

1.2.6 小结

小结——我们已经发现了四种构造单元:

(1) 有机小分子, 棒状或盘状, 对于它们来说, 双亲性特征可能是也可能不是关键性因素 (至少在获得向列相时). 它们通常被指明是热致液晶.

(2) 液体中的棒状物. 这里温度 (T) 的影响难于控制 (温度的升高常

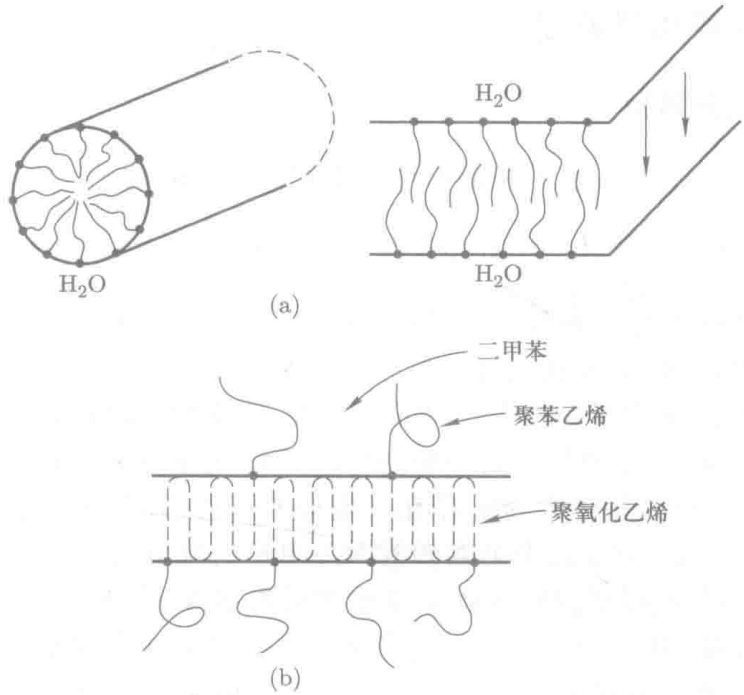


图 1.3 由双亲性材料组成的几个典型的构造单元. (a) 脂肪酸-水系统的棒和薄片 (脂肪酸的极性头由箭头表示); (b) 共聚物的片状结构: 每条链都具有一个可溶性部分 (这里是聚苯乙烯, 溶剂是二甲苯) 和一个不可溶部分 (这里是聚氧乙烯).

常会毁坏单个棒状物). 我们能够调节以产生相变的自然的参数是棒状物的浓度. 这样的系统称作溶致液晶.

(3) 主链和侧链聚合物, 它们是热致液晶. 除了温度之外, 分子量也可以被考虑作为一个变量.

(4) 双亲性化合物. 这类化合物可以形成复合体, 并且表现出中间相行为. 它们或者溶解在所选择的溶剂中而产生液晶相 (例如, 肥皂溶在水中); 或者本身就呈现液晶相 (对于某些嵌段共聚物和热致肥皂). 因此, 根据以上两种情况, 双亲性化合物可以是溶致液晶, 也可以是热致液晶.

在本书中我们只关注热致材料 (除了对双轴向列相的简短讨论). 记住了各种化学类型, 现在我们就开始描述上述几类构造单元所产生的不寻常的热力学相. 液晶相基本上是按照它们的对称性来分类的 (G. Friedel 于 1922 年首次对液晶相作了明确的分类 [14]). 正如我们已经看到的, 主要有三种类型: 向列相、近晶相和柱状相.

1.3 向列相和胆甾相

1.3.1 单轴向列相

用图来表示 "向列" † 相的有序性如图 1.4(a)(b) 所示. 主要的特点如下:

[11] 1. 分子的重心没有长程序, 结果, 如前所述, 它的 X 射线衍射花样中只有一个漫散射. 除了在长度尺度中各向异性 $\xi_{\parallel} \neq \xi_{\perp}$ 的情况外, 相邻分子重心之间的位置相关性与普通液体相似. 实际上, 向列相确实像普通液体一样流动. 对于典型的向列相, 例如 PAA, 其黏滞率在 0.1 P 数量级‡.

2. 然而, 在分子的方向上存在一定的有序性. 向列相的分子倾向平行于某个公共轴排列, 这个公共轴常常用单位矢量 $\boldsymbol{n}$ (或 "指向矢") 表示. 这种有序性会在所有的宏观张量性质中反映出来: 例如, 在光学上向列相是单轴介质, 其光轴与 $\boldsymbol{n}$ 平行. (沿偏振方向与 $\boldsymbol{n}$ 平行或垂直的光线所测量的折射率之差很大, 对 PAA 而言, 这个差值典型地约为 0.2.) 在所有已知的情形中, 似乎都具有绕 $\boldsymbol{n}$ 轴的完全旋转对称性.

3. 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的方向在空间中是任意的; 实际上, 很小的外力就可以影响它 (例如, 容器壁的引导效应等), 这是一种旋转对称破缺, 它让我们想起 Heisenberg 铁磁体的情形, 在那里所有自旋都倾向平行, 但是系统能量与总磁矩 $\boldsymbol{M}$ 的方向无关.

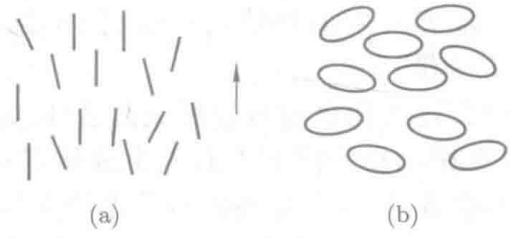


图 1.4 向列相中分子的排列: (a) 由棒状分子组成; (b) 由盘状分子组成.

4. 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 的状态不可区分. 例如, 如果每个分子都有永久偶极矩, 但是向 "上" 的偶极矩与向 "下" 的偶极矩的数目相当, 如图 1.5(a) 所示, 那么系统是非铁电性的.

† 词 "向列" (nematic) 是 G.Friedel 命名的. 它来源于希腊文 "线" 的意思, 意指在这些材料中通常所观察到的某些线状缺陷. 这些缺陷 (向错线) 的物理性质将在第 4 章中讨论.

‡ 为比较起见, 水在室温时的黏滞率大约为 10^{-2} P.

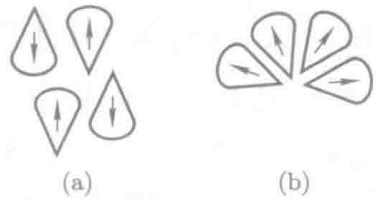


图 1.5 (a) 在向列相单晶中, 如果分子带有偶极矩, (用箭头表示), 那么有多少向 "上" 的偶极矩, 就有多少向 "下" 的偶极矩; (b) 如果偶极子被迫向 "上", 那么分子形状的不对称性将导致结构的自然展曲.

5. 只有左边和右边不可区分的材料, 才可能呈向列相; 或者是每一个组成分子与其镜像对称 (即非手性的), 如果不是这样的话, 则系统必须是左手性材料和右手性材料之比为 (1:1) 的 "外消旋" 混合物 (我们将在第 1.3.3 节中再来讨论这一点). 从结晶学的观点来看, 以上 2、4 和 5 三种性质可以用 Schoenflies 记号的点群 $D_{\infty h}$ (用国际符号来表示的话, 则用 ∞/mm) 来总结. [12]

向列相的这种双重性 (类似液体, 但又具有单轴各向异性) 在*核磁共振* (NMR) 谱里表现得最为奇特. 单轴对称性会使某些谱线分裂 (这在普通各向同性液相中是没有的); 另一方面, 谱线相对比较窄, 这意味着快速的分子运动, 而这正是流动性的自然结果. 这些核磁共振测量的一些应用将在第 2 章和第 5 章中讨论.

1.3.2 不同对称性的向列相

1. 我们能获得由极性分子所组成, 其所有偶极子排列成如图 1.5(b) 所示的单轴液体吗? 这应该是液态铁电性. 不幸的是, 这样的相是不稳定的, 因为每一个分子的头和尾的尺寸一般说来是不同的, 整个结构必然发生形变 [15]. (我们将在第 3 章来分析这些形变.)

2. 我们能获得由沿其长轴具有磁矩的分子所组成的单轴液体并且产生一个液态铁磁体吗? 从形式上来看, 这是可能的 [15]: 分子的 "头" 和 "尾" 现在在化学上是相似的, 并且没有出现力学不稳定性. 这里的困难是物理方面而不是对称性. 相邻磁矩之间的交换耦合要比分子之间的常规相互作用 (空间的, Van der Waals, 等) 弱一些: 因此液态铁磁体应该是很稀少的.

3. 能够预期双轴向列相的构造单元的形状是长条的长方形 (图 1.6).

长期所期待的双轴向列相 $\left(\mathrm{D_{2h}}; \frac{2}{m}m\right)$ 第一次在溶致系统中被观察到了: 当某些细节的条件被满足时, 我们就会得到所要求形状的微胶粒, 并且它们确实构建了一个显著的各向异性流体 [16]. 然而注意, 要记在心中非常重要的一点就是, 我们能够得到以双轴构造单元组成的单轴相, 以及由单轴构造单元组成的双轴相! 双轴向列相也已经在聚合物和低分子量的热致系统中被观察到, 参考第 2 章.

[13]

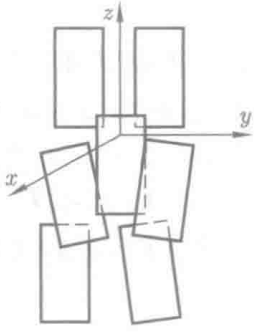


图 1.6 双轴向列相的 Naïve 表示法, 长方形的长边和短边平均分别平行 z 和 y 方向.

4. 奇异向列相. 更高对称性的向列相, 例如像 $\mathrm{D_{6h}}\left(\frac{6}{m}, m\right)$ (六方)、$\mathrm{O_h}(m\ \bar{3}\ m)$ (立方) 以及 $m\ \bar{5}\ m$ (二十面体) 可能似乎有些特别. 已经推测了六方向列相的存在 (在通常的 $\mathrm{D_{\infty h}}$ 和六方柱状相之间) [17]. 在光学上, 六方相是单轴的, 如同常规向列相一样. 在玻璃转变之前的超冷液体中已经观察到二十面体向列相 [18]. 另一个产生二十面体向列相的好的候选者可能是准晶的熔体: 这种新的物质状态是由例如将铝与锰、铁、铬的合金样品进行快速淬火而得到 [19], 其特征是沿着二十面体对称轴存在非公度长度. X 射线衍射花样揭示了 Bragg 斑点的密集分布, 这表明有适当的对称性. 熔化可能首先在失去角键取向序之前产生峰的展宽, 这正好和二十面体向列相的情况一样.

1.3.3 胆甾相

如果将手性分子 (即, 与其镜像不同) 溶解在向列相液体中, 我们发现结构会产生螺旋畸变. 在纯胆甾醇脂中也发现同样的畸变 (胆甾醇脂也是手性材料). 因此, 螺旋相被称为胆甾相 (cholesterics).

[14]

1.3.3.1 螺旋结构

局域上, 胆甾相非常类似向列相, 分子的重心也没有长程序并且分

子取向显示一个由指向矢 $\boldsymbol{n}$ 标记的择优轴. 然而, $\boldsymbol{n}$ 在空间并不是恒定的, 它的择优构象是螺旋状, 如图 1.7 所示. 如果我们将 z 轴称为螺旋轴, 则 $\boldsymbol{n}$ 有如下结构:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \phi) \\ n_y &= \sin(q_0 z + \phi) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \tag{1.3}$$

螺旋轴 (z) 和相位 ϕ 的值都是任意的; 这里我们看到另一类对称破缺. 结构沿 z 轴呈周期变化, 并且 (既然 $\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 是等价的) 其周期 L 等于半个螺矩:

$$L = \frac{\pi}{|q_0|}$$

这里 q_0 是螺旋结构的波矢.

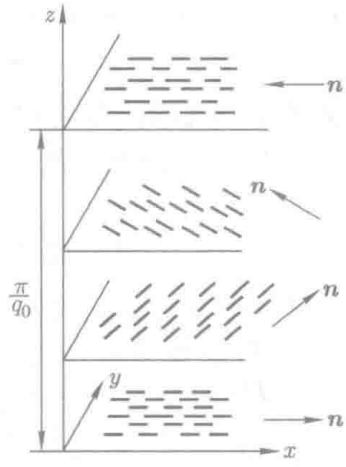


图 1.7 胆甾相的分子排列 (相继的层面是为了画的方便, 但是没有任何特别的物理意义).

L 的典型值约为 3000 Å, 即, 远大于分子的线度. 既然 L 与光波长相当, 那么这种周期结构就可以产生光束的 Bragg 反射. 我们将在第 6 章中讨论这些光学效应. [15]

q_0 的大小和符号都是有意义的. 符号区分右手和左手螺旋; 一个给定的样品在给定的温度时总是产生同样符号的螺旋. 如果我们改变温度 T, q_0 也变化 (图 1.8). 在一些特殊情况下, $q_0(T)$ 甚至可能在某个特殊温度 T^* 时改变符号. 这种情形是很有趣的.

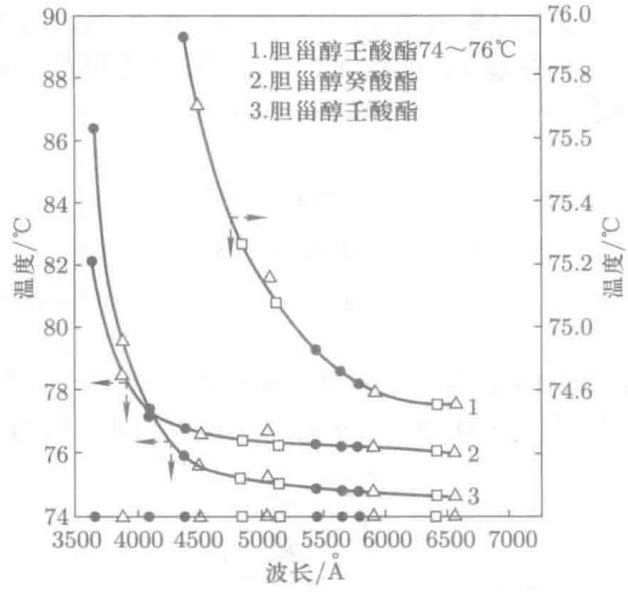


图 1.8 在典型的胆甾相中螺距与温度之间的关系. 横坐标表示其螺旋结构的 Bragg 反射光波波长, 它等于螺距与折射率 $\bar{n} \sim 1.5$ 的乘积 [20].

1. 当 $T = T^*$ 时, 发现材料表现如同普通的向列相;

2. 当温度越过 T^* 时, 我们发现物理性质例如比热等的变化仍然是很平滑的.

性质 1 和 2 表明在向列相和胆甾相中局域分子排列确实非常类似, G. Friedel 最先注意到这一点 [14].

在已发表的文献中, 有时胆甾相被视为是在 xy 平面上堆垛的板条, [16] 如图 1.9 所示. 在这个模型中局域光学对称性不是单轴而是双轴 (其主轴分别为 ξ, η 和 z). 然而, 这一点意味着, 胆甾相和向列相在分子线度内存在着很大的差别, 这个结论与前面的论述相矛盾, 因此, 一般说来, 图 1.9 是错误的.†

1.3.3.2 只出现在非消旋系统中的胆甾相

我们考虑一个一般的扭曲结构 $n_x = \cos\theta(z), n_z = \sin\theta(z)$, 并且找出作为扭曲 $q = \dfrac{\partial\theta}{\partial z}$ 函数的 (单位体积) 自由能 F 的形式.

1. 在左和右不可区分的材料中, $F(q)$ 曲线一定是对称的, 即 $F(-q) = F(q)$, 于是有两种可能性 (图 1.10(a)).

† 更准确地讲, ξ 和 η 方向的折射率之差, 最多不过为 $(q_0 a)^2$ 数量级, 这里 a 是分子线度, 即 10^{-4} 数量级.

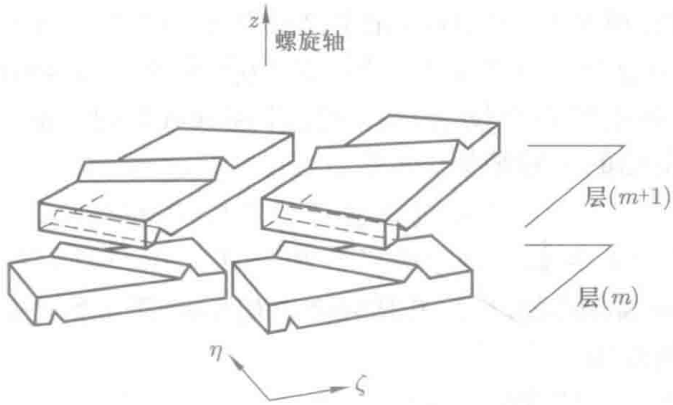


图 1.9 一个不正确的胆甾相模型. 模型假定一些近于平板形的分子互相堆垛而形成螺旋结构. 该模型的中心思想是假定这些分子组成与螺旋轴垂直的确定的层, 事实上分子平面完全自由地绕局域光轴 (图中的 ζ 轴) 旋转.

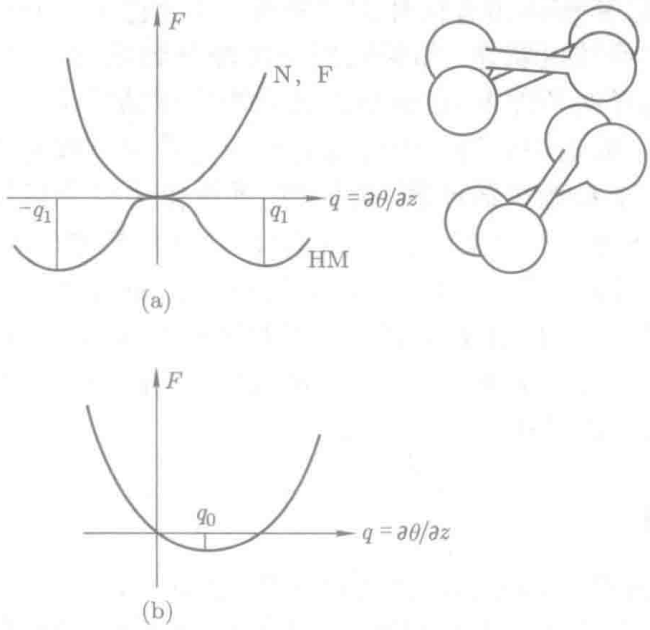


图 1.10 各种物理系统的自由能随扭曲率的变化. (a) 系统的左和右是不可区分的; 标有 N, F 的曲线适用于向列相或铁磁体 (扭曲率为零时, 自由能取极小值). 标有 HM 的曲线适用于螺旋磁体, 或者右上角小图所示的哑铃状分子; (b) 区分左和右的系统, 例如实际的胆甾相.

a. F 在 $q = 0$ 处取极小值, 这对应向列相;

b. 另一种情形是 F 在 $q = \pm q_1$ 有两个对称的极小值, 这类似于在某些稀土金属中所观察到的旋磁结构相 [21]. 哑铃状分子间的空间相互作用会倾向产生这种两侧的极值 (图 1.10(a)). 现阶段在液晶中还没有发现 [17]

这种螺旋结构, 但是在一些柱状相中已经观察到类似的短程序.

2. 如果组分分子与其镜像不同, 则 $F(q)$ 曲线就不是对称的了, 如图 1.10(b) 所示. 极小值不会位于 $q=0$ 处, 并且最适宜的扭曲率 q_0 不为零†, 这对应于胆甾相的实际情形‡.

1.3.4 小结

这样, 向列相和胆甾相在某种程度上似乎是同一个家族的两个子类, 并具有对应的规则:

[18] 外消旋或非手性系统 → 向列相 N,

与其镜像不同的系统 → 胆甾相 N*.

考虑胆甾相和向列相之间差异的一个也许更严密的方法就是利用相变来比较: 当受到一个小的外磁场作用时, 顺磁相获得一个小的非零的宏观磁矩. 它和铁磁相有同样的对称性, 尽管它在局域仍然很接近我们开始时的初始顺磁状态. 如果我们增加场强到足够大的时候, 并且处在很好的所选择的条件下, 我们知道我们能够驱动系统连续转变到一个真正的铁磁态. 顺磁相受到一个磁场的作用是否应该被考虑成为一个铁磁相纯粹是一个数量级的问题. 类似地, 手性作为一个场作用在自然扭曲的倾向上. 在分子尺度上 ($q_0a \sim 10^{-2}, 10^{-3}$) 自然扭曲几乎总是很小, 我们就处在一个小场极限上 (即, 胆甾相看做是扭曲向列相的思想基本上是正确的). 另一方面, 胆甾相实际上是物质的原始状态, 短螺距胆甾相或许和向列相没什么关系 (即等价于铁磁相). 实际上, 我们将会看到, 胆甾相能很好地和近晶相分类在一起.

1.4 近晶相

近晶相 (希腊文 $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$, 肥皂的意思) 是由 G.Friedel 命名的, 因为某些中间相的力学性质让人想起肥皂. 从结构的观点来看, 所有的近晶相都具有层状结构, 层间距是确定的, 可以用 X 射线衍射法测量§. 因此近晶相比向列相更有序. 对于一个给定的材料, 其近晶相通常出现的温度比向列相低.

G. Friedel 仅辨认出一种近晶相, 现在被称为近晶 A 相. 然而, 从 Vorlander 非常早期的工作开始, 人们逐渐清楚地认识到, 有一些不同类型的

† 除了在 "特殊点" 以外, 例如我们早前讨论过的 $T=T^*$.

‡ 实际上, 问题稍微复杂一点: 胆甾相相应于手性中间体自然扭曲倾向的一维发展, 我们将在第 6 章讨论其他的可能性.

§ E. Friedel (G. Friedel 的儿子) 最先得到近晶层的 X 射线证据 [22].

近晶相, 它们的宏观织构不同, 利用光学观察很容易识别. 在过去十年里, 情况已经相当清楚: 在显微观察的基础上辨认出的近晶相中的许多相在受到很低屈服强度的应力时证明是具有晶体特征 [23]. 由于历史的原因, 它们常常 (不适当地) 被称为 "晶体近晶相", 我们将在第 1.4.5 节中简单地讨论这个问题. 近晶相的自然分类应该利用描述在一个方向上具有周期性的三维物体的群 G_1^3 (它们通常被称为柱状螺旋或者甚至棒状群, 因为它们允许我们将物体分类为棒、链带, 或者螺旋以及近晶相). 这样的 [19]
群有无限多个, 然而, 我们知道近晶相只有有限的数目, 我们将保持通常的记号分别描述每一种情形. 三种主要类型的近晶相是近晶 A 相、近晶 C 相和 "六方" 近晶相.

1.4.1 近晶 A 相

近晶 A 相中分子排列的图像如图 1.11 所示, 主要特征如下:

1. 层状结构. (在热致材料中, 层的厚度能够从接近组分分子的完全长度的值变化到两倍的值, 溶致近晶 A 相的周期可以大到几千埃!)

2. 在每一层内, 分子的重心没有长程序, 每一层是二维液体.

性质 1 和 2 共同定义了一种一维有序的很引人注目的类型, 实际上这一类型是非常奇特的, 我们将在第 1.6.3 节中讨论.

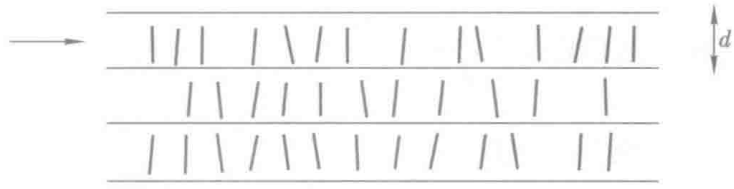


图 1.11 近晶 A 相中的分子排列

3. 系统在光学上是单轴的, 光轴是层平面的法线 z. 用这一点来区分近晶 A 相还不够: 大角度 X 射线散射表明绕 z 具有完全的旋转对称性.

4. 方向 z 和 $-z$ 是等价的: 我们在第 1.3.2 节中所展开的对向列相的相同讨论原则上防止了纵向铁电性的存在. 在更实际的基础上, 我们也能够说在所有容易识别的情形中, 从未测量到自发极化.

性质 3 和 4 导致了用 Schoenflies 记号表示的对称性 D_∞ (用晶体学记号 $\infty.2$). 请注意, 它和向列相 $D_{\infty h}$ 不同, 前者接受手性. 我们已看到, 如果我们设法用与其镜像不同的材料构建向列相时, 那么实际上它将畸变成胆甾相. 在近晶 A 相中没有发现类似的畸变. 正如我们将在第 7 章中所看到的, 恒定层间距的要求使得对所有近晶相中的宏观变形都必须满足条件:$\boldsymbol{n}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{n}=0$ 从表示螺旋结构的 (1.3) 式却可以得到: $\boldsymbol{n}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{n}=-q_0\neq 0$, 因此, 在近晶 A 相中不允许存在螺旋结构. 事实上许多胆甾醇脂在比胆甾相温度低的范围内呈现近晶 A 相.

[20]

严格地说, 由手性分子组成的近晶 A 相应该标记为 S_A^*, 而且应该被考虑认为是与标准近晶 A 相不同的一个相, 该相的对称性为 $D_{\infty h}$. 确实, S_A 和 S_A^* 的宏观性质是不相同的. 在 S_A^* 中存在旋光率和电斜效应†, 而在 S_A 中却没有.

最后, 注意到 (1.3) 式所描述的胆甾相服从近晶相的一般定义是有用的: 它们在 z 方向上显示出周期性, 在垂直于 z 的平面上具有液态的性质, 宏观上是光学单轴的, 并且满足 $z,-z$ 的对称性.

这些特征也是 S_A^* 的特征. 然而, 恒定扭曲的存在表明重要的对称元素是螺旋轴: 胆甾相和 S_A^* 相的空间群不同 (用国际符号来表示的话, 前者是 $S_M2/2$, 后者是 $t\infty/2$). 在任何情形下, 两个相的长波长性质都非常相似.

1.4.2 近晶 C 相

近晶 C 相的结构定义如下:

1. 每一层仍然是二维液体;

2. 分子排列整齐的样品的 X 射线衍射花样显示一个相对于 $00l$ 反射行倾斜的各向异性漫射环. 或者, 如果分子方向由一个磁场所确定, 那么 $00l$ 行和这个方向形成一个角度. 反过来, 这证明了分子相对于层法线 z 倾斜 (图 1.12).

根据第 2 点, 材料在光学 (电学、磁学等) 上是双轴的. 如果分子在 $x-z$ 平面上是倾斜的, 那么介电张量和磁张量的主轴是: 在 $x-z$ 平面两个正交方向 (在电和磁的情形中, 两者用不着是相同的), 加上 y 方向.

† 由 Meyers 和 Garov[24] 所论述的电斜效应将在第 7 章中讨论.

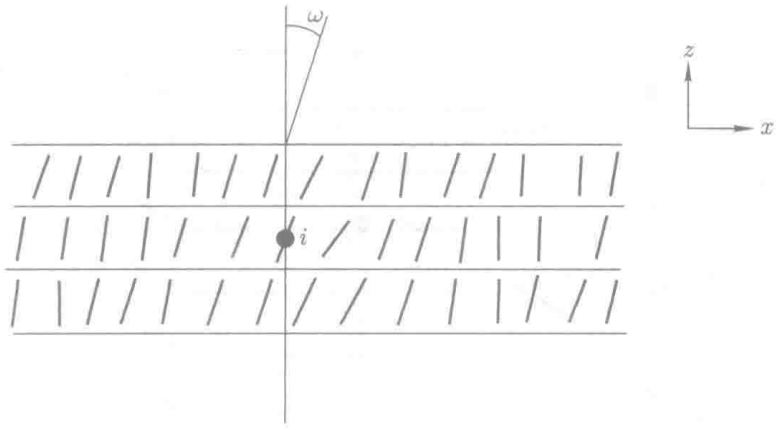


图 1.12 近晶 C 相中分子的倾斜排列 (倾斜角 ω, i 反演点).

这对应单斜对称性 C_{2h}. 注意, 具有对称性 D_{2h} 的双轴近晶相很可能存在 (即图 1.6 所描绘的取向序类型): 我们相信将很快就能发现合成具有棒状和盘状双轴近晶相之间中间性质的分子的方法.†

3. 只有当组成分子是非光活性的 (或是外消旋混合物), 才能得到上述第 1 点和第 2 点所描述的简单近晶 C 相结构. 如果在近晶 C 相中加进光活性分子, 结构就要发生畸变, 分子倾斜的方向绕着 z 进动, 于是形成了具有螺旋组态的近晶 C* 相 (图 1.13; [26]). [21]

在这一点上, 值得重新考察单斜对称性的元素: [22]

- 图 1.12 中的对称面 (z, x);
- 垂直于对称面的二次轴 C_2;
- 一个反演点 i.

引入手性抑制了对称面和反演中心. 如此一来, 如果一个极化沿着 C_2 轴, 那么没有对称操作能够抵消它. 因此, 一般而言, 极化将存在. 这样, 按照 R. B. Meyer 首先所做的漂亮评述 [27], 手性近晶 C* 相是铁电的.‡

我们在图 1.14 中说明手性是如何产生极化的 [28].

† Galerne 和 Liebert[25] 发现的反铁电相的外消旋版本或许显示了这种点群对称性, 尽管局部排列更加复杂.

‡ 因为倾斜角的螺旋进动, 也就是极化的螺旋进动, 因此一个更严密的名称应为螺旋电的.

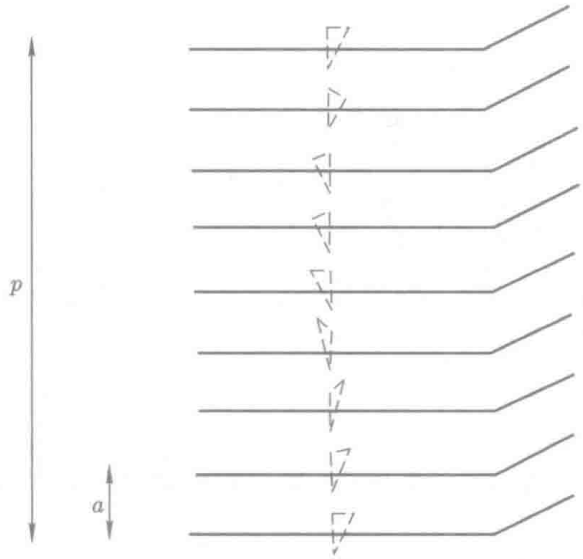


图 1.13 在近晶 C 相中添加手性材料所引起的扭曲. 螺距 p 比层间距 a 大得多 (典型地 $p/a \sim 10^3$). 注意, p 用不着是 a 的整数倍.

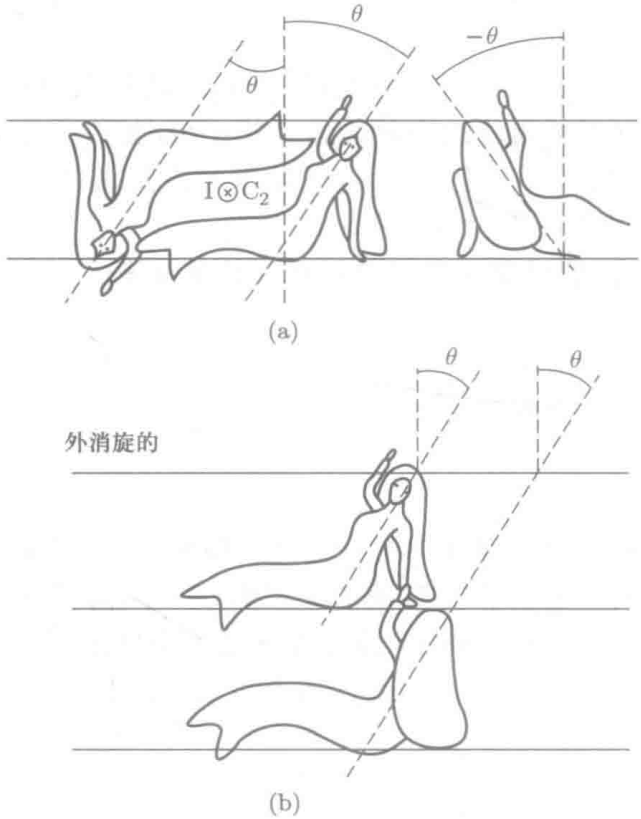
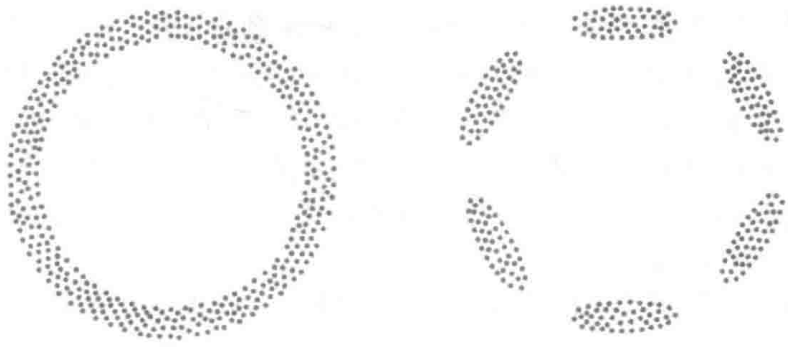


图 1.14 近晶 C* 极化对称性的说明. (a) 考虑一些美人鱼, 利用她们挥舞右手, 用左手支撑来表示手性. C_2 对称性允许头向上和头向下的美人鱼数目相等, 但是她们都面向读者 (即极化); 注意, 显示其背的美人鱼 (她的倾角是 $-\theta$) 并不属于同样的单畴; (b) 外消旋混合物没有极化 (面向我们或背向我们的美人鱼数目相等).

1.4.3 "六方" 近晶相

1. 每一层又是二维液体, 但是是一种非常特别的类型. 在局域, 分子分布在一个三角晶格上; 然而, 缺陷数目使得位置序的范围不大于几百埃, 但是键序可以扩展到宏观距离. 近晶 A 相方位对称的 X 射线漫射环被一个六次调制的漫射花样所取代 (图 1.15(b)) [29]. 作为比较, 近晶 A 相漫射环如图 1.15(a) 所示. 因此, 这个相用 D_{6h} 点群对称性来表征.

2. 材料在光学 (电学, 等) 上是单轴的, 像近晶 A 相一样. 人们可能想到这样一个相应该由本身具有 D_{6h} 点群对称性的分子来组成. 其实这并不是必须的. 它损失了层平面内的位置序, 却保持了键序. 因为历史原因, 这个相被称为 "六方近晶 B 相", 在观察到它 [29] 之前先被预言出来 [30, 31].



(a) (b)

图 1.15 典型的探测平面内有序状况的 X 射线衍射花样 (入射光束垂直于近晶层). (a) 揭示近晶 A 相二维各向同性液态特征的漫射环; (b) 表征六方近晶 B 相的六方长程键序的六次调制漫射环.

这一点似乎是很自然的: 如果当分子垂直层面, 我们能用层面内具有短程位置序但是有长程键序来识别那些相, 那么当分子倾斜于层面时, 我们也能识别这样的相. 情况确实是这样. 近晶 F 相就是这样一个例子 [见参考文献 [23], 第一部分第 4.1 节和第 4.2 节; 第二部分第 7 章] (图 1.16(a)): 在一个给定的层面, 分子分布在一个几乎是三角晶格中; 这个序扩展到几百埃, 如同单轴六方情形一样, 但是键序具有长程序. 由熔化单晶所得到的单畴样品的 X 射线衍射花样在漫射外环 (入射 X 射线束平行分子方向) 中显示六次 (或近六次) 对称. 一个更精细的分析表明倾斜指 [23]
向六边形的边, 结果六边形稍微有些畸变: 这就导致了局域长方形晶格, 因此点群对称是 $2/m(C_{2h})$, 并且空间群 $t2/m$ 和近晶 C 相一样: 因此, 尽

管它们的局域序很不相同, 但是没有理由认为 S_C 和 S_F 是不同的相. 我们能够很好地想象一下从一个相连续过渡到另一个相而完全不发生相变. 然而 S_C—S_F 常常是一级相变 (类似于液相–气相系统).

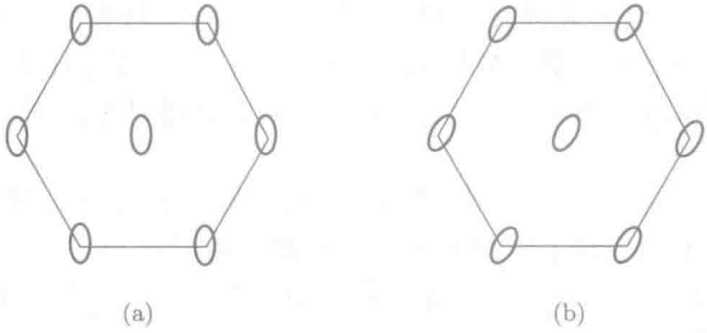


图 1.16 短程面内结构 (椭圆代表倾斜方向). (a) 近晶 F 相; (b) 近晶 I 相.

如果倾斜不是指向六边形的边而是指向顶点 (图 1.16(b)), 那么就产生一个新相 S_I,† 近六次外环在某些情况下完全可以和六方环相类比, 在另外一些情况下更尖锐些. 在后一种情况下, 不相干的二维晶体堆垛图像似乎与实验数据符合得更好 [33]. 如果这样的相存在的话, 那么它们不包括在我们的分类体系中. 自然的框架应该是一套在两个方向上有序的三维物体的空间群.

[24]

一个最后的评述: 对称性为 D_{4h} 的近晶相原则上也存在, 但还没有被发现.

1.4.4 "晶状" 近晶相

液晶共同体多年来已经考虑将一些相称为 S_B, S_E, S_G, S_H, S_J, S_K 相, 它们是真正的具有长程位置序的晶体 (见参考文献 [23], 第一部分第 4.3 和 4.4 节, 第二部分第 6 章). 混淆是来自这样的事实, 即, 尽管它们是三维层堆垛, 但是层间相互束缚较弱. 利用很弱的力就能够产生塑性形变, 这使得它们在通常的实验条件下与真正的近晶相有些相似. 事实上, S_B 比任何液晶相都更接近石墨: 它们都是由一个中间平面切变弹性常数 C_{44} 来表征, C_{44} 非常小. S_E 和 S_B 之间的差别在于前者存在一个长程人字形序 (图 1.17). 对这些系统所进行的清楚描述请参见参考文献 [2] 和 [23]. 在进行仔细的晶体学工作来识别之前, 已经利用溶混性准则发现了这些相的独特性 [34]. 溶混性是一种指导研究新相的很方便的技术. 因此回想一下从溶混性我们能预期的信息种类是令人感兴趣的.

[25]

† 中间的倾斜方向已知存在在卵磷脂–水系统 [32].

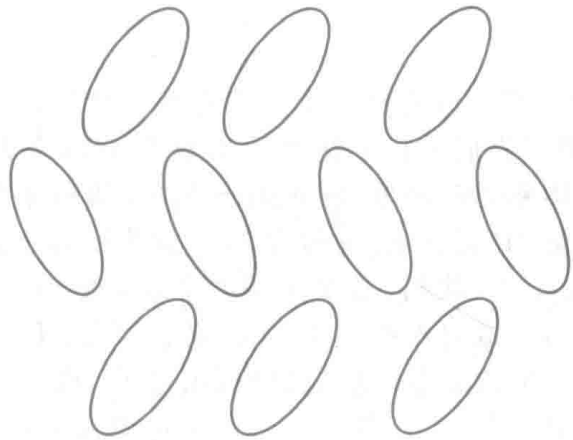


图 1.17 “人字形” 序 (椭圆再一次代表倾斜方向).

当两种材料 X 和 Y 呈现相同的织构, 而且可以用所有比例互相溶混, 并保持织构不变时, 它们就被划分为同一组. 如果它们不能连续溶混, 原则上不能做出任何结论. 然而, 如果发现材料的一个子组 $Y_1, Y_2, \cdots, Y_p$ 都呈现 B 织构, 而且它们之间可以互相溶混, 但是它们中的任何一个都不与标准的 B 化合物相溶混, 那么我们就暂时给它们一个新的标签 Z. 不过, 以这种方式规定的差异可能反映了 Z 组和 B 组之间分子大小 (或形状) 的差异, 这些差异使得它们不能互相溶混, 但是并不能说明这些具有同样织构的 Z 组和 B 组在对称性上有什么基本的差别. 事实上, 对有序性高的相来说, 分子大小和形状的影响是特别重要的, 这一点与普通固体类似 (Schott 特别强调指出这一点†). 因此这个溶混准则可以使我们减少研究的工作量, 只有当溶混性观察不到的时候才需要进行研究 (这是一个很大的帮助).

1.4.5 D 相 [26]

D 相不是近晶相: 总的说来它具有立方对称性. 已经获得了一些多畴样品的 X 射线衍射数据 [35]. 一个可能的 D 相模型如下所述. 例如, 将一个平面近晶层进行弯曲, 并卷成同心圆柱或同心球. 利用所得到的同心圆柱或同心球作为构造单元, 形成一个立方结构. 这种类型的排列确实在肥皂-水系统的立方相中观察到了 [10]. D 相可能是它们在热致系统中的对应相 [36].

† 在 Pont-à-Mousson 举行的液晶物理会议上 (1971 年) 的口头发言.

1.5 柱状相

令人惊奇的是在二维有序系统中理论如何已经超前于实验. 在 20 世纪 30 年代强调了它们的稳定性 [37], 并且在 1929 年按照群论发展了一套完全的分类体系 [38]. 确实, 柱状相分类的正确框架是由一套三维双周期物体的对称群 G_2^3 提供的, 它包含 80 个元素†, 迄今为止已经识别出它们中间的十多个. "柱状相" 这个名词似乎今天更加有用, 尽管其他的名称, 例如 "canonic" (源自希腊文 $K\alpha\nu\omega\nu$, 棒的意思) 和 "calamitic" (源自拉丁文 *calamus* 芦苇的意思) 也都已经提出过了. 现在常常使用的名词 "discotic" (碟状) 并不很恰当, 既然它指的构造单元 (更合适的名称应该称 discoid (盘状) 比较好) 并不是获得一个二维有序的必要前提.

1.5.1 六方相

在大的棒状聚合物的溶液中 [8], 某些肥皂相 [10], 以及由盘状分子组成的相中, 我们发现, 利用一个柱状六方 (或者更准确的, 三角) 堆垛能够对一组 X 射线反射来进行指数化. 沿着柱的方向没有观察到长程序 (图 1.18).

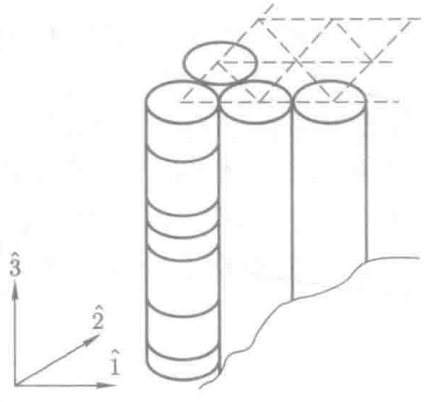


图 1.18 柱状相的典型例子. 注意, 沿着柱轴分子之间的距离呈现散乱性.

相关的空间群是 P_{6mmm} (等价于 $P_{\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}}$) (点群 D_{6h}). 这样的相在光学、电学和磁学上都是单轴的. 它们不可能保持一个自发电极化. 液晶共同体宁愿采用 D_h (D(常常) 指构造单元的盘状形状, h 表示六方). 在通常使用的命名法中, 会出现第二个下标: 我们能够看见 D_{ho}或 D_{hd}. 第二个指数代表的是沿柱轴位置相关的类别; o 代表有序; d 代表无序. 在第二种情形下, 每一个柱都是一维液体, 其位置相关性局限在一个短的相

[27]

† 得到这些元素的一个容易的方法就是挑出一些三维空间群, 在这些群里有一个方向没有周期性 (A.L.Levelut, 私人通讯).

关长度 (几个分子长度) 内. D_{ho} 和 D_{hd} 的差别并不明显: 所有的一维系统都有有限的相关长度 (见本章末的问题).

1.5.2 长方相和斜方相

柱状相潜在丰富的多型性已经导致发现了六个由盘状分子组成的新相 [39]. 它们的共同特征就是沿着柱的方向具有真正的液状序: 位置相关性只扩展在几个分子长度内, 因此它们被称为 D_{rd} 和 $D_{ob,d}$ (r, ob, d 分别代表长方的、斜方的和无序的). 长方相意味着二维单胞是一个长方形, 斜方相反映了分子相对于垂直柱轴的平面存在一个平均的倾角. 通常在一个给定柱内即使在长方相内也存在分子倾角. 其他的相有一个足够低的对称性以形成极性, 但是还没有极化测量的报道.

1.5.3 "反相"

在二维有序系统中, 反相† 起着特别的作用. 组成反相的长形分子一端是很强的极化头, 另一端是柔性的脂肪链, 局部结构就是双层近晶相的结构. 但是, 正如图 1.19 所示的那样, 分子的极化头从垂直于 $\hat{z}$ 方向 (即, $\hat{x}$) 的一层周期性地跳到另一层 [40] (如 $S_{\tilde{A}}$). 因此存在一个二维排列, 其中 $\hat{y}$ 方向保留液状: 这正是柱状相的定义. 我们可能想到是否有兴趣来分类这样的系统, 它们在局部非常类似于近晶相 (由棒状极化分子组成) 而在其他部分是由盘状分子组成. 我们相信确实有些兴趣. 在下面几章中, 我们将证明对于所有这些系统长波长和低频行为都是相同的. 即使是缺陷结构也将被证明取决于相的对称性. [28]

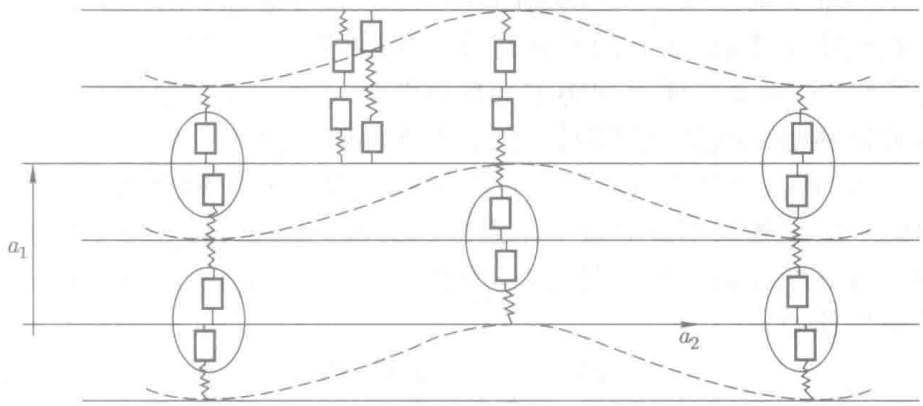


图 1.19 反相 $S_{\tilde{A}}$ 的结构 (分子的极化头由线段表示, 脂肪链由波浪线表示, 刚性核心由长方块表示). 注意极化头的位置定义了一个二维晶格, 尽管短程序是近晶型的.

† 名字 "反相" 是 A.M.Levelut 命名的, 这是类比于二元合金, 其中原子 A 和 B 的位置起着类似于液晶中极化头位置的作用.

反相 $S_{\tilde{C}}$ 和 $S_{\tilde{A}}$ 不同在于: 由极化头构建的晶格相对于近晶层面是倾斜的. 结果光轴相对于两者倾斜: $S_{\tilde{C}}$ 是点群对称性 C_{2h} 的双轴相. 因此按照第 1.4.2 节的讨论, 由手性分子组成的 $S_{\tilde{C}}$ 应该是极性的. 进一步, 既然极化平行于液状方向 $\hat{y}$, 那么系统的扭曲倾向就不可能发展. 尽管这样的系统是已知的, 但是还没有测量到极化.

1.6 再论长程序、准长程序和短程序

在以上几节我们认为存在一维、二维和三维序是理所当然的. 当然, 我们都知道在三维存在晶体序, 也熟知由于热涨落的重要性在一维中不存在任何晶体序. 那么液晶怎么样呢? 在以下几节中我们将给出得到基本结果的最简单的考虑 [37]. [29]

1.6.1 液晶弹性的简单介绍

晶体和液晶 (向列相除外, 我们后面将分别考虑) 的小形变能用代表它们基态的晶格位移场 $\boldsymbol{u}$ 来描述. 矢量 $\boldsymbol{u}$ 是 (图 1.20):

- 三维的, 对于三维晶体来说 (在二维和一维中, 分别是二维和一维的);
- 二维的, 对于 (三维的) 柱状相来说;
- 一维的, 对于 (三维和二维) 的近晶相来说†.

接下来, 分量的数目并不重要而且并不特别指明. 这样我们只需保持一个标量 u 就可以了. 更精确的弹性理论的讨论将放到第 7 章中进行. 首先我们需要注意, 均匀的平移将会产生均匀的 u. 当然, 这并不改变系统的能量: 只有 u 的梯度才能进入自由能中. 进一步, 稳定性要求表达式中的最低项是二次的: 这不是别的正是 Hooke 定律.

其次, 涉及 "液体" (平行于近晶层面或是平行于柱的方向, 图 1.21) 方向的一阶导数只不过对应一个系统的旋转. 因此只有对应于柱平面曲率的二阶导数才进入自由能. 这样晶体 (cr)、柱状相 (co) 和近晶相 (s) 的简单弹性能为

$$F_{\mathrm{cr}} = \frac{C}{2}\int \mathrm{d}^3x(\nabla \boldsymbol{u})^2, \tag{1.4a}$$

$$F_{\mathrm{co}} = \frac{C}{2}\int \mathrm{d}^3x[(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2 + \lambda^2(\nabla_z^2 u)^2], \tag{1.4b}$$

† 注意, 针对二维中近晶相一维序的惯例和晶体惯例不一致: 二维柱状相或许更加相干, 但是惯例并不改变物理本质, 只是对应于所接受的专门名词.

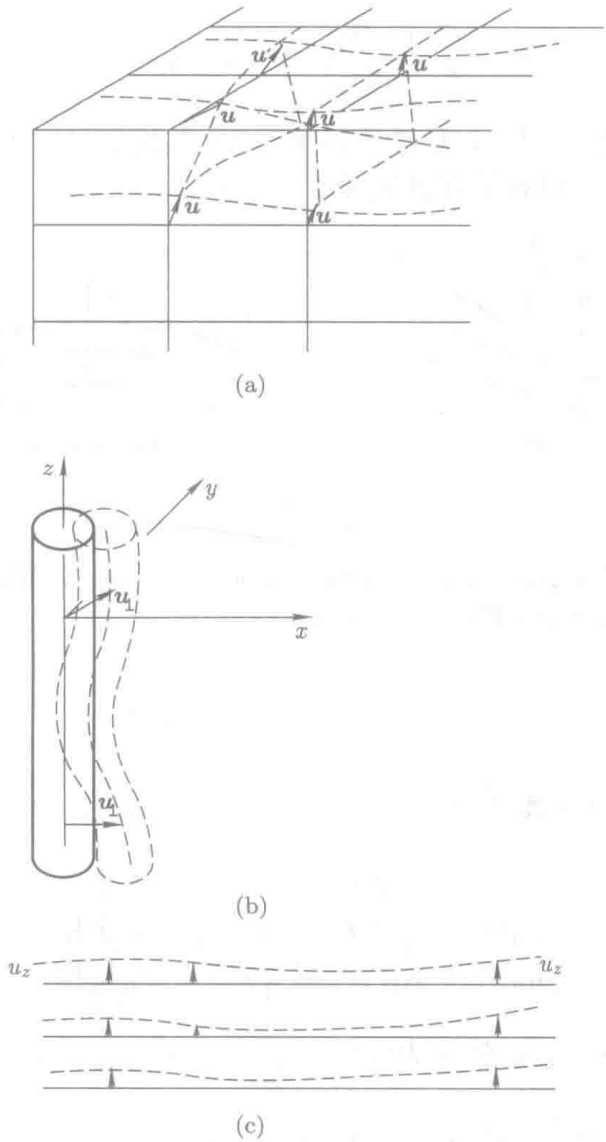


图 1.20 位移变量: (a) (在三维空间中) 晶体的三维矢量; (b) 柱状相的二维矢量; (c) 近晶相的一维矢量

$$F_{\mathrm{s}} = \frac{C}{2}\int \mathrm{d}^2x[(\nabla_z u)^2 + \lambda^2(\nabla_\perp^2 u)^2], \tag{1.4c}$$

其中 C 是表征材料的弹性模量. 在 Fourier 空间 (单位体积)

$$F_{\mathrm{cr}} = \frac{C}{2}\int \frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3} q^2|u(q)|^2, \tag{1.5a}$$ [30]

$$F_{\mathrm{co}} = \frac{C}{2}\int \frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}(q_\perp^2 + \lambda^2 q_z^4)|u(q)|^2, \tag{1.5b}$$

$$F_s = \frac{C}{2}\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3}(q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4)|u(q)|^2. \tag{1.5c}$$

其中 λ 是 "渗透" 长度, 并且提供一个尺度, 在这个尺度上曲率能够和压缩相比. C 是表征材料的弹性模量.

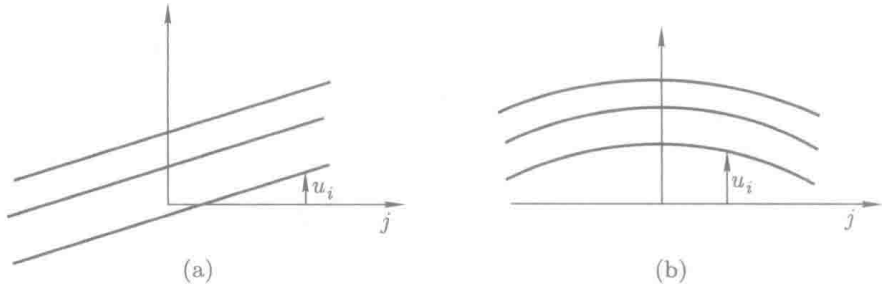


图 1.21 (a) 旋转 $\partial u_i/\partial x_j$ 并不消耗能量; (b) 曲率 $\partial^2 u_i/\partial x_j^2$ 消耗能量 (对于柱状相 $i = x$ 或 $y, j = z$; 对于近晶相 $i = z, j = x$ 或 y.)

[31] **1.6.2 涨落**

由能量均分原理得到

$$\begin{aligned}
\langle|u(q)|^2\rangle &= k_B T/Cq^2 && \text{晶体}\\
\langle|u(q)|^2\rangle &= k_B T/C(q_\perp^2 + \lambda^2 q_z^4) && \text{柱状相}\\
\langle|u(q)|^2\rangle &= k_B T/C(q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4) && \text{近晶相}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

这里, k_B 是 Boltzmann 常量. 因此

$$\begin{aligned}
\langle u^2(r)\rangle &= \frac{k_B T}{(2\pi)^3 C}\int_{L^{-1}}^{q_c}\frac{d^3q}{q^2} \simeq k_B T q_c/2\pi^2 C && \text{晶体}\\
\langle u^2(r)\rangle &= \frac{k_B T}{(2\pi)^3 C}\int_{L^{-1}}^{q_c}\frac{d^3q}{q_\perp^2 + \lambda^2 q_z^4} \simeq k_B T (q_c\lambda^{-1})^{1/2}/2\pi^2 C && \text{柱状相}\\
\langle u^2(r)\rangle &= \frac{k_B T}{(2\pi)^3 C}\int_{L^{-1}}^{q_c}\frac{d^3q}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4} \simeq k_B T \log(q_c L)/4\pi\lambda C && \text{近晶相}
\end{aligned} \tag{1.7}$$

其中 q_c 是弹性理论失效的截止波矢, L 是样品的线度. 在前两种情形中, 当 L 趋向于无限时, 方均位移仍然为有限: 它是由短程力所控制. 在第三种情形, 方均涨落随 L 而成对数发散: 这个概念上的重要结果就是人们所知的 Landau–Peiers 不稳定性 [37]. 估计数量级是很有趣的.

[32] 取$k_B T = 4\cdot 10^{-14}$ erg, $\lambda \simeq 30$ Å, $C \simeq 10^{10}$ erg cm^{-3} (对于晶体) (10^8 对于柱状相和近晶相), $q_c \simeq 10^8$ cm^{-1} (对于晶体) ($2\cdot 10^7$ 对于柱状相和近晶

相), $L = 1$ cm, 我们得到

$$\begin{array}{ll} \text{晶体} & \sqrt{\langle u^2 \rangle} \simeq 0.4\ \text{Å} \\ \text{柱状相} & \sqrt{\langle u^2 \rangle} \simeq 1.5\ \text{Å} \\ \text{近晶相} & \sqrt{\langle u^2 \rangle} \simeq 4\ \text{Å} \end{array}$$

在所有的三种情形中, 方均根位移变量是基本周期十分之一的量级 (在近晶相中是十分之几的量级). 在这种情形下, 它确实是大了一些, 因为 $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ 是晶格周期的量级, 这样就必须准备线度 L 为几百米的样品! 这个对于二维晶体也是已知的对数发散据说是对应于准长程序.

如果我们用指向矢 $\boldsymbol{n}$ 相对于它的基态方向的旋转角 θ, ψ 来取代层位移, 那么向列相的情形就类似于晶体. 确实, 在任何方向 θ 的梯度都改变自由能 (图 1.10). 忽略掉弹性常数的各向异性, 我们就能写出向列相的弹性能为

$$F_{\mathrm{N}} = K \int \mathrm{d}^3 x (\nabla \theta)^2 \tag{1.8}$$

并且

$$\langle \theta^2 \rangle = k_{\mathrm{B}} T q_{\mathrm{c}} / 2\pi^2 K \tag{1.9}$$

这里 K 是 Frank 模量, 在第 3 章中将给出更详细的定义. 设 $K \simeq 10^{-6}$ dyn, 以及 $q_{\mathrm{c}} \simeq 2 \times 10^7\ \mathrm{cm}^{-1}$, 我们得到 $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} \simeq 0.2$ rad, 这个值已经很大了, 但是还是有限的并且和样品的尺寸无关. 向列相表现出真正的长程取向序.

在结束这一章之前, 值得给出一个含义, 即放弃密度–密度相关函数的概念, 并且回到液晶的定义上来.

1.6.3 长程序、准长程序和短程序

如果我们说一个系统在方向 $\boldsymbol{q}_0$ 上具有周期性, 那么就是说密度 ρ 用 Fourier 级数展开是可能的

$$\rho = \overline{\rho}_0 + \rho_1 \cos(\boldsymbol{q}_0 \cdot \boldsymbol{r}_0) + \cdots \tag{1.10}$$

如果我们包括层位移 $\boldsymbol{u}$, 那么 (1.10) 式就变成

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \overline{\rho}_0 + \rho_1 \cos(\boldsymbol{q}_0 \cdot (r + \boldsymbol{u})) + \cdots \tag{1.11}$$

如果允许 $\boldsymbol{u}$ 涨落, 那么就必须考虑 $\boldsymbol{u}$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的函数. 于是 [33]

$$\langle \rho(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r}') \rangle - \langle \rho^2 \rangle \propto \cos(\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')) \langle \exp(\mathrm{i} \boldsymbol{q}_0 \cdot (\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))) \rangle \tag{1.12}$$

$$\langle \rho(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r}') \rangle - \langle \rho^2 \rangle \propto \cos(\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')) \exp\left(-\frac{1}{2} q_0^2 \langle (\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))^2 \rangle \right) \tag{1.13}$$

其中

$$\langle(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))^2\rangle = 2\int \frac{\mathrm{d}^3 q}{(2\pi)^3}(1-\cos\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'))\langle|\boldsymbol{u}(\boldsymbol{q})|^2\rangle) \tag{1.14}$$

$\langle|\boldsymbol{u}(\boldsymbol{q})|^2\rangle$ 由 (1.6) 式给出, 结果:

• 在晶体中, (1.14) 式是由大的波矢截止 (即短长度尺度) 所支配. X 射线显示了一个 Bragg 峰, 但衰减了一个 Debye-Waller 因子.

• 在柱状相中, (1.14) 式也是由大的波矢截止所支配, 并且 X 射线也是由 Bragg 峰所表征, 也衰减了一个稍许不同的 Debye-Waller 因子. 与晶体不同的是 $1/q^2$ 被 $1/(q_\perp^2+\lambda^2 q_z^4)$ 所取代.

• 因为 (1.7) 式中的对数发散, 所以近晶相基本上是不同的

$$\begin{aligned}\langle(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))^2\rangle &= \frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi\lambda C}\log(q_\mathrm{c}\sqrt{\lambda|z-z'|}), \quad \boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'=0\\ \langle(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))^2\rangle &= \frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi\lambda C}\log(q_\mathrm{c}'|X_\perp-X_\perp'|), \quad z-z'=0\end{aligned} \tag{1.15}$$

因此

$$\begin{aligned}\langle\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')\rangle-\langle\rho^2\rangle &= \cos(q_0(z-z'))/q_\mathrm{c}^{2\eta}\lambda^\eta|z-z'|^\eta, \quad \boldsymbol{x}_\perp-\boldsymbol{x}'_\perp=0\\ \langle\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')\rangle-\langle\rho^2\rangle &= \cos(q_0(z-z'))/q_\mathrm{c}'^{2\eta}|X_\perp-X_\perp'|^{2\eta}, \quad z-z'=0\end{aligned} \tag{1.16}$$

这里

$$\eta = \frac{q_0^2 k_\mathrm{B}T}{8\pi\lambda C} \tag{1.17}$$

当分离足够大, 相关函数倾向变成平均密度的平方: 涨落大量冲刷掉密度调制. 这个结果与在二维晶体中所得到的结果类似. 我们可能会被诱惑说, 毕竟近晶相是液体, 但是事实是, 以指数率减少的调制表示存在一个深刻的差别. 在液体中任何密度调制在一个确切定义的长度范围内都被冲刷掉了; 在近晶相 (三维) 中没有这样的长度范围. X 射线实验中观察不到严格的 Bragg 峰: 所观察到的峰成指数发散 ($q_z^{-2+\eta}$ 和 $q_\perp^{-4+2\eta}$) [41]. MIT 已经仔细检验了这个特征 [42]. 在弹性自由能中包含非线性项基本上不改变这个结果 [43].

[34] 现在我们来加深一下对已经给出的关于晶体、柱状相、近晶相和向列相 (在三维中) 的定义的理解:

• 晶体展现出真正的三维长程序, 如 (1.1) 式所定义.

• 柱状相展现出真正的二维长程序, 如 (1.1) 式所定义.

• 近晶相展现出一维准长程序, 如 (1.16) 式所定义.

• 向列相由各向异性位置短程序 (如 (1.2) 式所定义) 和真正的取向长程序来表征.

这些定义的简洁性包含了丰富多样的系统. 属于相同点群对称性的相可能对应非常不同的微观物理; 尽管对称性考虑在很多方面是很有用的, 但是它并不能回答所有问题.

1.7 液晶的异常特征

液晶具有不寻常的光学性质. 向列相和近晶 A 相都是光学单轴的. 胆甾相 (因其周期结构) 在光波长范围内产生了 Bragg 反射. 在向列相和胆甾相中, 这些性质是由流体、柔性基底所具有, 所以它们对外界微弱扰动极其敏感.

胆甾相的螺距也就是 Bragg 反射的光波长取决于温度 T. 因此材料的颜色在几度的温度间隔剧烈地变化. 这得到了许多应用: 微电子学集成电路的热点检测; 人体骨折和肿瘤的位置确定以及红外图像的转换等.

螺距对其他因素, 如压强、化学污染等也很敏感. 例如光化学反应也会引起胆甾相螺距的变化, 并由此而发明了显示紫外光图像的方法.

向列相和胆甾相对外场都很敏感. 很久以前俄国 Frederiks 和 Tsvetkov 小组就首次发现了磁场效应 [44]. 自那以后发现了许多新的磁现象. 电场效应要更加复杂得多 (这是因为电场作用要受到杂质载流子和电化学现象的影响), 但是在应用方面, 电场效应则要引人注目和重要得多, 特别是在显示系统中. 液晶薄膜不昂贵, 可以在低电压、小功率下驱动, 它们也能经常在日光下工作 (因为它们调制包括太阳光本身在内的反射光, 因此也能保持良好的对比度). 参考文献 [45, 46] 列出了一些有关液晶显示器件的参考文章. 每一个人都知道扭曲向列相显示在手表和袖珍计算器工业上, 更一般地, 在光电子学的应用上取得了成功. [35]

由于所有这些原因, 对向列相和胆甾相的研究兴趣在 20 世纪 70 年代就十分活跃了. 研究活动逐渐转向了近晶相. 研究动机既有学术性的, 也有应用上的. 在这些研究中我们来谈一下以下几个方面.

1. 洗涤剂物理

如前所述, 肥皂和非离子洗涤剂显现许多不同寻常的中间相. 例如, 所谓 "纯皂相" 就对应一种层状相, 水和类脂形成相邻交替的层 (图 1.22).

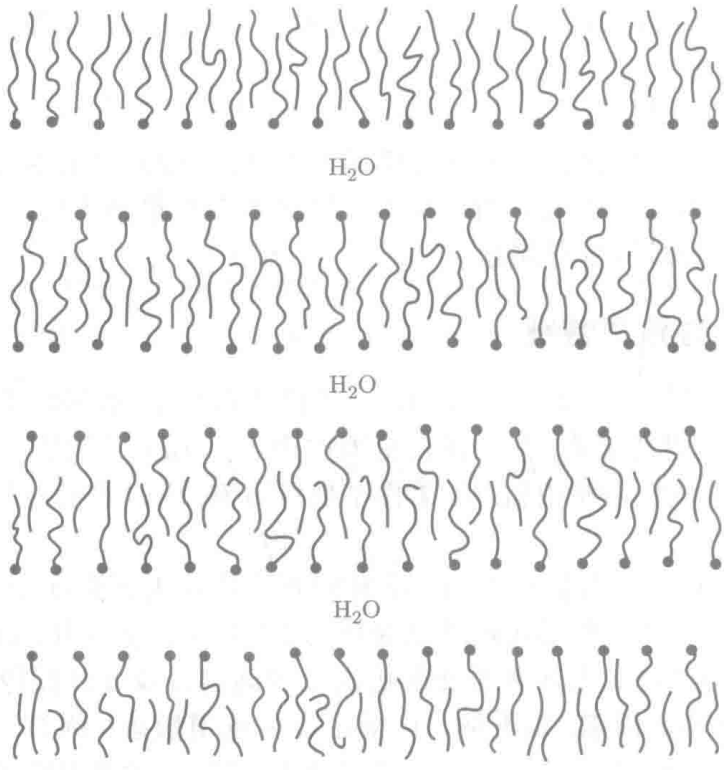


图 1.22

2. 膜生物物理

生物膜是由类脂和蛋白质所组成的薄片 (80 Å). 它们在许多生命过程中起着决定性的作用, 但对它们的结构却知之甚少. 大多数物理实验 (如核磁共振) 都不能在单片膜上进行, 因为可用的物质量太少了. 但是, 有可能用类脂 + 水 (或者甚至类脂 + 蛋白质 + 水 [47]) 来建立一个模型系统, 它有层状结构: 希望每一单层与膜有类似之处. 有了这种大块体积的相, 我们就能用足够大的样品来进行精确的物理研究.†

[36] 3. 近晶相不寻常的弹性和流体动力学性质

这些系统比向列相更加刚性, 因此不容易扰动. 然而它们的时间常数比向列相要短得多: S_{As} 的热激发和 S^*_{SC} 中主要的电激发提供了很有希望的显示类型, 这种显示具有内在记忆和快速响应. 近晶相织构的选择控制 (例如 S^*_C 畴) 提供了一种光学上可寻址和可读性的记忆, 也可以视频显示 [46]. 进一步从基本的观点来看, 近晶相的流体动力学极其具有新颖性, 并且说明了在一维有序系统中涨落所起的作用.

† 类似的, 某些棒状分子的六方相 (例如核酸) 可能在对取向分子进行实验时有用, 此时仍然维持足够的水以保持生物功能.

对柱状相的研究成果仍然是有限的, 但在稳定地增加. 许多结构现在已经理解得比较清楚了. 考虑到可能存在相的多样性, 或许能找到有意义的应用. 例如, 某些相是铁电的; 六次稳定器件也可能想象出来. 流体动力学是强烈的各向异性, 并且和近晶相一样, 基本上也具有新颖性.

尽管黏性很高, 然而近年来液晶聚合物还是引起了相当大的注意. 它们提供了液晶玻璃的例子, 这在许多应用领域中, 其中如非线性光学, 用作各向异性主体. S_C^* 聚合物能产生柔性片, 基本上和单体 S_C^* 具有相同的电光性质. 共聚作用允许那些不溶的包裹体存在在分子的基质中. 进行这种研究另一个强烈的诱因是聚合物纤维以向列相的状态通过喷嘴受到挤压而排列整齐, 以形成高弹性模量的材料. 在液晶微滴散布在聚合物基质中的新的系统中也存在聚合物和液晶两者性质之间的协同配合 [46].

在下面的章节中, 我们将注意力集中在由中间相存在所提出来的统计力学和流体动力学中的基本问题.

问题: 说明沿柱状相 z 轴 (柱的方向) 不存在常规长程序.

解: 首先假定这样一个序是可能的. 为了简单起见, 我们考虑一个单轴柱状相. 一个给定分子的位置可以像在固体中那样用位移矢量的分量 u_x, u_y, u_z 来表示, 一个单轴对称性晶体的自由能为

$$\begin{aligned}F_C = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x\{&C_1(\nabla_z u_z)^2 + C_2(\nabla_x u_x + \nabla_y u_y)^2\\&+C_3[(\nabla_x u_x - \nabla_y u_y)^2 + (\nabla_x u_y + \nabla_y u_x)^2] + C_4\nabla_z u_z(\nabla_x u_x + \nabla_y u_y)\\&+\frac{C_5}{4}[(\nabla_x u_z + \nabla_z u_x)^2 + (\nabla_y u_z + \nabla_z u_y)^2]\}\end{aligned}$$

柱状相能够相互自由滑动的事实说明在 x, z 和 y, z 平面不存在切变阻力, 因此对柱状相来说 $C_5 = 0$. 按照我们在 1.6.1 节中的评述, 柱的弯曲要耗去能量 [37]

$$F_{\text{bending}} = \frac{K}{2}\int \mathrm{d}^3x[(\nabla_z^2 u_x)^2 + (\nabla_z^2 u_y)^2]$$

或者, 在 Fourier 空间总能量为

$$\begin{aligned}F = \frac{1}{2}\int \frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^2}\{&C_1 q_z^2|u_z(q)|^2 + C_2|\boldsymbol{q}_\perp\cdot\boldsymbol{u}_\perp(q)|^2 + C_3 q_\perp^2|\boldsymbol{u}(q)|^2\\&+C_4|q_z u_z(\boldsymbol{q}_\perp\cdot\boldsymbol{u}_\perp)| + Kq_z^4|\boldsymbol{u}_\perp(q)|^2\}\end{aligned}$$

其中

$$\boldsymbol{u}_\perp = \{u_x, u_y\};\quad \boldsymbol{q}_\perp = \{q_x, q_y\}$$

将 U_q, U_θ 取做 $\boldsymbol{U}_\perp$ 相对于弧度矢量 $\boldsymbol{q}_\perp$ 的极坐标

$$F = \frac{1}{2}\int \frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}\{C_1 q_z^2|u_z(q)|^2 + (C_3 q_\perp^2 + Kq_z^4)|u_\theta(q)|^2$$

$$+((C_2+C_3)q_\perp^2+Kq_z^4)|U_q(q)|^2+C_4q_zq_\perp|u_z(q)u_q(q)|\}$$

进一步做变量变换

$$u_q(q)=u'(q)-\frac{C_4q_zq_\perp u_z(q)}{2((C_2+C_3)q_\perp^2+Kq_z^4)}$$

我们得到

$$F=\frac{1}{2}\int\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}\{C_1^{\mathrm{eff}}\,q_z^2|u_z(q)|^2+(C_3q_\perp^2+Kq_z^4)|u_\theta(q)|^2$$
$$+((C_2+C_3)q_\perp^2+Kq_z^4)|u'(q)|2\}$$

其中

$$C_1^{\mathrm{eff}}=C_1-\frac{C_4^2q_z^2q_\perp^2}{4((C_2+C_3)q_\perp^2+Kq_z^4)^2}$$

表达式是关于 u_z,u_θ 和 u' 为对角化的, 这意味着这些量的涨落是独立的. 注意 $|u_\theta|^2$ 和 $|u'|^2$ 系数的结构反映了 (1.4b) 式的一般形式, 所有我们在第 1.6.2 和 1.6.3 节中所说的变量类型在这里都有. 现在我们考虑 u_z

$$\langle|u_z^2(q)|\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T}{C_1^{\mathrm{eff}}\,q_z^2}$$

使得

$$\langle u_z^2(r)\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T}{(2\pi)^3}\int_{L^{-1}}^{q_\mathrm{c}}\frac{\mathrm{d}^3q}{C_1^{\mathrm{eff}}\,q_z^2}$$

注意 $q_\perp$ 的贡献来自于上截止, 而 q_z 的贡献来自下截止, 我们能将 C_1^{eff} 取做一个常数 $C_1^{\mathrm{eff}}\simeq C_1$, 因此

[38]

$$\langle u_z^2(r)\rangle\simeq\frac{k_\mathrm{B}T}{8\pi^2C_1}q_\mathrm{c}^2L$$

沿柱方向分子位置的方均根随样品大小而线性发散, 这是一个很强烈的发散. 这个结果对密度相关函数的结论甚至是更奇特的了. 我们能够利用 (1.13) 式来研究一个给定柱 (取在原点) 内的有序本质, 使得

$$\langle\rho(z,0)\rho(z',0)\rangle=\overline{\rho}_0^2+\frac{\rho_1^2}{2}\cos q_0(z-z')\exp\left(-\frac{1}{2}q_0^2\langle(u_z(z,0)-u_z(z',0))^2\rangle\right)$$

$$\langle(u_z(z,0)-u_z(z',0))^2\rangle=2\int\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}(1-\cos q_0(z-z'))|U_z(q)|^2$$

积分给出

$$\langle(u_z(z,0)-u_z(z',0))^2\rangle=\frac{q_\mathrm{c}^2k_\mathrm{B}T}{8\pi^2C_1}|z-z'|$$

这样

$$\langle\rho(z,0)\rho(z',0)\rangle=\overline{\rho}_0^2+\frac{\rho_1^2}{2}\cos q(z-z')\exp(-|z-z'|/\xi)$$

其中

$$\xi=\frac{8\pi^2C_1}{q_0^2q_\mathrm{c}^2k_\mathrm{B}T}$$

因此, 即使我们一开始假定在柱方向有晶体序, 我们也会发现位置相关性的指数衰减. 涨落在这个方向会消去长程序, 如同一维系统中那样. 这样, 正如在第 1.5.1 节中所叙述的那样, 所谓 "有序" 柱状相严格说来并不存在.

假定弹性模量 $C_1 \simeq 2 \cdot 10^8$ ergcm^{-3}, $q_0 = \pi/(4 \cdot 10^{-8})$cm^{-1} 并且 $q \simeq (\pi/3 \cdot 10^{-7})$cm^{-1}, 我们得到 $\xi \sim 100$ Å, 这确实是一个典型数值.

参考文献

1. Gray, G. W. *Molecular structure and the properties of liquid crystals.* Academic Press, London (1962); see also *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **7**, 127 (1969), **21**, 161 (1973); the review by Brown, G. H. and Shaw, G. H., *Chem. Rev.* **57**, 1049 (1957); and the list of mesomorphs established by Kast, W. In *Landolt-Bornstein* (6th edn), Vol. II, Part 2a, p. 266. Springer, Berlin (1960).
2. Gray, G. W. and Goodby, J. W., *Smectic liquid crystals: textures and structures.* Heiden and Sons (1984).
3. Demus, D. and Zaschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1st edn, 1974; 2nd edn, 1984).
4. Chandrasekhar, S, Sadashiva, D. K., and Suresh, K. A. *Pramana* **9**, 471 (1977). [39] Thermotropic soaps yield in fact similar structures, see ref. 13.
5. Lin, L. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **91**, 77 (1983); Zimmerman, H., *et al. Z. Naturforsch.* **40a**, 149 (1985); Malthète, J. and Collet, A. *Nouv. J. Chimie* **9**, 151 (1985).
6. Nguyen, H. T., Destrade, C., and Gasparoux, H. *Phys. Lett.* **72A**, 3 (1979).
7. For a review on physical determinations of the size of polypeptide molecules see Benoit, H., Freund, L., and Spach, G. *Poly-α-amino acids*, Vol. 1 (ed. G. Fasman), p. 105. Dekker, New York (1967).
8. Robinson, C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 29 (1958); Robinson, C. In *Proceedings of the Kent conference on liquid crystals (1965)* (ed. G. Brown, G. Dienes, and M. Labes), p. 147. Gordon and Breach, New York (1966); Saludjan, P. and Luzzati, V. In *Poly-α-amino acids*, Vol. 1 (ed. Fasman, G.), p. 157. Dekker, New York (1967).
9. *Advances in Polymer Sciences.* Liquid crystal polymers, Parts II and III. Springer-Verlag, Berlin (1984); Ciferri, A., Krigbaum, W. R., and Meyer, R. B. (ed.) *Polymer liquid crystals.* Academic Press, New York (1982).
10. Luzzati, V. in *Biological membranes* (ed. Chapman). Academic Press, New York (1968); Skoulios, A. *Adv. colloid Interface Sci.* **1**, 79 (1967).
11. Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich, R., *J. Am. chem. Soc.* **78**, 2656 (1956).
12. Meunier, J., Langevin, D., and Boccara, N. (ed.) *The physics of amphiphilic layers.* Springer-Verlag, Berlin (1987).

13. Spegt, P. A. and Skoulios, A. E. *Acta Crystallog.* **16**, 301 (1962).

14. Friedel, G. *Ann. Phys.* **18**, 273 (1922). See also Chistiakov, I. G. *Sov. Phys. Usp.* **9**, 551 (1967); Brown, G. H., Doane, J. W., and Neff, V. D. *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **1**, 303 (1970).

15. Boccara, N. *Ann. Phys.* **76**, 72 (1973). More detailed considerations allowing for uniform ferroelectric fluid states may be found in Alexander, S, Hornreich, R. M., and Shtrikman, S. In *Symmetries and broken symmetries in condensed matter physics* (ed. N. Boccara), p. 379. IDSET, Paris (1981).

16. Yu, L. J. and Saupe, A. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).

17. Giannessi, C. *Phys. Rev.* **A34**, 705 (1986).

18. Toner, J. and Nelson, D. R. *Phys. Rev.* **B23**, 363 (1981).

19. Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., and Chan, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1851 (1984).

20. Fergason, J., Goldberg, N., and Nadalin, R. *Mol. Cryst.* **1**, 315 (1966).

21. For a discussion of Heisenberg ferromagnetism see, for example, Mattis, D. C. *The theory of magnetism.* Harper, New York (1966).

22. Friedel, E. *C.R. Acad. Sci., Paris* **180**, 269 (1925).

23. See, for example, Pershan, P. S. Structure of liquid crystal phases. In *World scientific lecture notes in physics*, Vol. 23, Part 2, Chapter 6 World Scientific, Singapore (1988).

24. Meyer, R. B. and Garov, S. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 848 (1971).

25. Galerne, Y. and Liebert, L. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 906 (1990).

26. Helfrich, W. and Oh, C. S. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **14**. 289 (1971); Urbach, W. and Billard, J. *C.R. Acad. Sci., Paris* **274** 1287 (1972).

27. Meyer, R. B., Liebert, L., Strzelecki, L., and Keller, P. *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, L69 (1975).

[40] 28. This example is adapted from the 'whales' model of Guyon, E. and Pieransky, P. Orsay liquid crystals group, La Recherche **88**, 368 (1978).

29. Pindak, R., Moncton, D. E., Davey, S. C., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1135 (1981).

30. Halperin, B. I. and Nelson, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121 (1978); **E41**, 2514 (1980); Nelson, D. R. and Halperin, B. I., *Phys. Rev. B*19, 2457 (1979).

31. Birgeneau, R. J. and Litster, J. D. *J. Phys. (Paris) Lett.* **39**, L399 (1978).

32. Smith, G. S., Sirota, E. B., Safinya, C. R., and Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 813 (1988).

33. Benattar, J. J., Moussa, F., and Lambert, M. *J. Chim. Phys.* **80**, 99 (1983).

34. Demus, D., Diele, S., Klapperstruck, M., Link, V., and Zaschke, H. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 161 (1971).

35. Diele, S., Brand, P., and Sackmann, S. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **17**, 163 (1972).

36. Tardieu, A. and Billard, J. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **37** (Suppl C3), (1976); Etherington, G., Leadbetter, A. J., Wang, X. J., Gray, G. W., and Tajbakhsh, A. *Liquid Crystals* **1**, 209 (1986).

37. Peierls, R. E. *Annales de l'Institut Henri Poincaré* **5**, 177 (1935); Landau, L. D. *Phys. Z. Sowjet Union* **2**, 26 (1937).

38. Alexander, E. and Herrmann, K. *Z. Kristallographie* **69**, 285 (1928); **70**, 328 (1929).

39. Levelut, A. M. *J. chem. Phys.* **80**, 149 (1983).

40. Sigaud, G., Hardouin, F., Achard, M. F., and Levelut, A. M. *J. Phys. (Paris)* **42**, 107 (1981).

41. Caillé, A. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B274**, 891 (1972).

42. Als-Nielsen, J., Birgenau, R. J., Kaplan, M., Litster, J. D., and Safinya, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 352 (1977); **E41**, 1626 (1978); **39**, 1668 (1977).

43. Grinstein, G. and Pelcovits, R. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 856 (1981).

44. Frederiks, V. K., Zolina, V. *J.R.F. (Kharkov) (Phys.)* **62**, 457 (1969); Tsvetkov, V. N. and Sosnovskii, A. *Acta Phys. Chim. USSR* **18**, 358 (1943).

45. Williams, R. *J. Chem. Phys.* **39**, 384 (1963); Heilmeier, G. H., Zanoni, J., and Barton, J., *Proc. IEEE* **56**, 1162 (1968); *Trans. IEEE* **17**, 22 (1970); Van Raulte, J. *Proc. IEEE* **56**, 2146 (1968); Orsay Group on liquid crystals, *La Recherche* **12**, 433 (1971).

46. A more recent and useful book on displays: Kaneko, E. (ed.) *Liquid crystals T.V. displays: principles and applications of liquid crystal displays* (ed. E. Kaneko). Pubished for Hitachi Co by K.T.K. Scientific Publisher, Tokyo (1987). A comprehensive overview of the state of the art for all current applications of liquid crystals may be found in Bahadur, B. (ed.) *Liquid crystals: applications and uses*, Vols I, II, and III. World Scientific, Singapore (1991). For ferroelectric liquid crystals see: Lagerwall, S. T., Clark, N. A., Dijon, J., and Clerc, J. F. *Ferroelectrics* **94**, 3 (1989).

47. Gulik-Krzywicki, T., Schechter, E., Luzzati, V., and Fauré, M. In *Biochemistry and biophysics of mitochondrial membranes* (ed. G. F. Arzone *et al.*), p. 241. Academic Press, New York (1972).

第二章

[41] # 向列相中的长程序和短程序

"当你思考时, 你没有感到暗中侵扰了什么东西?"

保罗 · 瓦雷里

2.1 序参数的定义

向列相的对称性比高温时的各向同性相的对称性低, 我们说向列相"更有序"来定性地表达这个事实. 为了将这个事实置于一个定量的基础之上, 我们需要定义一个序参数, 在向列相时它不为零, 但是在各向同性相时, 由于对称性的原因, 它为零. 在一些物理系统中, 序参数的适当选择是明显的. 例如, 在铁磁体中, 序参数就是磁化强度 $\boldsymbol{M}$; 这是一个矢量, 它有三个独立分量 $\boldsymbol{M}_\alpha$. 在向列相中, 这种选择却不是这么简单, 我们将逐步讨论这一点.

2.1.1 微观方法

2.1.1.1 简单棒

刚性棒是允许呈现向列相行为的最简单类型的物体. 将棒的长轴用单位矢量 $\boldsymbol{a}$ 表示, 假定棒具有绕 $\boldsymbol{a}$ 的完全柱对称性, 向列相轴 $\boldsymbol{n}$ 的方向 (即分子排列的平均方向) 沿实验室坐标系 (x, y, z) 的 z 轴. 我们用极角 θ 和 ϕ 来定义 $\boldsymbol{a}$ 为

$$a_x = \sin\theta\cos\phi$$

$$a_y = \sin\theta\sin\phi$$

并且

$$a_z = \cos\theta$$

棒的排列状态可以用分布函数 $f(\theta,\phi)\mathrm{d}\Omega$ (它给出了在绕 (θ,ϕ) 方向很小的立体角 $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ 内发现棒的概率) 来描写, 从第 1 章的讨论我们知道, 在常规的向列相中:

1. $f(\theta,\phi)$ 和 ϕ 无关 (因为向列相关于 $\boldsymbol{n}$ 有完全的柱对称性); [42]
2. $f(\theta) = f(\pi-\theta)$ ($\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 方向是等价的). (2.1)

$f(\theta)$ 的一般形式如图 2.1 所示.

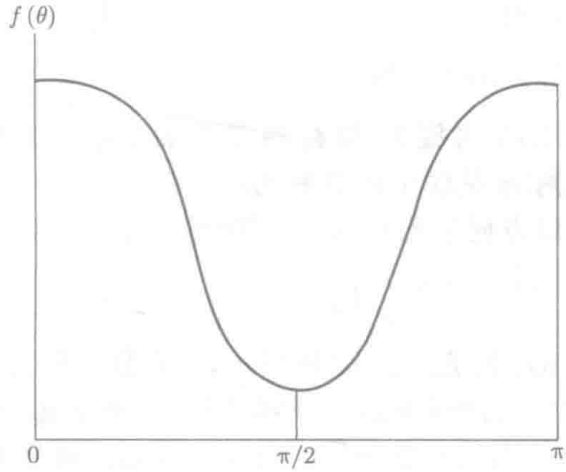


图 2.1 棒系统向列相的分布函数 $f(\theta)$. 在 $\theta=0$ 或 π 处, $f(\theta)$ 取极大值 (即分子与光轴平行); 在 $\theta=\pi/2$ 处, $f(\theta)$ 取极小值.

现在我们不希望通过函数 $f(\theta)$ 的详尽形式, 而是用一个相关的数值参数来表征排列状况. 首先想到的是利用平均值

$$\langle\cos\theta\rangle = \langle\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{n}\rangle = \int f(\theta)\cos\theta\mathrm{d}\Omega$$

但是, 根据性质 2, 这一项为零: 即没有平均偶极子. 因此我们必须求助于高阶多极子. 给出重要答案的第一个多极子是四极子, 定义为

$$S = \frac{1}{2}\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle = \int f(\theta)\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)/\mathrm{d}\Omega \tag{2.2}$$

当 $\theta=0$ 或 π 时, 如果 $f(\theta)$ 为极大值, 即完全平行取向时, $\cos\theta=\pm1$, 所以 $S=1$. 另一种情况是当 $\theta=\pi/2$, $f(\theta)$ 取极小值, 即垂直取向时, $S=-1/2$†. 最后, 如果取向完全随机分布时 ($f(\theta)$ 与 θ 无关), 于是 $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$, 即 [43]
$S=0$. 因此, S 是排列的一种度量.

† 然而, 从物理基础上来说, 很难发明一个棒状系统, 它会优先形成垂直排列.

2.1.1.2 与核磁共振谱的关系

量 S 可以通过核磁共振实验来测量. 为了明白这一点, 考虑下面 (简化) 的例子. 每一个棒都含有两个 (而且仅含有两个) 质子, 它们的自旋分别为 $\boldsymbol{I}_1$ 和 $\boldsymbol{I}_2(I_1 = I_2 = 1/2)$. 当施加一个外磁场 $\boldsymbol{H}$ 时, 正如后面我们将看到的, 向列相的分子通常将倾向于沿磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向排列, 这样, 在我们的标记法中 $\boldsymbol{H}$ 平行于 z 轴. 每个自旋都与外磁场 $\boldsymbol{H}$ 耦合, 同时还会与另一个质子所产生的偶极子场发生耦合. 描述这种形势的 Hamiltonian 具有以下结构 [1]

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &= -\hbar\gamma\boldsymbol{H}(I_{1z} + I_{2z}) - \frac{(\hbar\gamma)^2}{d^3}\{3(\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{a})(\boldsymbol{I}_2\cdot\boldsymbol{a}) - I_1\cdot I_2\} \\ &= \mathscr{H}_{\text{Zeemann}} + \mathscr{H}_{\text{dipolar}} = \mathscr{H}_{\text{Z}} + \mathscr{H}_{\text{D}}\end{aligned} \tag{2.3}$$

式中 $\hbar\gamma\boldsymbol{I}_1, \hbar\gamma\boldsymbol{I}_2$ 分别是自旋 $\boldsymbol{I}_1$ 和 $\boldsymbol{I}_2$ 的磁矩, $\boldsymbol{a}$ 是沿棒的单位矢量, d 是两个质子之间的距离, γ 是质子的旋磁比.

利用下式可以方便地测量偶极子场

$$H_{\text{L}} = \hbar\gamma/d^3$$

H_{L} 的数量级为 $1G$, 相应的进动频率 γH_L 的数量级为 10^4s^{-1}. 在向列相中, 分子长轴的方向 (即矢量 $\boldsymbol{a}$) 随时间而迅速变化 (典型的时间常数 $\sim 10^{-9}$s). 在这个快速运动的极限条件下, $\mathscr{H}_{\text{dipolar}}$ 可以被其关于 $\boldsymbol{a}$ 方向的平均值所取代, 我们将称其为 $\mathscr{H}_{\text{D}}$. 为了求出 $\mathscr{H}_{\text{D}}$, 我们利用平均值

$$\langle a_z^2\rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}S$$

$$\langle a_x^2\rangle = \langle a_y^2\rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}S$$

以及

$$\langle a_x a_z\rangle = \langle a_y a_z\rangle = \langle a_x a_y\rangle = 0$$

由此得到下列平均 Hamiltonian

$$\mathscr{H}_{\text{D}} = \Delta(-2I_{1z}I_{2z} + I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y}) \tag{2.4}$$

这里为叙述简洁起见, 我们设

$$\Delta = \hbar\gamma S H_{\text{L}}$$

既然质子的自旋为 1/2, 所以我们有

$$I_{1z}^2 = I_{1x}^2 = I_{1y}^2 = \frac{1}{4}, \text{ 等}$$

这样利用总自旋 $\boldsymbol{I}=\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{I}_2$, 我们就可以非常简单地写出 (2.4) 式的 Hamiltonian. 利用等式 [44]

$$I_z^2=(I_{1z}+I_{2z})^2=I_{1z}^2+I_{2z}^2+2I_{1z}I_{2z}=\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+2I_{1z}I_{2z}$$

以及其他类似的关系, 我们得到

$$\mathscr{H}_{\mathrm{D}}=\frac{1}{2}\Delta(-2I_z^2+I_x^2+I_y^2)+\text{常数}$$

式中的常数项对我们所关心的能级差没有贡献, 可以不予考虑. 于是, (2.3) 式的自旋 Hamiltonian 化简为

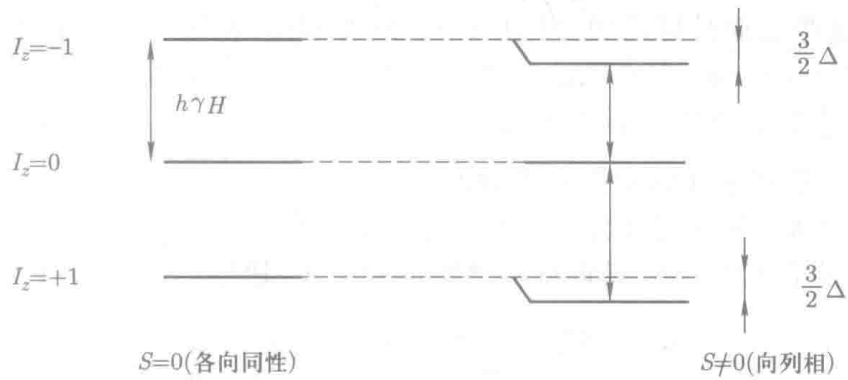
$$\overline{\mathscr{H}}=-\hbar\gamma HI_z+\frac{1}{2}\Delta(-3I_z^2+\boldsymbol{I}^2) \tag{2.5}$$

$\overline{\mathscr{H}}$ 可以证明与算符 $\boldsymbol{I}^2=I_x^2+I_y^2+I_z^2$ 和 I_z 对易. 因此, $\overline{\mathscr{H}}$ 的能级可以用两个量子数来表示: 一个数是 I, 并使得 $\boldsymbol{I}^2=I(I+1)$, 另一个数是 I_2, 它取从 $-I$ 到 $+I$ 之间的全部整数值.

对于两个 1/2 的自旋, 总自旋 I 只可以取两个值 $I=0$ (单态) 和 $I=1$ (三度简并态). 可以证明单态在核磁共振实验中是观察不到的, 因此我们只剩下三度简并态 $I=1$, 它的三个能级分别对应于 $I_z=-1,0,1$. (2.5) 式中包含 $\boldsymbol{I}^2$ 的项对这三个能级是相同的, 因此在能级差的讨论中也可以略去. 这样我们有进一步的简化为

$$\overline{\mathscr{H}}\to-\hbar\gamma HI_z-\frac{3}{2}\Delta I_z^2$$

相应的能级如下所示



该图表明存在两个容许跃迁. (根据一般光谱规则, 从 $I_z=+1$ 到 $I_z=-1$ 的第三个跃迁是禁止的) 相应的频率为

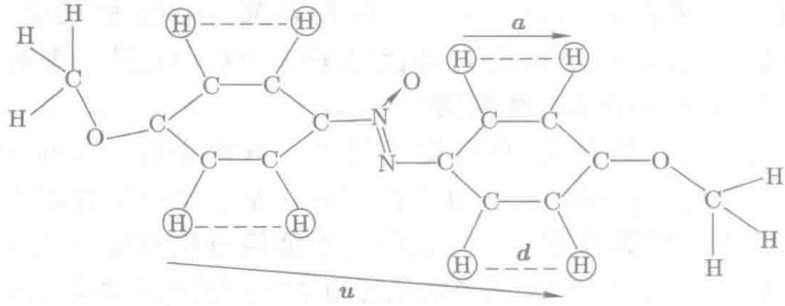
$$\omega=\gamma\left(H\pm\frac{3}{2}H_{\mathrm{L}}S\right) \tag{2.6}$$

因此, 当从各向同性相 ($S=0$) 转变到向列相 ($S\neq 0$) 时, 共振谱线将发生分裂, 其能级差为 $3\gamma H_{\mathrm{L}}S$.

如果质子间的距离 d 是固定的 (刚性分子), 并且是已知的, H_{L} 已知, 因此序参数 S 就可以直接从核磁共振谱线分裂的实验来求出. 很早就有人进行过这类实验, 大约在 1953 年首次得到了液晶 PAA 的核磁共振数据 [2]. 这里我们有两类质子:

[45] 1. 分子两端的六个甲基质子. 它们快速地旋转, 并且不产生任何有意义的谱线分裂;

2. 苯环上的八个质子. 它们分成四对, 每对质子几乎不与其他对耦合. 下列 PAA 图显示了这些质子对.



作为第一步近似, 我们可以忽略 $\boldsymbol{a}$ 与分子实际长轴 $\boldsymbol{u}$ (如上图) 之间的夹角, 于是我们复原上述的简单模型. 每对质子间距 d 为 2.45 Å, 于是 $H_{\mathrm{L}}=2.9G$. S 的典型数值在 0.4 (PAA 向列相的温度上限) 到 0.6 (其向列相的温度下限) 之间. Saupe 与其合作者 [3] 已经进行了这类实验的详尽测量. 这些数据是精确的, 因为每条谱线都很窄: 在液体中所熟悉的 "运动致窄" (motional narrowing) 效应 [1] 在向列相中也发现了. 关于这个课题的综述文章请参考文献 [4-6].

2.1.1.3 任意形状的刚性分子 [7,8]

设 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 是固定在分子上的三个正交的单位矢量, 排列的有序程度可以通过下式将 (2.2) 式进行自然推广来定义 (通常称为 "序矩阵")

$$S_{ij}^{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\langle 3i_\alpha j_\beta-\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\rangle \tag{2.7}$$

式中, $\alpha,\beta=x,y,z$ 是实验室坐标系的分量, 而 $i,j=a,b,c$, $\delta_{\alpha\beta}$ 和 δ_{ij} 是 Kronecker 符号; 角括号 $\langle\cdots\rangle$ 表示热平均值. 张量 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 关于指标 i,j 和 α,β 是对称的, 而且每一对都是零迹张量, 即

$$S_{ij}^{\alpha\alpha}=0,\quad 和\quad S_{ii}^{\alpha\beta}=0 \tag{2.8}$$

(我们使用了通常的记号, 这里采用了求和规则, 即重复指标意味着对所有分量求和, $S^{\alpha\alpha}=S^{11}+S^{22}+S^{33}$) 在第 1 章我们已经看到, 通常向列相的结构关于光轴具有完全的旋转对称性. 让我们再次将光轴选为 z 轴, 那么这个性质就意味着等式

$$S_{ij}^{xx}=S_{ij}^{yy} \quad 和 \quad S_{ij}^{xy}=0 \tag{2.9}$$ [46]

进一步, x,y 平面是结构的反映面, 由此我们得到

$$S_{ji}^{zx}=S_{ij}^{zy}=0 \tag{2.10}$$

这样, 在通常单轴向列相结构中, $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 的非零分量只有

$$S_{ij}^{zz}=-2S_{ij}^{xx}=-2S_{ij}^{yy}=S_{ij} \tag{2.11}$$

即一个刚性分子的排列状态可以用一个 (3×3) 的矩阵 S_{ij} 来描述, 它是对称零迹张量.

注意 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 可以描述较低对称性的状态. 就从 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 的结构来看, "序矩阵" S 是对称的零迹实矩阵. 因此, 在一个适当选择的正交参考坐标系 (x,y,z) 中, 它能够被对角化. 再一次我们写出

$$S_{ij}^{xy}=S_{ij}^{xz}=S_{ij}^{yz}=0$$

和

$$S_{ij}^{xx}+S_{ij}^{yy}+S_{ij}^{zz}=0$$

但是, 一般说来 $S_{ij}^{xx}\neq S_{ij}^{yy}\neq S_{ij}^{zz}$. 一个由这样序矩阵所表征的相, 其对称性比我们刚才描述的通常的向列相要低. 它具有三个对称平面 (xy,xz 和 yz), 三个二重轴 (x,y,z) 和一个反演点: 这是双轴相 (图 1.6). 正如在第 1 章中所指出的, 这些相已经在溶致系统、聚合物和小分子热致系统中观察到了 [9].

分子所携带的两个任意自旋 $\boldsymbol{I}_1$ 和 $\boldsymbol{I}_2$ 之间的平均偶极子相互作用 $\overline{\mathscr{H}}_{12}$ 完全可以用 S_{ij} 表示出来, (2.3) 式推广为

$$\overline{\mathscr{H}}_{12}=-\frac{\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{d^3}\{3(\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{u})(\boldsymbol{I}_2\cdot\boldsymbol{u})-\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{I}_2\} \tag{2.12}$$

其中 $\hbar\gamma_1\boldsymbol{I}_1$ 和 $\hbar\gamma_2\boldsymbol{I}_2$ 是和自旋 $\boldsymbol{I}_1$ 和 $\boldsymbol{I}_2$ 相关的磁矩, $\boldsymbol{u}$ 是沿 $(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)$ 方向的单位矢量, 并且 $d=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$.

为了展示序矩阵 (再一次使用求和惯例), (2.12) 式很容易转换成

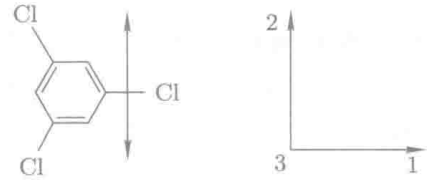
$$\overline{\mathscr{H}}_{12}=-\frac{2\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{d^3}\left(\frac{3}{2}u_\alpha u_\beta-\frac{\delta_{\alpha\beta}}{2}\right)I_{1\alpha}I_{2\beta} \tag{2.13}$$

[47] 求平均后,

$$\overline{\mathscr{H}}_{12} = -\frac{2\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{d^3} S_{uu}^{\alpha\beta} I_{1\alpha} I_{2\beta} \tag{2.14}$$

这样, 通过详细分析刚性分子在向列相的高分辨率核磁共振谱, 原则上我们可以重构矩阵 S_{ij}. 然而, 实际上这常常稍微有点复杂, 因为向列相的分子具有很多核自旋, 它们的核磁共振谱很复杂. 在下一节中我们将简要描述的 NMR 四级分裂事实上可以提供更明晰的数据.

为了避免一个大分子固有的复杂性, 研究在向列相中适当的溶质分子有时要更方便些. 如果这些溶质分子的形状不是球形的, 那么它们就会受到相邻向列相分子的作用而排列, 这种排列也可以用一个矩阵 $\widetilde{S}_{ij}$ 来表征, 虽然没有直接的方法将 $\widetilde{S}_{ij}$ (溶质) 和 S_{ij} (向列相溶剂) 联系起来, 然而 $\widetilde{S}_{ij}$ 可以给出一些有关数量或有序程度的信息. 这样一种溶质的较好例子就是 1, 3, 5 替位的三氯苯 [10].



这是一个特殊的例子, 分子中只有三个 (等价的) 质子, 如果我们定义分子轴如上图所示, 则 $\widetilde{S}$ 是一个对角矩阵. 此外, 因为绕第 3 轴的三次对称, 所以 $\widetilde{S}_{11} = \widetilde{S}_{22} \left(= -\frac{1}{2}\widetilde{S}_{33}\right)$. 如果 $\boldsymbol{u}$ 是三个质子–质子矢量的任意一个, 那么我们也有 $S_{uu} = \widetilde{S}_{11} = \widetilde{S}_{22}$. 我们称其为单参数 $\widetilde{S}$. 利用 $\widetilde{S}$, 三个质子的平均自旋 Hamiltonian, 包括偶极性耦合, 可以表示为

$$\begin{aligned}\overline{H} = &-\gamma H(I_{1z} + I_{2z} + I_{3z}) \\ &+\Delta\{\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{I}_2 + \boldsymbol{I}_2\cdot\boldsymbol{I}_3 + \boldsymbol{I}_3\cdot\boldsymbol{I}_1 - 3(I_{1z}I_{2z} + I_{2z}I_{3z} + I_{3z}I_{1z})\}\end{aligned}$$

式中

$$\Delta = \gamma H_{\mathrm{L}}\widetilde{S}$$

引入总自旋 $\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_1 + \boldsymbol{I}_2 + \boldsymbol{I}_3$, 我们就有非常简单的形式

$$\overline{\mathscr{H}} = -\gamma H I_z + \frac{1}{2}\Delta(I^2 - 3I_z^2) + \text{常数}$$

对能级和所允许跃迁的完整分析表明在向列相中存在三个共振频率, 从谱线分裂可以直接测量 $\widetilde{S}$. 实验表明, 在各种向列相溶剂中, $\widetilde{S}$ 的范围为 $0.08 \sim 0.10$ (取决于温度). Diehl 和 Khetrapal, 最近又是 Emsley 和 Linton[6] 综述了溶质的核磁共振研究.

2.1.1.4 用磁共振和柔性分子决定序参数的其他方法 [48]

除了核磁共振中偶极效应外, 也有其他的磁共振方法来测量序参数 S_{ij}: 利用自旋 $I \geqslant 1$ 的核, 例如 ^{14}N [11] 或氘 [12] 研究核磁共振四极分裂; 以及研究含自由基溶液的电子自旋共振 (ESR) 中 Zeeman 效应和超精细耦合的各向异性 [13]. 后一个方法有一个优点: 高信号强度可以使这个方法应用到非常小的样品中. 然而, 它也有几个缺点: 第一, 它总是研究溶质的排列, 而不是向列相本身的序矩阵; 第二, 应用于核磁共振的快速运动的极限 ($\mathscr{H}$ 简化为 $\overline{\mathscr{H}}$) 在这里并不总能得到; 这时电子的特征频率就可能与 $1/\tau_{旋转}$ 相当, 从而我们得到较宽的谱线, 因此 S_{ij} 值的测量就变得不够准确了.

鉴于这个方法探测分子确定部分的精度和能力, 我们发现回想起核磁共振四级分裂技术的主要特征是有用的. 一个具有电四极子的核的 Hamiltonian, 除了 Zeeman 部分以外, 还包括一个因相邻电子云的存在而引起它和场梯度间的相互作用的贡献 [1]

$$Q = V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \tag{2.15}$$

(这里再次应用求和惯例) $V_{\alpha\beta} = \partial^2 V/(\partial x_\alpha \partial x_\beta)$ 是场梯度张量. 它经常被认为具有良好精度的单轴对称性 (例如 D–O 和 C–D 键). $Q_{\alpha\beta}$ 是核电四级矩, 可以表示为核自旋的二阶无迹张量

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - I(I+1)\delta_{\alpha\beta} \right) \tag{2.16}$$

(eQ 是核在状态 $I_z = I$ 的电四极子, 当 $I \geqslant 1$ 时, 它不为零, 因此可用氘或 ^{14}N.) 如果我们考虑单轴键, 并且设 $\boldsymbol{u}$ 为沿键方向的单位矢量,

$$V_{\alpha\beta} = V_{uu} \left(\frac{3}{2} u_\alpha u_\beta - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2} \right) \tag{2.17}$$

这给出

$$Q = \frac{3}{2} V_{uu} Q_{uu} \tag{2.18}$$

在这些实验中, 四极能是 Zeemann 项的一个弱微扰, 这样我们就能够简单地根据微扰理论求出能级差. 如果 m 是 I_z 量子数, 那么 $|m\rangle$ 就是 [49]
对应的本征矢量, 如果 z 沿着磁场方向 (在现阶段向列相的主轴没有具体指明),

$$E_m = -\gamma \hbar H m + E'_m \tag{2.19}$$

这里

$$E'_m = \langle m | \mathscr{H}_Q | m \rangle \tag{2.20}$$

为了求出 (2.20) 式, 首先采用实验室坐标系来表示 Q_{uu} 是很方便的 (希腊指数), 从

$$Q_{uu} = \frac{eQ}{6I(2I-1)}(3I_u^2 - I(I+1)) \quad 和 \quad I_u = u_\alpha I_\alpha$$

我们得到

$$Q_{uu} = \frac{eQ}{6I(2I-1)}(3u_\alpha u_\beta I_\alpha I_\beta - I(I+1))$$

或者

$$Q_{uu} = \frac{1}{3}\frac{eQ}{I(2I-1)}\left(\frac{3}{2}u_\alpha u_\beta - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2}\right)I_\alpha I_\beta$$

由角平均得到

$$\langle Q_{11}\rangle = \frac{1}{3}\frac{eQ}{I(2I-1)}\langle S_{uu}^{\alpha\beta}\rangle I_\alpha I_\beta \tag{2.21}$$

这样, 在四极交互作用存在的情况下序参数 $\langle S_{uu}^{\alpha\beta}\rangle$ 以类似于 (2.14) 式的方式很自然进入了能级表达式中. 这个方法的优点就是在氘化样品中偶极相互作用常常被忽略不计, 这样我们就能解决复杂分子中的光谱问题.

利用 $\langle m|I_z^2|m\rangle = m^2, \langle m|I_x^2|m\rangle = \langle m|I_y^2|m\rangle = \frac{1}{2}(I(I+1)-m^2)$ 以及所有其他元素为零, 能级就变成

$$\begin{aligned} E_m &= -\hbar\gamma H m + E'_m \\ E'_m &= \frac{V_{uu}eQ}{2I(2I-1)}\left(\frac{3}{2}m^2 - I(I+1)/2\right)\langle S_{uu}^{zz}\rangle \end{aligned} \tag{2.22}$$

这个结构类似于 (2.5) 式, 再一次跃迁对应于 $|\Delta m| = 1$. 因此对于氘核 $(I=1)$ 来说, 各向同性相的共振谱线分裂成双线, 其原因正如我们在前几节所解释的那样

$$\delta\nu = \frac{3V_{uu}eQ}{2}\langle S_{uu}^{zz}\rangle \tag{2.23}$$

既然 $V_{11}eQ$ 是一个已知量 (四极分裂常数 D), 测量 $\delta\nu$ 就是直接测量 $\langle S_{uu}^{zz}\rangle$. 如果我们设序矩阵的主轴为 x, y, z, 那么我们就得到

[50]

$$\delta\nu = \frac{3V_{11}eQ}{2}(\langle S_{uu}^{zz}\rangle a_z^2 + \langle S_{uu}^{yy}\rangle a_y^2 + \langle S_{uu}^{xx}\rangle a_x^2) \tag{2.24}$$

此处 a_i 是磁场和主轴之间的方向余弦. 旋转样品可以独立测量每一个分量. 实际上, 抗磁性相互作用倾向于沿磁场中最大磁化率方向排列. 利用一个 "动力学诀窍", Yu 和 Saupe 能够证明在月桂酸钾-1-葵脂-D_2O 三元系统中存在一个相, 其 $\langle S_{uu}^{zz}\rangle \neq \langle S_{uu}^{yy}\rangle \neq \langle S_{uu}^{xx}\rangle$. 这个结果加上谱线的锐度就提供了双轴向列相存在的证据 [9].

这个技术另一个有意义的特征是序矩阵在微观上是严格确定的: 我们可以测量一个给定键的序. 例如, 如果我们在一个分子中一个特殊的位置氘化烃基链, 就能探测所考虑的 C–D 键的有序程度. 改变位置进行测量, 我们就能得到分子中 S 的分布图. 事实上, 不可能这样选择氘化. 在 Deloche 等人对 [对苯二亚甲基–二 (4–全氘代丁基–2, 6–二氘代苯胺)] TBd–BA 和 [4–丁氧基苯亚甲基–4′–全氘代辛基–2′,6′–二氘代苯胺] BOBd–OA 的实验中, 他们 [14] 能够识别分子中所有的 C–D 键 (这个独特的解决方法就是如前所述, 忽略了氘之间的偶极相互作用).

$$-\underset{(n-1)}{C}D_2-\underset{(n)}{C}D_2-\underset{(n+1)}{C}D_2$$

与 S_{uu}^{zz} (z 方向是最大磁化率方向) 成比例的谱线分裂沿着烃基链变化相当大 (图 2.2). 在两种情形中, 外面的甲基组在向列相时很少有序, 并且有序程度由刚性核心向链端单调地减少. 一件很有趣的事情就是注意到链在向列相中似乎并不比在更低温度的近晶相中更加无序. 此外, 序参数的温度相关性取决于它们在分子中的位置. 随着温度的增加, 靠近链端的序参数 S 比在苯环或附近处减少得更快. 这就给出了一个测量刚性棒图像的方法, 并且说明了与统计理论比较的困难性, 在统计理论中, 分子的详尽本质被忽略了, 而实验却常常测量相应于分子所有键的难以确定权重的 S 的平均值. 溶致液晶是一个极端例子, 例如在组成水合皂的分子中, 基本上没有刚性部分 (至少在高温相时).

然而, 为了定义一个序参数, 却要集合许多量, 比如分子中所有 C–D

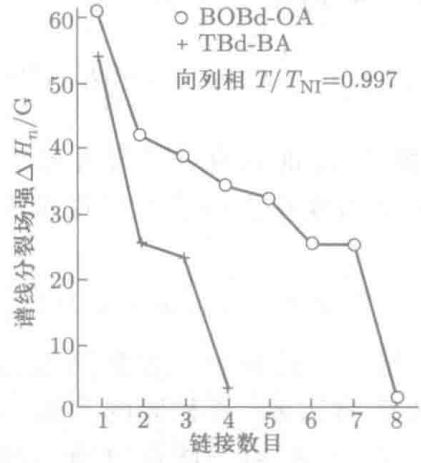


图 2.2 在向列相液晶 (BOBd-OA;TBd-BA) 中, 沿着分子的烃基链取向 C–D 键的序参数随位置变化的关系. 注意靠近链端时序参数突然减少 (横坐标的数字代表从核心开始向外展开的距离). (Deloche 等人 [15].)

键的 S, 确实是一件令人头疼的事. 这就提出, 我们应该回到序参数更宏观的定义上去, 这与分子刚性的任何假设无关. 这就是第 2.2 节的内容.

[51] **2.1.1.5 分布函数更高阶矩的决定**

现在让我们暂时回到刚棒图像中来, 我们在第 2.1.1.1 节中利用刚棒图像引入了单轴向列相中序参数的记号. 因为有对称性 $\theta \to \pi - \theta$, 所以很明显单粒子分布函数 $f(\theta)$ 中所有的奇数矩都为零. 另一方面, 所有的偶数矩都不为零, 由此我们可以计算 $f(\theta)$. 向完成这个任务走的一步就是测量第四矩, P_4 为

$$\langle P_4(\cos\theta)\rangle = \langle 35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3\rangle/8 \tag{2.25}$$

(由以下三个条件就很容易求出 P_4, 即: 它包含一个 $\cos^4\theta$ 项, $\langle P_4(\cos\theta)\rangle_{\text{各向同性}} \equiv 0$ 并且 $P_4(1) = 1$.)

有几种技术可以进行这种测量. 已经使用了 Raman 散射、弹性中子散射以及电子顺磁共振 (EPR) 线形状分析技术 [16-19]. 不幸的是, 相互之间的结果很不一致.

适当选择振动带 (对应于 C≡N 或 C–C 键) 的 Raman 散射使我们能够测量向列相分子中所选择的取向序, 散射光来源于所考虑键的热激发振动所产生的电极化率的调制. 在 Raman 频率, $\omega + \delta\omega$, 辐射极化为

[52]
$$P_i(\omega + \delta\omega, \boldsymbol{r}) = \alpha_{ij}(\delta\omega, \boldsymbol{r}) E_j^{\text{loc}}(\omega, \boldsymbol{r}) \tag{2.26}$$

其中 α_{ij} 是位于 $\boldsymbol{r}$ 处的键的极化率, $E_j^{\text{loc}}(\omega, \boldsymbol{r})$ 是作用在 $\boldsymbol{r}$ 的局域场, 它与宏观场 $\boldsymbol{E}$ 线性相关. 在一般基态, 这个关系为

$$E_j^{\text{loc}}(\omega, \boldsymbol{r}) = \int l_{jk}(\omega, \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') E_k(\boldsymbol{r}') \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'$$

局域场模型认为短程相关性, 即具有分子尺寸量级的 $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$, 是积分的主要权重. 既然外场振动出现在大得多的长度范围内, 因此我们常常写成

$$E_j^{\text{loc}}(\omega, \boldsymbol{r}) = L_{jk}(\omega, \boldsymbol{r}) E_k(\boldsymbol{r}) \tag{2.27}$$

注意不仅角相关性, 而且短程位置相关性都隐藏在 Lorentz 张量 L_{ij} 里. 也注意到 L_{ij} 用不着表现出和 α_{ij} 有相同的主轴. 由于短程序没有重大的变化, 并且受到同样评论的折射率测量也确实测出 S 的值 (图 2.3) 和其他技术测出的结果差不多, 所以在此基础上, 我们就能进一步考虑将 $\alpha_{ij} L_{jk} = \alpha_{ik}^{\text{eff}}$ 作为有效极化率, 这样就可以进行平均过程.

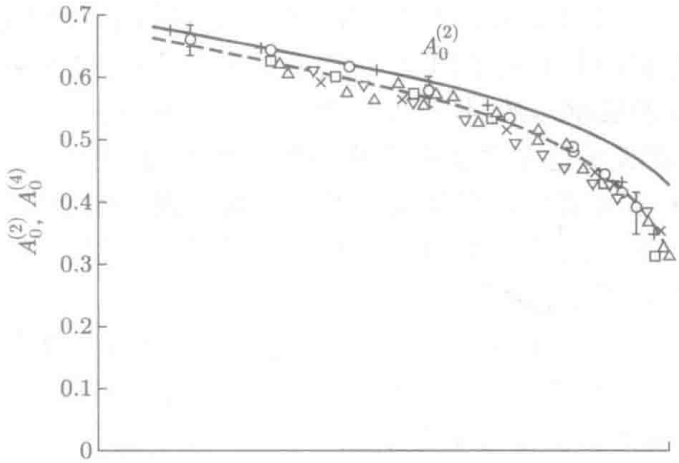


图 2.3 在 MBBA 中利用不同技术测量 S 值的比较: 圆圈, Raman; 方块, NMR; 十字叉, 双折射; 三角形, 抗磁各向异性 (见参考文献 [15] 及其中的参考文献). 实线对应在第 2.2.2.1 节中描述的 Marie-Saupe 理论, 虚线对应由 Humphries、James 和 Luckhurts 对这个理论所做的改进 [20].

根据 (2.26) 和 (2.27) 式, 很清楚散射振幅比例于 [53]

$$a = \alpha + \beta_{ij} S_{ij}$$

其中 α, β_{ij} 是实验几何的函数 (特别是入射和散射偏振) 并且 S_{ij} 是相对于 "分子轴", 实际上就是主轴 α_{ik}^{eff} 定义的 (在求平均之前).

于是 Raman 强度与平均值

$$\langle a^2 \rangle = \alpha^2 + 2\alpha\beta\langle S \rangle + \beta^2 \langle S^2 \rangle$$

成正比 (这里我们略去所有指数).

假定我们知道 α^{eff} 为主轴. 在参照系

$$\boldsymbol{\alpha}^{\text{eff}} = \alpha_0 \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

称 β 为 $\boldsymbol{\alpha}^{\text{eff}}$ 的第三轴相对于向列相光轴的角度. 很明显, 平均值包含 $\alpha_0, a, b\langle \cos^2 \beta \rangle$ 和 $\langle \cos^4 \beta \rangle$, 由强度比可以消去 α_0. 在向列相的背散射几何中, 我们可以建立三个这样的比

$$\frac{I_{yz}}{I_{zz}}, \quad \frac{I_{zy}}{I_{yy}}, \quad \frac{I_{yx}}{I_{xx}}$$

在 $I_{\alpha\beta}$ 中, 第一个指数指入射偏振, 第二个指散射偏振 (z 即光轴). 如果我们在各向同性相加上退偏振测量, 就得到第四个方程, 并且假定主轴和主值都不是温度的敏感函数, 我们就能求出四个未知数 $a, b, \langle\cos^2\beta\rangle, \langle\cos^4\beta\rangle$. a 和 b 应与温度无关这个事实被用来检验一致性, 这项工作是由 S. Jen 等人完成的 [16]. S 测量与利用其他技术所得到的值是一致的. 更引人注目的是关于 P_4 的结果, 在接近各向同性-向列相相变温度 T_{NI} 时, 发现它们很小而且常常是负的!

其他的技术已经使用过了: X 射线或中子的准弹性散射在大角度散射极限下给出了接近单粒子分布函数 [18, 21]. 确实, 在那个极限下, 干涉能够被忽略, 而散射截面由单分子项

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \simeq \sum_{MN} a_M a_N \langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_M}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_M}\rangle \tag{2.28}$$

[54] 所支配, 其中 a_M 是 (相干) 散射长度, $\boldsymbol{r}_M$ 是所考虑分子在中子散射情形下的第 M 个核子或者在 X 射线情形下的第 M 个电子云的实验室坐标系中的位置. 求和遍及分子的所有部分. 在分子坐标系中表示 $\boldsymbol{r}_M$ 为 (使用第 2.1.1.3 节的记号)(注意既然在这个极限中, 分子间的干涉项是忽略不计的, 那么分子的总体平移也可以忽略.)

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \simeq \sum_{MN} a_M a_N^* \langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_\alpha i_\alpha (r_{Mi}-r_{Ni})}\rangle$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \simeq & \sum_M |a_M^2| - \frac{1}{2!}q_\alpha q_\beta \langle i_\alpha j_\beta\rangle \\ & \times \sum_{MN} a_M a_N^* (r_{Mi}-r_{Ni})(r_{Mj}-r_{Nj}) + \frac{1}{4!}q_\alpha q_\beta q_\gamma q_\delta \langle i_\alpha j_\beta k_\gamma l_\delta\rangle \\ & \times \sum a_M a_N^* (r_{Mi}-r_{Ni})(r_{Mj}-r_{Nj})(r_{Mk}-r_{Nk})(r_{Ml}-r_{Nl})\end{aligned}$$

这样散射截面的角相关性分析就提供了一种手段, 只要我们知道了分子的形状因子 (例如 $\sum_{MN} a_M a_N (r_{Mi}-r_{Ni})(r_{Mj}-r_{Nj})$) 就能测量序矩阵 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 和它的高阶矩. 原则上在分子刚性的假设下利用分子模型也可以计算出它们. 这就得到了温度不相关形状因子, 以此可估计出序矩阵. 最好的办法或许是利用 NMR 四极分裂所得到的实验结果来估计与温度相关的形状因子. 利用刚棒近似已经估计出 PAA 的 P_2 和 P_4. 尽管 P_4 的值很 "小" (不久后将讨论), 但是比在纯 5CB(4′-戊基-4-氰基联苯) 和 20% 的 BBCA (BBCA: N-(4′-丁氧基苄叉)-4-氰基苯胺) 溶解在 MBBA 上利用

Raman 散射所得到的结果大, 和纯 MBBA (除了接近 T_{NI}, 不幸地, 因为衰变问题中子数据不很可靠) 及 4.O.8 (N-(4′-丁氧基苄叉)-4-辛基苯胺) 的实验结果还算相当.

由硝基氧自旋探针的 EPR 线形状也能测量 P_4. 确实, 主要的弛豫过程通过 Landé 和超精细张量与分子的角涨落有关. 这样线宽就由 "摩擦" 系数所决定, 用 Kubo 型公式 [19] 就可以表示为

$$D \propto \int \langle S_{ij}^{\alpha\beta}(0) S_{ij}^{\gamma\delta}(t) \rangle \mathrm{d}t \tag{2.29}$$

这里分析又一次要求作刚棒假设, 并且得到的信息对应于非液晶的 "客体" 分子. 在 MBBA 和 5CB 加 3-螺 (2′-N-氧-3′, 3′-二甲基恶唑烷)-5α-胆甾烷所进行的实验得到的 P_4 值明显高于用 Raman 散射实验所得到的值 [19]. 遗憾的是, 只研究了远离 T_{NI} 几个温度的情况. [55]

在图 2.4 中我们画出了用不同技术和不同的化合物所得到的曲线 $P_4 = f(P_2)$. 实验点的散乱可能不像初看上去那么大. 中子散射和 Raman 散射之间的一致性, 尽管或许是偶然的, 但还是令人鼓舞的. 进一步由此认为不同技术之间的差别可能不是那样大, 但是氰基化合物和其他化合物之间的差别相当大. 在这些系统中, 对相关性是非常重要的, 它们对任何数据 (所有的数据都基于单粒子近似) 的解释和相变物理都具有深刻的影响. 溶质分子无须对那些对相关性敏感.

在图 2.4 中, 两条其他的曲线也画出来了: 按照向列序的 Maier 和 Saupe(MS) 理论和一个限制得到的 $P_4 = f(P_2)$ 的函数关系, 超过这个限制, (P_4, P_2) 对就和它们的定义不相干了. 这个限制是从 Schwartz 不等式得到的 [56]

$$\langle \cos^4\theta \rangle \geqslant \langle \cos^2\theta \rangle^2$$

这就意味着

$$P_4 \geqslant (35P_2^2 - 10P_2 - 7)/18$$

这个限制本身对应 θ 不存在涨落的情况 (向列相序只由 ϕ 简并得到). 发现 P_4 比由 MS 理论预言要小的事实暗示 θ 的涨落没有这个理论所预期的那样大. 注意, 和那些证明在序矩阵 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 中存在五个独立分量具有同样类型的讨论预言在对应的四极矩 $S_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ 有九个分量. 尽管 P_4 提供了最重要的项, 但是其他高阶项的重要性很难确定. 我们回到了令人为难的处境, 因此需要序参数更宏观的定义.

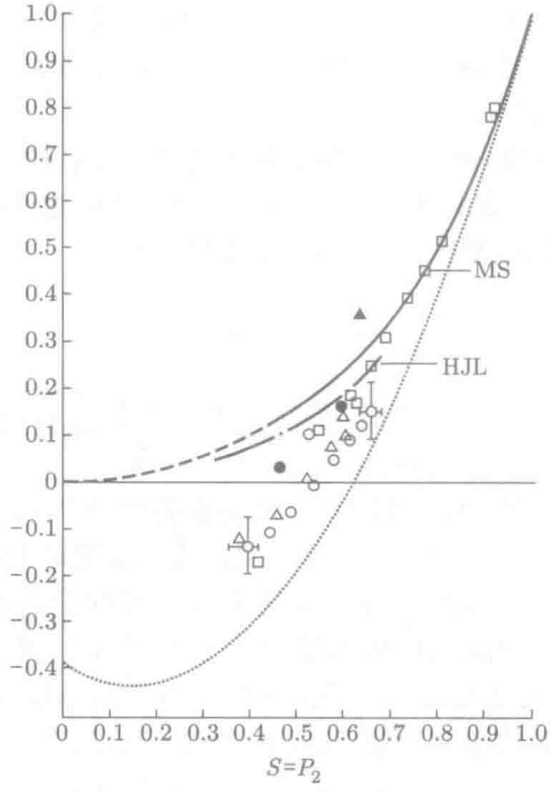


图 2.4 $P_4 = f(S)$ 的函数图. 虚线对应文中所讨论的极限, 上实线对应于在第 2.2.2.1 节中所描述的 Marier-Saupe(MS) 理论; 下实线对应于 Humphry-James-Luckhurst(HJL) 理论. 实三角形代表文中所描述的在 5CB 中客体的 EPR; 正方形, 对纯 MBBA 进行的 Raman 散射; 空三角形, 对 5CB 进行的 Raman 散射; 空圆圈, 对 MBBA 中加 20% BBCA 的混合物所进行的 Raman 散射; 实圆圈, 对 PAA 进行的中子散射. 注意: 一方面 PAA 和 MBBA 结果是相近的; 另一方面, 5CB 和在 MBBA 中加 20% BBCA 的混合物结果也是相近的.

2.1.2 宏观方法

2.1.2.1 张量序参数

人们发现高温的各向同性液体和向列型液晶的一个典型差别就是在于所有宏观性质的测量上. 例如, (由于分子的抗磁性) 磁矩 $\boldsymbol{M}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的关系为

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \tag{2.30}$$

式中 $\alpha, \beta = x, y, z$. 当 $\boldsymbol{H}$ 是静磁场时, $\chi_{\alpha\beta}$ 就是对称张量 ($\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$). 在各向同性液体, 我们有

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$$

而在单轴向列相中 (总是设 z 轴平行于向列相轴),

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{vmatrix} \tag{2.31}$$

为了定义一个序参数, 它在各向同性相时为零, 我们取出磁化率的各向异性部分

$$Q_{\alpha\beta} = G\left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum_\gamma \chi_{\gamma\gamma}\right) \tag{2.32}$$

[57]

我们称 $Q_{\alpha\beta}$ 为张量序参数. $Q_{\alpha\beta}$ 是实对称零迹张量. 归一化系数 G 可以随意选定. 在一个完全取向系统中, 利用设 $Q_{zz} = 1$ 来定义 G 常常是很方便的. 在现阶段我们可以作如下的评述:

1. 选择磁响应函数作为一个出发点纯粹是一种习惯而已, 我们同样也可以用另一个静态响应函数, 例如电极化率或者介电常数 $\varepsilon_{\alpha\beta}$.

另一种可能性就是用某一标准频率 ω, 例如钠光谱的黄色 D 线时的动态介电张量 $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ 来定义序参数. 这有个优点, 就是可以将序参数直接与容易精确测量的折射率联系起来.

然而, 我们宁可用磁化率 χ 来定义序参数, 因为 χ 与分子性质之间的关系理解得比较好, 而 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 与分子性质之间的关系要晦涩难懂得多: 我们将在后面讨论这个问题.

2. 我们关于序参数的定义不只是适用于简单的向列相, 而且也广泛包括各种液晶相. 当适当选择 α, β 轴使对称矩阵 Q 对角化时, 其最一般的结构为

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1+Q_2) \end{vmatrix} \tag{2.33}$$

这对应于已经利用 S 矩阵描述的 "双轴向列相". 在通常的 (单轴) 向列相中, 对角化形式简化为

$$Q_{\alpha\beta} = G\begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_\perp - \chi_\parallel) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_\perp - \chi_\parallel) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_\parallel - \chi_\perp) \end{vmatrix} \tag{2.34}$$

这很容易从 (2.31) 式看出. 正是作为 $Q_{\alpha\beta}$ 的函数的热力学自由能的结构决定最适宜的 $Q_{\alpha\beta}$ 应取 (2.33) 式还是 (2.34) 式, 即我们有一个单轴还是双轴向列相.

2.1.3 微观方法和宏观方法之间的关系

当分子可以近似看作是刚性的, 我们可能希望找到宏观张量 $\chi_{\alpha\beta}$ 或 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 与 (2.7) 式所引入的微观量 $S_{ij}^{\alpha\beta}$ 之间的简单关系. 事实上, 我们关于磁化率 χ 和介电常数 ε 的知识水平一点也不一样.

[58] #### 2.1.3.1 磁化率

既然相邻分子间的磁耦合非常弱, 那么作为一个合理的近似, $\chi_{\alpha\beta}$ 就简单地是各个分子响应之和. 相对于分子坐标系 $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j}=\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$, 我们称 A_{ij} 为一个分子的磁极化张量, 那么根据张量变换的规则

$$\chi_{\alpha\beta}=c\sum_{ij}A_{ij}\langle i_\alpha j_\beta\rangle$$

式中 c 是每立方厘米内的分子数. 利用 (2.7) 式的定义, χ 的各向异性部分被视作是

$$\chi_{\alpha\beta}-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\chi_{\gamma\gamma}=cA_{ij}S_{ij}^{\alpha\beta} \tag{2.35a}$$

预料系数 A_{ij} 随温度的变化很小, 因此, 原则上可以通过研究晶体相的抗磁性来求出 A_{ij} (假定在晶体相中分子的取向是已知的). 根据 (2.9) 式与 (2.10) 式的规则可以简化 $S_{ij}^{\alpha\beta}$. 利用从核磁共振实验求出的序参数 S_{ij}, 通过 (2.35a) 式预测出 $\chi_{\alpha\beta}$, 将该数值与通过实验测量的 $\chi_{\alpha\beta}$ 值进行比较是很有意义的. Sauep 和 Maier 对 PAA 进行了这种研究 [10]. 他们采用了一个单轴棒的简化模型, 在这种情形下, (2.35a) 式简化为

$$\chi_{\parallel}-\chi_{\perp}=c(A_{\parallel}-A_{\perp})S(T) \tag{2.35b}$$

所得到的 $S(T)$ 曲线确实表明了一种温度相关性, 非常类似于从核磁共振数据所求得的关系.

2.1.3.2 介电常数, 折射率, 等

既然一个分子的有效电场是由外电场和所有其他偶极子所产生的场的叠加, 所以讨论这种类型的量与序参数 S_{ij} 或 S 的关系的理论都很不令人满意. 偶极子所产生的场的贡献很大. 在各向同性稠密介质中介电响应的标准理论里, 上述偶极子场近似地包括在 Lorentz 场的形式里.

但是在液晶中却没有明确的方法来推断这个过程. 如上所述, 即使在最简单的情形中, 介电响应也并不仅仅只与角分布函数 f_a 有关, 它还

包含两个分子的相关函数 $g(\mathbf{0}, \boldsymbol{a}|\boldsymbol{r}, \boldsymbol{a}')$, 这是分子间相对距离 $\boldsymbol{r}$ 和取向 ($\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{a}'$) 的函数. 在与序参数 S 与 $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ 关系的文献中, 已经提出的所有近似在关于相关函数 g 的方面都包括了任意的假设, 因此, 从折射率求出的 $S(T)$ 的值也就可能稍微不精确了.

一旦在给定的温度进行标定, 各种技术测量 S 的结果都差不多 (图 2.3). 利用一个局域双轴分子的序矩阵已经讨论过绝对差值 [22]. 它们很少超过 10%. [59]

2.2 向列相序的统计理论

液体的统计力学是困难的, 而向列相的统计力学则更加复杂! 即使采用最简单的物理模型, 也没有得出精确的解. 这里我们简要地综述一下通常采用的几种近似方法.

2.2.1 硬棒和硬盘的平均场计算

2.2.1.1 Onsager 方法

如在第 1 章中所讨论过, 我们可以制备一种由确定的长度 L 和直径 D 的硬棒大分子构成的溶液 (例如烟草花叶病毒). 1949 年 Onsager [23] 讨论了这种系统的统计理论, 并提出了如下假设:

1. 只考虑重要的空间体积排斥效应所产生的力; 棒之间不能互相穿透 †;

2. 棒的体积分数 $\Phi = c \cdot \frac{1}{4}\pi L D^2$ (c 是棒的浓度) 远小于 1;

3. 棒很长 ($L \gg D$). 我们将证明, 实际上在靠近各向同性相–向列相转变时, 有意义的 Φ 值是使得 $\Phi L/D \sim 4$. 因此, 2 和 3 两条事实上是互相联系的.

为了简述 Onsager 的推导, 我们首先从更熟悉的由硬球组成的稀薄气体的情形开始 (浓度为 c, 半径为 r, 而且 $cr^3 \ll 1$). 这里 (每个球的) 自由能的形式 [24] 为

$$F = F_0 + k_B T \left\{ \log c + \frac{1}{2} c\beta_1 + O(c^2) \right\} \tag{2.36}$$

式中 F_0 是一个附加常数, β_1 是排斥体积 (即, 当球 2 处于原点时, 球 1 的中心不能占据的体积), $O(c^2)$ 指含 c^2 的项. 既然球与球的中心距离不得

† 如果要求的话, 也可以将带电棒之间的库仑排斥效应包含在内; 如 Onsager 表明的那样, 它基本上等同于增加棒的有效直径.

小于 $2r$, 所以

$$\beta_1 = \frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

[60]

现在回到我们的硬棒系统, 这里我们不仅要具体指明硬棒的总浓度 c, 而且还要具体指明硬棒的角分布. 我们称 $(cf_{\boldsymbol{a}}\mathrm{d}\Omega)$ 为围绕由单位矢量 $\boldsymbol{a}$ 标记的方向的小立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中单位体积内棒的数目, 附带地注意到, 对整个立体角求和必然得到总浓度 c, 即

$$\int f_{\boldsymbol{a}}\mathrm{d}\Omega = 1 \tag{2.37}$$

将 (2.36) 式做自然推广, 现在得到自由能为

$$F = F_0 + k_{\mathrm{B}}T\left(\int f_{\boldsymbol{a}}\log(4\pi f_{\boldsymbol{a}}c)\mathrm{d}\Omega + \frac{1}{2}c\iint f_{\boldsymbol{a}}f_{\boldsymbol{a}'}\beta_1(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}')\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\Omega'\right) + O(c^2) \tag{2.38}$$

(2.38) 式中第二项描述了由于分子排列 (即 f 不是常数) 而引起熵的降低; 第三项描述了体积排斥效应; $\beta_1(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}')$ 是在方向 $\boldsymbol{a}$ 上的棒对在方向 $\boldsymbol{a}'$ 上的另一棒的排斥体积. 对于长棒, 其尾端效应已被忽略, 所以 β_1 的计算很简单, 如图 2.5 所解释的那样. 结果为

$$\beta_1 = 2L^2D|\sin\gamma| \quad (L \gg D) \tag{2.39}$$

式中 γ 是 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{a}'$ 之间的夹角.

必须强调 (2.38) 式只精确到 c 项, 代表 "平均场" 近似: 没有考虑不同棒之间的相关性.

将自由能 (2.38) 式中的 F 对 $f_{\boldsymbol{a}}$ 取变分, 求极小值, 并满足约束条件 (2.37) 式, 则我们可以得到分布函数 $f_{\boldsymbol{a}}$ 的自洽方程. 这意味着可写出

$$\delta F = k_{\mathrm{B}}T\lambda\int\delta f_{\boldsymbol{a}}\mathrm{d}\Omega \tag{2.40}$$

式中 λ 是一个未知的 Lagrange 不定乘子, 并且给出自洽方程为

$$\log(4\pi f_{\boldsymbol{a}}) = \lambda - 1 - c\int\beta_1(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}')f_{\boldsymbol{a}'}\mathrm{d}\Omega' \tag{2.41}$$

λ 由归一化条件 (2.37) 式确定.

(2.39) 和 (2.41) 式表明, 浓度 c 只是通过组合 $cL^2D =$ 常数 $\times\,\Phi L/D$ 的形式出现. (2.41) 式总有一个 "各向同性" 解 $\left(\text{即 } f_{\boldsymbol{a}} = \dfrac{1}{4\pi}, \text{ 与 } \boldsymbol{a} \text{ 无关}\right)$. 但是, 如果 $\Phi L/D$ 足够大, 它也可能有描述向列相的各向异性解. 严格解非线性积分方程 (2.41) 式是困难的. Onsager 采用变分方法, 选取如下的

[61]

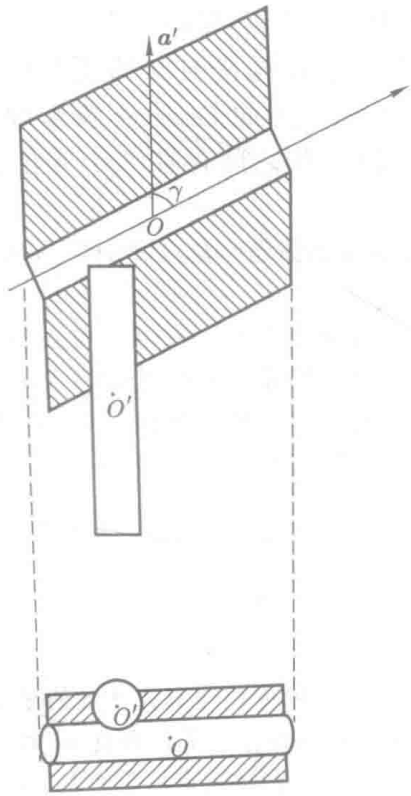


图 2.5

试验函数

$$f_{\boldsymbol{a}} = (\text{常数})\cosh(\alpha\cos\theta) \tag{2.42}$$

式中 α 是变分参数, θ 是 $\boldsymbol{a}$ 和向列相轴的夹角. (选择常数因子可以按照 (2.37) 式使 f 归一化) 在感兴趣的区域中, 可以证明 α 很大 ($\sim$20), 函数 f 在 $\theta=0$ 和 $\theta=\pi$ 处取极大值, 于是序参数为

$$S = \frac{1}{2}\int f_{\boldsymbol{a}}(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta \mathrm{d}\theta \simeq 1 - 3/\alpha \quad (\alpha \gg 1) \tag{2.43}$$

将 (2.38) 式中的自由能 F 对 α 求极小值, 则可得到函数 $F(c)$ 这个函数表明: 从各向同性相 ($\alpha=0$) 到向列相 ($\alpha \geqslant 18.6$) 的相变是一级的 (在本章后面我们将再次讨论使得该相变是一级的基本的对称性原因). 在向列相中, 恰在相变点时棒占据的体积分数 Φ 为 [62]

$$\Phi^c_{\text{nema}} = 4.5D/L \tag{2.44}$$

在相同的相变点, 各向同性相 (与向列相平衡时) 中 Φ 要明显地小

$$\Phi^c_{\text{i}} = 3.3D/L$$

请注意, 在这个模型中 Φ^{c}_{nema} 和 Φ^{c}_{i} 与温度无关: 硬棒系统是 "非热" 系统.

特别感兴趣的一点是恰在相变时向列相的序参数 S_{c} 的值. 该模型证明这个值很高 ($S_{\text{c}} \simeq 0.84$). 因此 Onsager 模型导致了在非常有序的向列相和完全无序的各向同性相之间存在一个变化相当剧烈的相变.

问题: 用 Onsager 近似方法讨论由薄硬圆盘 (盘的半径 b 比它的厚度 e 大得多) 系统构成向列相的可能性.

解: 首先求出两个圆盘 (其盘平面相交成 γ 角) 所产生的排斥体积 $\beta_1(\gamma)$. 定义 x, y, z 轴使得第一个圆盘的中心位于坐标原点, 同时盘面位于 x, y 平面上 (图 2.6).

两个圆盘平面的交线平行 Oy 轴, 第二个圆盘的中心 O' 在 x, y 平面上的高度为 z, 连接两个圆盘接触点 c 与 O' 点的矢量的分量为

$$\begin{aligned}
&\xi = z/\tan\gamma, \\
&\eta = \sqrt{b^2 - z^2/\sin^2\gamma} \\
&z
\end{aligned}$$

其中 b 是圆盘半径. O' 点所排斥的体积与 z 为常数的平面相截的截面是由两个半径为 b 的半圆 (相当于盘中心从 O 点分别平移到 (ξ, η) 和 $(\xi, -\eta)$ 两点) 和一个边长为 $2b$ 和 2η 的矩形组成的 (见图 2.6). 该截面的面积为 $\pi b^2 + 4\eta b$. 于是排斥体积为

$$\begin{aligned}
-\beta_1(\gamma) &= 2\int_0^{b\sin\gamma} \{\pi b^2 + 4\eta b\}\mathrm{d}z \\
&= 4\pi b^3 \sin\gamma
\end{aligned}$$

这样, β_1 与 γ 的关系在形式上与 (2.23) 式相同, 所以可以直接引用 Onsager 的结果, 而只要作如下代换

$$L^2 D \to 2\pi b^3$$

因此我们预料存在一个从各向同性相到向列相的相变, 平衡时, 向列相和各向同性相的浓度分别为

$$\begin{aligned}
b^3 c_{\text{nema}} &= (2/\pi^2) \times 4.5 = 0.9 \\
b^3 c_{\text{i}} &= (2/\pi^2) \times 3.3 = 0.67
\end{aligned}$$

[63] 实际上, 已有一些实验观察认为存在由某些平板状的染料分子所形成的 "堆垛相" [25]. 正如在第 1 章所引述的, 由盘状分子组成的向列相也已经合成出来了 [26]; 它们是热系统, 其性质不能直接和 Onsager 模型相比较. 在参考文献 [27] 中可以找到对椭圆的推广计算.

2.2.1.2 Flory 计算

Flory 使用了一种稍微不同的平均场计算来处理刚棒问题 [28]. 他把棒描述成在点阵中排列的一串阵点, 如图 2.7a 所示. 每个棒上阵点的数

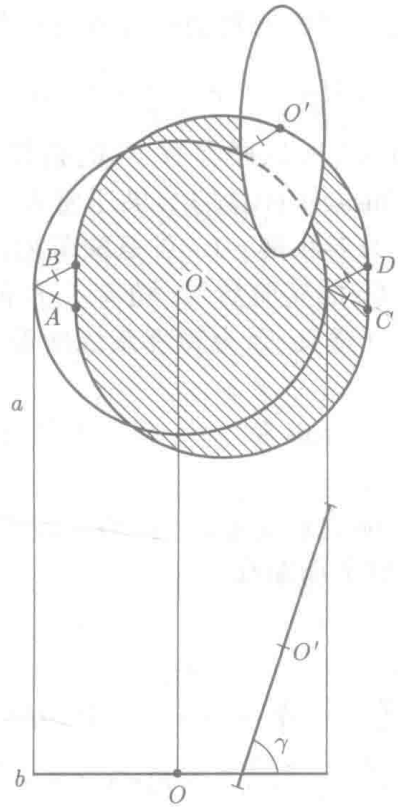


图 2.6 求两个盘的排斥体积的示意图

目 x 相当于以前讨论中的参数 L/D. 为了描述一根 "倾斜" 棒, Flory 使用了图 2.7b 的图像, 其中棒由一族更小的单元所取代, 每个单元仍然沿着相同的点阵方向排列. 这个模型一个有吸引力的特点就是当所有棒平行时 ($S=1$) 可以精确计算出配分函数. 在 $S<1$ 时导出的自由能的近似公式在 $S=1$ 时变得精确了. 所以, Flory 方法对于致密的高度有序相是有用的. 但是另一方面, 他对角分布函数 $f_{\boldsymbol{a}}$ 的处理相当粗糙, 而这限制了在各向同性相的精确度. 因此, Onsager 和 Flory 计算正好互补, 但其中任何一个方法都不能完全可靠地适用于浓度 c 的整个范围. [64]

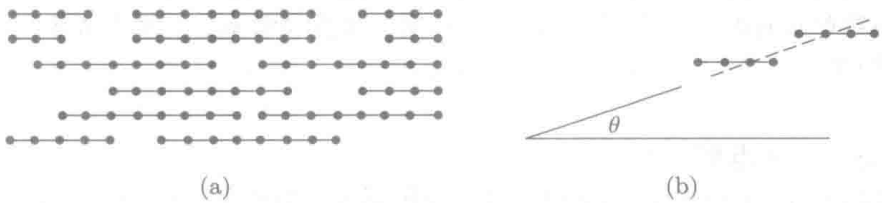


图 2.7 长棒的 Flory 点阵模型. (a) 所有棒完全平行时的构型 (这种情况的配分函数可以精确计算); (b) 描写倾斜分子的近似方法.

数值上, Flory 得出的体积分数的值在相变时较高:

$$\Phi^c_{\text{nema}} \sim 12.5D/L, \quad \Phi^c_{\text{i}} \sim 8D/L \quad (L/D \gtrsim 10)$$

由于 $f(\theta)$ 的处理是近似的, 所以序参数 S^* 的临界值也不是很有意义, 但是可以证明它甚至比 Onsager 计算的结果还要大.

在图 2.8 我们给出了多肽聚 r–L– 谷氨酸苄酯 (PBLG) 在典型溶剂中的临界体积分数 $\Phi^c(L/D)$ 的实验数据. 随着 L/D 的增加, Φ^c 近似地以反比关系减小. 系数不太有意义, 因为物理系统所涉及的情况要复杂得多.

1. 棒之间的 van der Waals 吸引力, 以及棒接触时其他可能有的效应 [30].

2. 多分散性. 如果棒的长度不均匀, 那么较短的棒就会比较长的棒无序得多, 这可能会影响平衡曲线.

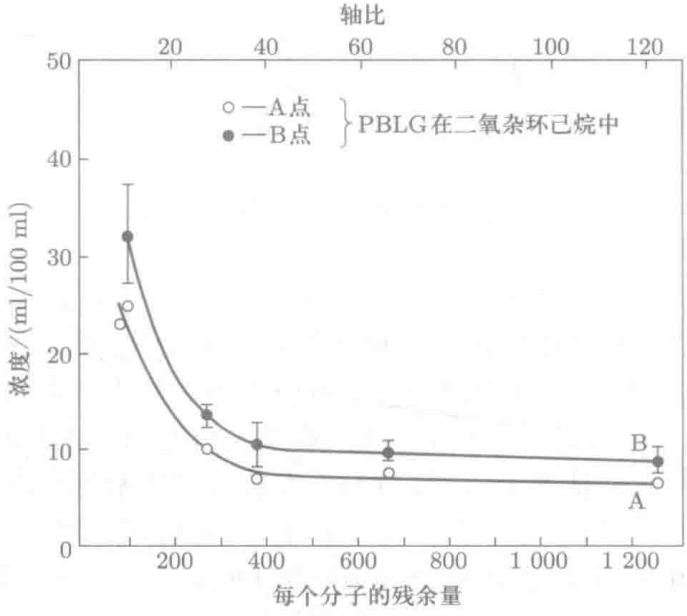


图 2.8 二氧乙烷中多肽聚 r–L– 谷氨酸苄酯长棒悬浮液的临界体积分数 Φ^c. N 是每个棒中肽单元的数目, 长度约为 $N \times 1.5$ Å. 图中圆点表示 Φ^c_{nema}, 圆圈表示 Φ^c_{i} (见参考文献 [29])

2.2.1.3 严格点阵模型

在 Onsager 和 Flory 的模型中, 分子的取向都是连续分布, 这对应实际的物理系统. 然而, 有时为了计算方便也可以假定系统中允许的取向数目是有限的.

这又要使用点阵, 每个分子在点阵中占据一排 p 个依次相连的阵点, 与 Flory 模型不同的是: 分子只能沿最近邻矢量所定义的方向排列 (对于简立方点阵, 有三个方向; 对于面心立方点阵, 有五个方向). 图 2.7(a) 是允许的, 而图 2.7(b) 是不允许的.

应用平均场近似, 处理这样系统的统计性质并不太难. 在低密度时, 系统是各向同性的; 在较高密度时, 一个方向是择优的 (向列相序), M. Cotter 及其合作者对结果进行了评述并对该方法做了一定程度的推广 [31]. 相变的定性特点与我们在以上所描述的几种方法并没有显著的不同. 但是严格点阵模型至少有两个概念上的不足之处: [65]

1. 将连续旋转对称群降低为离散的点群, 这就破坏了涨落的一些重要特征. 当我们在讨论向列相的光散射时 (第 3 章), 这一点会变得更加清楚.

2. 即使对于由大 p (长分子) 组成的系统, 这样的点阵模型在密度足够高时, 也不很肯定将会实际发生各向同性相–向列相的相变. 已知二聚物 ($p = 2$) 的二维问题, 即使处于最大密度时 (密堆积), 也并不显示出有序态 [32]. 实际上麻烦可能更大一些. 对任意的 p 值, 在处于密堆积的密度时, 图 2.7(a) 所示的向列相构象并不是严格点阵模型所允许的唯一状态, 这可以在图 2.9 中得到解释, 图中显示了一种典型的 "无序畴" 组态 †.

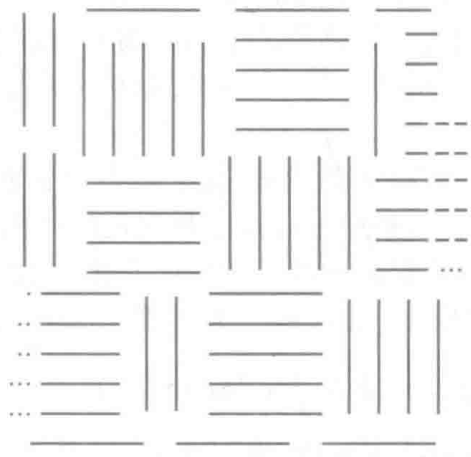


图 2.9 密堆积分子在点阵中仅具有排斥力的一种可能的排列. 在这种排列中没有长程向列相序, 分子以小 "无序畴" 的方式集合.

在更一般的基础上仔细检查这些无序畴也是有用的, 当只有排斥力和硬核相互作用时容易出现这些畴, 而与模型的细节无关. 向列相和无 [66]

† 我感激 J.Vieillard-Baron 指出了这个效应.

序组态之间的这种含糊可能实际上解释了硬棒系统的高阶 Virial 展开式收敛很慢的原因.

由既不是很方又不像棒状的盘组成的系统 [33] 或是由盘状分子和棒状分子的混合物组成的系统 [34] 的点阵模型表明存在一个一级各向同性相–单轴向列相的相变以及随后的 (即, 在更高密度时) 单轴向列相–双轴向列相的相变. 也发现了存在一个孤立点, 在这点上发生了一个直接连续的各向同性相–双轴向列相的相变. 这些特点将在第 2.3.3 节中描述.

2.2.2 具有 S^2 相互作用的平均场理论

2.2.2.1 单轴向列相 (Marier–Saupe)

借助于三维长硬棒, 我们有一个模型似乎导致了各向同性相–向列相的相变. 但是这个相变与对实际热力学系统的观察在许多方面都不同: 相变密度太低, 而在相变时密度的变化又太大, 在临界点序参数 S_c 太大. 与所有只包含无限大排斥力的模型一样, 这些系统是 "非热的", 以至于相变密度, 例如, 与温度无关.

[67] 很清楚, 在现在的情况下, 我们仍然需要一种很简单的唯象理论, 它与相互作用的详细形式无关. 对于向列相, 这种唯象理论类似于 P. Weiss 在铁磁体中所引入的 "分子场近似". 这样一个理论是由 Maier 和 Saupe 详细提出来的 [35].

一般说来, 为了指定分子的取向, 我们需要一个包括三个欧拉角的分布函数. 然而, 我们决定忽略分子结构的细节. 我们假定每个分子都有一个确定的长轴 $\boldsymbol{a}$ (极角为 θ 和 φ), 这样, 我们只需要讨论分子长轴的分布函数 $f(\theta,\varphi)$ 即可.

下一步引入一个方便的热力势, 在平衡态时它取极小值. 这里, 既然我们实际上工作在固定的压力 p, 而不是固定的体积 (并且, 既然我们的液体的体积确实会随着温度的改变而发生变化), 因此我们发现使用每个分子自由焓 (或化学势) G 是方便的. G 与角分布函数 f_a 有关

$$G(p,T)=G_i(p,T)+k_BT\int f_a\log(4\pi f_a)\mathrm{d}\Omega+G_1(p,T,S) \tag{2.45}$$

式中 G_1 是各向同性相的自由焓, 第二项如 (2.38) 式一样, 反映由于各向异性的角分布所引起焓的降低. 最后一项 G_1 描述分子间相互作用的效应. 我们假定 G_1 与 S^2 有关, 即

$$G_1=-\frac{1}{2}U(p,T)S^2 \tag{2.46}$$

当 S 增大时 G_1 减小, 因此 U 是正的. 在 Maier–Saupe 最初的表述中曾假设 U 只是完全与 van der Waals 力有关 [35], 而与温度无关. 实际上, 空间

排斥力 (正如 Onsager 计算一样)† 的贡献是不能忽略的, 它们确实与温度有关, 全部的温度相关性可能相当复杂.

我们能将 G 对满足约束条件 (2.37) 式的 f 的所有变分取小值, 变分方程为

$$\delta G = \lambda \int \delta f(\theta, \phi) \mathrm{d}\Omega \tag{2.47}$$

根据 (2.46) 式, G_1 的变分具有形式

$$\delta G_1 = -US\delta S = -US \int \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\delta f(\theta\phi)\mathrm{d}\Omega$$

这样 [68]

$$\delta G = \int \delta f[k_B T\{\log(4\pi f) + 1\} - US(3\cos^2\theta - 1)/2]\mathrm{d}\Omega$$

并且 (2.47) 式给出

$$\log(4\pi f) = \lambda - 1 + (US/k_\mathrm{B}T)(3\cos^2\theta - 1)/2 \tag{2.48}$$

分布函数 (正确归一化) 的最后形式为

$$f(\theta) = \exp(m\cos^2\theta)/4\pi Z \tag{2.49}$$

其中

$$m = \frac{3}{2}(US/k_\mathrm{B}T) \tag{2.50}$$

归一化常数 Z 定义为

$$Z = \int_0^1 \mathrm{e}^{mx^2}\mathrm{d}x \tag{2.51}$$

(可以利用误差函数来表示).

现在我们必须利用 (2.2) 式来写出 S 的自洽条件

$$\begin{aligned} S &= -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\langle\cos^2\theta\rangle \\ &= -\frac{1}{2} + \frac{3}{2Z}\int_0^1 x^2\mathrm{e}^{mx^2}\mathrm{d}x \\ S &= -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\partial Z}{Z\partial m} \end{aligned} \tag{2.52}$$

可以用图解法解 (2.50) 式和 (2.52) 式的联立方程, 如图 2.10 所示, 来得到相对于某个温度 T 时的 $S(T)$ 和 $m(T)$. 当 $k_\mathrm{B}T/U$ 很小时, (2.50) 和 (2.52) 有两个解, 对应 $G(S)$ 的两个局域极小值, 一个与 $S=0$ 相关, 它对应于各

† 除了 van de waals 力, 可以在文献 [36] 中找到导出包含其他类型的力的例子.

向同性相; 另一个对应于图 2.10 中的 M 点. 它描述了向列相 †. 为了决定哪一个解能在物理上实现, 我们必须比较与两个极值相关的 G 的数值. 当 T 低于温度 T_c, T_c 由下式定义

$$\frac{k_B T_c}{U(T_c)} = 4.55 \tag{2.53}$$

此时向列相是稳定态. 对于更高的温度, 各向同性流体是稳定的; 当 $T = T_c$ 时, 存在一个一级相变. 当 T 刚低于 T_c 时, 序参数为

[69]

$$S_c \equiv S(T_c) = 0.44$$

因此, 采用 (2.45) 式所示的化学势, 对于所有的向列相–各向同性相转变,

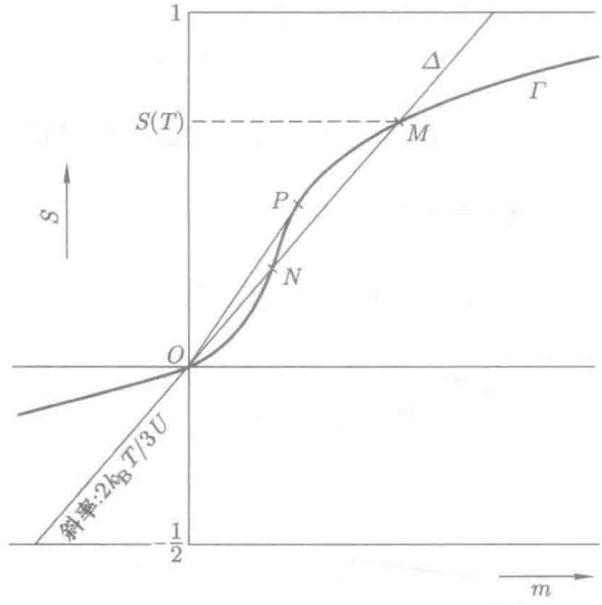


图 2.10 由 Maier–Saupe 近似给出序参数 $S(T)$ 的自洽方程的图解法. 曲线 Γ 由 (2.52) 和 (2.51) 式定义, 直线 Δ 由方程 (2.50) 式求出. 当 $T < T_c$ 时, Δ 与 Γ 相交于 O 点和 M 点 (结果还有第三点 N, 相应的 S 值比 M 点对应的 S 值小). M 点给出了最小自由能 G 的物理状态. N 点对应于不稳定态 (G 取局域极大值).

S_c 的值都必须是相同的. 特别地, 对于给定的化合物, 如果我们用施加压力来改变相变点 T_c, 那么我们就应该保持相同的 S_c 的值; 这个结论已由压力下的核磁共振实验所证实 [15][37]. 必须强调, Maier–Saupe 理论所得出的相变时的序参数值 ($S_c \sim 0.44$) 要比 Onsager 模型的结论 ($S_c \sim 0.84$) 要小得多.

† 在某些温度范围, (2.50) 和 (2.52) 式也可能存在其他的解而不是如图 2.10 所示的 O 和 M 点所相关的解 (如点 N). 但是它们都对应 G 的极大值, 而不是极小值.

为了确定低于 T_c 时序参数 S 随温度的变化关系, 我们必须假定 U 与温度有关. 正如 (2.46) 式所解释的那样, 这个相关性并非不重要. 如果我们根据 Maier–Saupe 理论假定 U 与温度基本无关, 那么序参数就变成约化温度 T/T_c 的普适函数了, 这个函数和一部分实验点如图 2.3 所示 †. [70]
理论与实验结果定性地符合得很好, 但是正如在第 2.1.1.5 节中所指出的那样, 定量的比较不太令人满意, 尤其是对于高阶矩的情形, 例如 P_4.

如果我们利用一个独立的实验来确定 U 的温度关系, 困难是显而易见的. 例如考虑相变潜热 ΔH, 这可从将熵 Σ 与 (2.45) 式中给出的化学势 G 联系起来的方程中计算出来, $\Sigma = -(\partial G/\partial T)_p$.

写出相变时, 两个相的 G 值相等, 我们得到

$$\Delta H = T_c \Delta\Sigma = \frac{1}{2} S_c^2 \left\{ U - T_c \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \right\} \tag{2.54}$$

当 $T = T_c$ 时, U 由 (2.53) 式给出, 我们有

$$T_c \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \Big/ U = 1 - \frac{2\Delta H}{4.55 S_c^2 k_B T_c}$$

在大气压强下, PAA 的上述值等于 2/3. 因此, 在 T_c 附近, U 与温度有较强的关系. 当忽略 U 与温度的相关性而得到理论与实验相符合的情形实际上可能带有一定的偶然性 ‡.

矛盾可能来自 U 和 T 内在的相关性, 以及在接近 T_c 时平均场近似的失效. 这后一种可能性将在第 2.3.4 节中详细讨论.

2.2.2.2 双轴向列相

当考虑非柱状对称性分子时, (2.29) 式的自然推广即为 [39]

$$f = \exp(+nS^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta}) = \exp(-W/kT) \tag{2.55}$$

其中 $n = U(p,T)/kT$ 是测试分子和其近邻相互作用的度量, 被平均场 $\overline{S}^{\alpha\beta}$ 所模仿. 在参考坐标系 (x,y,z) 中, $\overline{S}^{\alpha\beta}$ 是对角化的

$$\overline{S^{\alpha\beta}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \tag{2.56}$$

在分子坐标系 (i,j,k) 中, $S^{\alpha\beta}$ 是对角化的 [71]

† 许多其他的研究从折射率测量也求出了 $S(T)$. 如本章早些时候指出的那样, 折射率和 S 的关系涉及在稠密介质中偶极子–偶极子交互作用上的一些微妙问题; 因此 $S(T)$ 的 "实验" 曲线已经包含了一些近似.

‡ R.Alben 已经对 T_c 附近热力学导数进行了详细讨论 [38].

$$S^{ij}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}(1+a) & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2}(1-a) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{2.57}$$

注意在 (2.56) 式中 $S^{\alpha\beta}$ 是坐标系 i,j,k 转换为 x,y,z 时方向余弦的函数. 长方形板典型地给出那种类型的相互作用.

这样一个分布函数产生于分子 I 和 J 之间角度相互作用能, 这个能具有如下形式

$$W_{\mathrm{IJ}}=-U'S_{\mathrm{I}}^{\alpha\beta}S_{\mathrm{J}}^{\alpha\beta} \tag{2.58}$$

当然这个表达式是过分简化了, 但是它的优点是毫不含糊地表明向着双轴性发展的倾向. 确实, 在足够低的温度下, 将 W_{IJ} 简单地取极小值就可得到平衡态 (即, 取 $S_{\mathrm{I}}^{\alpha\beta}S_{\mathrm{J}}^{\alpha\beta}$ 的极大值). 根据 Schwarts 不等式, 我们知道

$$\frac{W^2}{U'^2}\leqslant(S_{\mathrm{I}}^{\alpha\beta})^2(S_{\mathrm{J}}^{\alpha\beta})^2 \tag{2.59}$$

当 $S_{\mathrm{I}}^{\alpha\beta}$ 和 $S_{\mathrm{J}}^{\alpha\beta}$ 的本征方向一致时, 等式成立. 因此, 由 W_{IJ} 所描述的系统基态是双轴的, 并且, 如同 Freiser 评述的那样, 任何合理的统计处理方法在足够低的温度下都应该找到一个稳定态. 当然, 双轴性的实际观察可能在发生其他相变后观察到.

将这个例子再向前发展一点, 就允许我们引入一个展开式, 在下一节要用到它, 并揭示它的特征.

现在自洽条件为

$$\overline{S}^{\alpha\beta}=\frac{1}{Z}\int S^{\alpha\beta}(\Omega)\exp(nS^{\alpha\beta}(\Omega)\overline{S}^{\alpha\beta})\mathrm{d}\Omega \tag{2.60}$$

其中 Ω 代表定义方向余弦的 Euler 角, 并且

$$Z=\int\exp(nS^{\alpha\beta}(\Omega)\overline{S}^{\alpha\beta})\mathrm{d}\Omega \tag{2.61}$$

将化学势求极小值就得到自洽条件 (2.60) 式

$$G(p,T)=G_1(p,T)+\frac{U'}{2}\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta}-kT\ln Z \tag{2.62}$$

在这一点上很方便地将 $\ln Z$ 关于 n 展开为 Talor 级数

[72]

$$\begin{aligned}\ln Z(n)=\ln Z(0)+n\frac{\partial\ln Z}{\partial n}(n=0)+\frac{n^2}{2!}\frac{\partial^2\ln Z}{\partial n^2}(n=0)\\ +\frac{n^3}{3!}\frac{\partial^3\ln Z}{\partial n^3}(n=0)+\cdots\end{aligned} \tag{2.63}$$

这就导致了 G 的展开, 对 G 求极小值就给出平衡态

$$G = G_0 + \frac{1}{2}A(T)\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta} + \frac{1}{3}B(T)\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\beta\delta}\overline{S}^{\delta\alpha} + \frac{1}{4}C(T)(\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta})^2 + \cdots . \quad (2.64)$$

注意这一点是很重要的, 即系数 $\partial^k \ln Z/\partial n^k$ 只不过是数字, 它不可能取决于任何参照系

$$\frac{\partial^k \ln Z}{\partial n^k} \sim \underbrace{\overline{S}^{\alpha\beta}\cdots\overline{S}^{\gamma\delta}}_{k\text{ 次}} \int \underbrace{S^{\alpha\beta}(\Omega)\cdots S^{\gamma\delta}(\Omega)}_{k\text{ 次}} \mathrm{d}\Omega \quad (2.65)$$

进一步注意, 在 (2.65) 式中没有角度相关权重项: 进行了一个完全的各向同性的积分. 这就意味着只有 $S^{\alpha\beta}$ 的张量不变量才能进入系数. 结果在 $\overline{S}^{\alpha\beta}$ 中的那些不是完全不变的组合要乘上零, 因此也能够被省略掉. 这样, 展开中包含相同阶的 $S^{\alpha\beta}$ 和 $\overline{S}^{\alpha\beta}$ 各个不变量的乘积.

例如, 二阶和三阶必然包含乘积 (分别的)

$$\left(\frac{3+a^2}{2}\right)\left(\frac{3S^2+\eta^2}{2}\right) \quad \text{即} \quad (S^{\alpha\beta}S^{\alpha\beta})(\overline{S}^{\gamma\delta}\overline{S}^{\gamma\delta}) = \frac{3+a^2}{2}\overline{S}^{\gamma\delta}\overline{S}^{\gamma\delta}$$

并且

$$\frac{3}{4}(1-a^2)\cdot\frac{3}{4}S(S^2-\eta^2) \quad \text{即} \quad (S^{\alpha\beta}S^{\beta\gamma}S^{\gamma\alpha})(\overline{S}^{\delta\mu}\overline{S}^{\mu\nu}\overline{S}^{\nu\delta}) = \frac{3}{4}(1-a^2)\overline{S}^{\delta\mu}\overline{S}^{\mu\nu}\overline{S}^{\nu\delta}$$

可以证明, 因为我们处理的是对称无迹张量, 所以所有的高阶不变量都可以表示成上述公式中两项的乘积. 例如, 只有一个四阶不变量

$$\left(\sim\left(\frac{3+a^2}{2}\right)^2(\overline{S}^{\gamma\delta}\overline{S}^{\gamma\delta})^2\right)$$

一个五阶不变量

$$\left(\sim\left(\frac{3+a^2}{2}\right)\frac{3}{4}(1-a^2)\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\delta\mu}\overline{S}^{\mu\nu}\overline{S}^{\nu\delta}\right)$$

但是有两个六阶不变量 [73]

$$\left(\sim\left[\alpha\left(\frac{3+a^2}{2}\right)^3 + \beta\left(\frac{3}{4}(1-a^2)\right)^2\right][\alpha(\overline{S}^{\alpha\beta}\overline{S}^{\alpha\beta})^3 + \beta(\overline{S}^{\delta\mu}\overline{S}^{\mu\nu}\overline{S}^{\nu\delta})^2]\right)$$

系数的实际值并不很重要, 主要的要点如下:

- G 的二阶项的系数 A 在 "高" 温时是正的, 在 "低" 温时是负的, 在

$$T_0 = \frac{3+a^2}{10}U/k_{\mathrm{B}}$$

时改变符号.

(注意和 (2.53) 式的相似性, 但是要注意这个事实, 即 T_0 不是 T_c.)

• 三阶项的系数在 $a^2 < 1$ 时是负的, 在 $a^2 > 1$ 时是正的, 在 $a^2 = 1$ 为零. (五阶项的系数也是如此. 这就是模型的特殊性, 与 (2.55) 式的简化有关.)

• 其他的系数, C, E (四阶项, 六阶项, 等) 都是规则的.

我们将平衡态推迟到下一章进行讨论. 现在我们只注意当 $a^2 = 1$, (2.64) 式为 $\left[\text{其中 } \delta = \dfrac{3S^2+\eta^2}{2}, \Delta = \dfrac{3}{4}S(S^2-\eta^2)\right]$

$$G = G_0 + \frac{A}{2}\delta + \frac{C}{4}\delta^2 + \frac{E}{6}\Delta^2 + \cdots \tag{2.66}$$

关于独立变量 δ 和 Δ 求极小值, 我们马上得到

$$\begin{array}{llll} \text{当 } T > T_0 & \delta = \Delta = 0, & \text{即} & S = \eta = 0 \quad \text{各向同性相} \\ \text{当 } T < T_0 & \delta = -\dfrac{A}{c}, & \Delta = 0 & \text{即} \quad S^2 = \eta^2 = -\dfrac{A}{2c} \quad \text{双轴相} \end{array}$$

因此, 当 $a^2 = 1$ (即当分子有适当的双轴性), 这个模型预言了一个直接的连续的从各向同性态到双轴态的相变.

用相似的处理方法包括应用排斥体积效应也能预料棒状分子和盘状分子的混合物展现双轴相 [40].

2.2.3 计算机模拟

迄今为止所有的计算机模拟都是 "平均场" 型的; 它们都忽略了相邻棒之间的角相关性, 对实际的物理密度这种相关性肯定非常重要, 特别在相变点附近.

[74] 只要所研究的粒子的数目足够小以及简化的假设是按照它们的形状和相互作用的规律来进行, 那么直接的计算机模拟就允许我们统计性地抽取所允许组态的样品. 在 Monte Carlo 研究中组态是根据和它们热力学概率成权重比来取样的. 在分子动力学中, 当初始状态确定以后, 允许系统按照动力学规则来发展, 这种规则必须是简单的和现实的. 利用后一个技术可以得到动力学性质: 例如, 已经在各向同性相–向列相的相变附近研究了分子偶极子在自扩散中的作用 [41]. 然而, 粒子数太少而不能进行相变本身的精确研究. 另一方面, 利用 Monte Carlo 技术, 我们现今能考虑几乎 10^3 个粒子的系统 [42b]†. 这足以得到一个合理的相变描述.

† 在早期的研究中 [42a], 已经证明 170 个 "硬" 椭圆组成的二维系统经历了一个各向同性到向列相的相变. 当然缺少长程序的问题超出了研究范围.

其代价就是我们必须研究简单的物体和简单的相互作用规律. 在无限大薄盘中, 相互作用只考虑排斥体积效应已经得到了相当令人信服的结果 (图 2.11(a)).

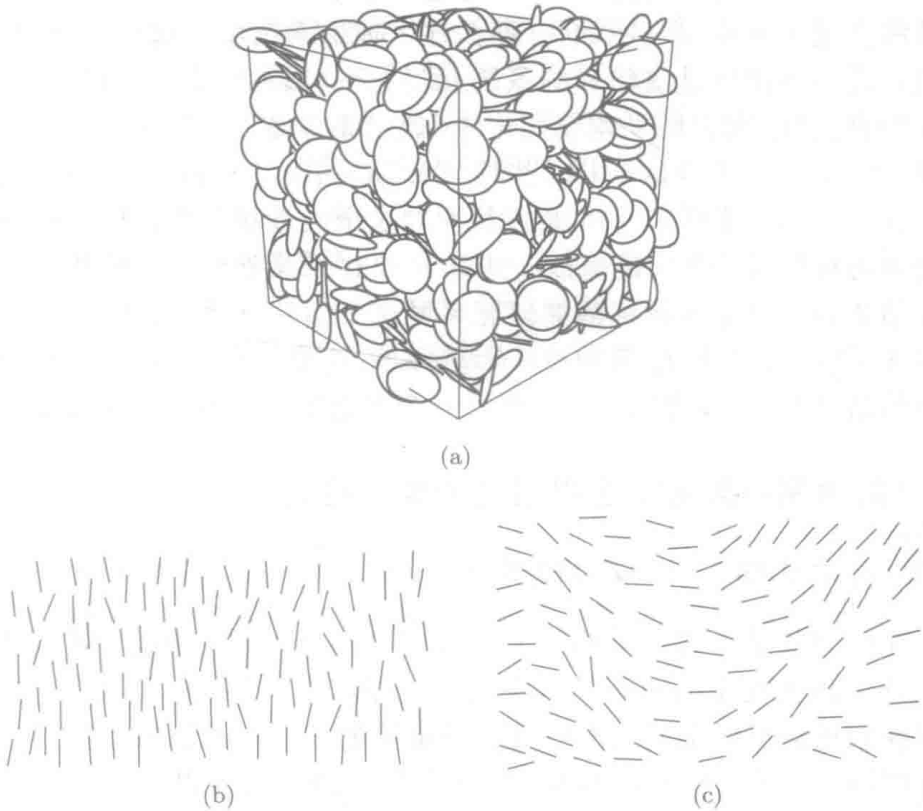


图 2.11 (a) 按照 Eppenga 和 Frenkel [42b], 一套 800 个硬盘恰在各向同性相–向列相的相变之下的快照; (b) 向列相; (c) 恰在清亮点 I_t 之上的各向同性相. 在情形 (c) 中短程序继续存在在距离 $\xi(T)$ 范围内, 这个距离要远大于分子尺寸.

在无限细棒的极限下, 既然高于 2 的 virial 系数都为零, 那么 Onsager 理论就变得准确了. 对于无限薄盘, 情况并不是这样, 因此, 高阶 virial 系数的影响可能要比较 Monte Carlo 的结果和 Onsager 理论来直接证实. 现已发现相变不连续性比起用第 2.2.1 节和第 2.2.2 节中的平均场方法所得到的结果要小得多. 例如, 密度变化只有 2% 的量级 (在 Onsager 模型中有 26%), 这相当接近由热致系统所得到的实验结果; 在相变时序参数明显小于根据 Onsager, Flory 和 Maier–Saupe 模型所得到的结果, 但是有限尺寸效应使得精确确定变得困难了. 定标粒子理论 [43], 或者 virial 展开到第五阶都是对平均场计算的一个改进, 但是在接近相变时不够好.

可以评估分布函数. 已经表明它可以用 (2.49) 式来表示, 尽管只考虑

了硬核排斥作用. $P_4(\cos\theta) = f(P_2(\cos\theta))$ 相关性和 Maier–Saupe 模型中一样. 结果, 既然用 Monte Carlo 技术正确处理过, 那么与第 2.1.1.5 节中所引用的实验数据不符合的地方不可能只归咎于涨落.

[75] 最后, 也能够检验将在下一节讨论的唯象理论. 因为是唯象的, 所以只要将变量 T 被密度 ρ 所取代, 那么这个理论不仅应该适用于热致系统也应该适用于由薄硬盘组成的系统. 我们只是预料将会引入像 (2.64) 式那样的自由能. 在它的平均场版本中, 假定系数 B 和 C 与温度无关 (如在第 2.2.2.2 节中发现的那样), 并且 $A \propto (T - T^*)$. Monte Carlo 结果表明 $A \propto (\rho_c - \rho)$ (A 的精度似乎不足以检测对这个线性相关性的微小偏离, 也许是因为有限尺寸效应的缘故.) 并且 B 和 C 都强烈地与温度相关. 我们将在第 2.3.4.2 节中表明涨落如何能解释这个结果. 最终发现序参数按照规律 $S \propto (\rho - \rho_c)^\beta$ 变化, 其中 $\beta = 0.23 \pm 0.03$, 这个值显然与平均场计算所得到的结果不一致. 我们再一次将对这个问题的讨论推迟到第 2.3.4.2 节.

[76] 2.3 向列相–各向同性相相变的唯象描述

2.3.1 T_c 之上的 Landau 自由能

在前面章节中我们所描述的统计理论都有不同的缺点, 例如, 过分简化分子间相互作用和分子结构, 忽略涨落 (除了 Monte Carlo 研究) 等. 然而我们还需要将不同的对宏观性质敏感的实验联系起来, 因此建立与相互作用和分子结构的详细本质无关的统计理论就是很有意义的了. 可以区分两个不同的范围.

1. 低于 T_c 时, 量级的涨落很小, 大多数奇特的效应都与光轴取向的涨落有关 (图 2.11(b)). 这个问题将在第 3 章中引入连续弹性理论后讨论.

2. 恰在 T_c 之上, 在 S 的大小和分子的取向上都有相当的涨落. 用一个简单的理论 (Landau 型的) 就能相当好的描述这些现象, 下面就来定性地进行描述.

如果在 T_c 时不连续性足够小, 那么预料 Landau 理论只在低于 T_c 一个有限范围内成立. 我们将开始用平均场方法来分析向列相–各向同性相 (N–I) 自由能函数.

在各向同性相, 沿分子排列方向上没有长程序; 平均而言, 张量序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 为零. 然而, 如果我们足够近地观察分子 (图 2.11(c)), 我们就会看到, 在局域分子仍然是相互平行排列的. 这种有序性在一个确定的特征距离 $\xi(T)$ 上是存在的, 这个距离称之为相干长度.

在一个粗糙定性的意义上, 在各向同性相 (并且仅在这个相) 我们可能谈到向列相 "小畴", 也就是大小为 $\xi(T)$ 的向列相小液滴, 相继的液滴之间的取向没有任何关联. 这个图像是定性的提示, 但是常常会导致阐述者使用不同的物理规律 (因为它暗示在两个小畴边界上的取向会突然改变). 为了能够更为准确地描述, 从连续体理论出发是有用的, 这里自由能展开为序参数 $Q_{\alpha\beta}$ 及其空间导数的幂级数. 这个方法保证了 Q 的变化是光滑的. 在参考文献 [44] 中分析了有关短程序效应主要的实验数据, 在参考文献 [45] 中将它们与连续体理论作了比较.

下面列举所出现的主要特征, 首先讨论相变的类型.

从纯粹几何的理由来看, 向列相 ⇆ 各向同性相的相变必须是一级的†, Landau 已经认识到这一点 [46]. 讨论可以总结如下: 自由能 F 可以表示为序参数的幂级数展开, 自由能的形式为 (在无外取向磁场 $\boldsymbol{H}$ 的情况下) [77]

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3}B(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} + \frac{c(T)}{4}(Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta})^2 + O(Q^5) \tag{2.67}$$

(对重复指数求和). 所有这些项对任何绕坐标系 (x, y, z) 的旋转都应该是不变的. $\boldsymbol{Q}$ 是对称的实矩阵, 它总是能够被对角化的. 因此在适当的参考坐标系中, 它可以被写成

$$\boldsymbol{Q} = \begin{pmatrix} -\dfrac{q+\eta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\dfrac{q-\eta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & q \end{pmatrix} \tag{2.68}$$

其中

$$\left.\begin{aligned} &\delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} = \frac{3q^2+\eta^2}{2} \text{ 是二阶不变量} \\ \text{和}\quad &\Delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = \frac{3}{4}q(q^2-\eta^2) \text{ 是三阶不变量} \end{aligned}\right\} \tag{2.69}$$

这个定义类似于已经在第 2.2.2.2 节中所使用过的那样 [34][47]; 注意它们暗示

$$\delta^3 \geqslant 6\Delta^2 \tag{2.70}$$

既然 $Q_{\alpha\alpha} = 0$, 所以没有线性不变量. 这也就保证了 F 极小值的状态就是 Q 为零的状态, 也就是说, 各向同性相. 理解有一个非零的立方项 Δ 是非

† 如果我们改变压力 p, 那么我们在 (p, T) 相图上就有一条确定的相变线. 沿着这条线, 除了可能在一个点外, 相变是一级的. 涨落效应将在第 2.3.4.2 节中讨论.

常重要的. 在单轴情形 ($\eta = 0$), $\Delta > 0$ 描述了分子的排列, 其长轴平均说来平行于向列相 c_∞ 轴 (光轴); $\Delta < 0$ 描述了物理上一个不同的状态, 即分子长轴平均垂直于光轴. 没有理由说这两种状态具有相同的自由能.

注意 (2.67) 式与在第 2.2.2.2 节中得到的 (2.64) 式之间的相似性. 然而现在, 我们没有系数 $A(T), B(T)$ 等的先验知识, 我们假定 $A(T) \simeq a(T - T^*)$ 及 $B(T)$ 和高阶系数基本上与温度无关. 在单轴情形

[78]
$$F = F_0 + \frac{3}{4}Aq^2 + \frac{B}{4}q^3 + \frac{9c}{16}q^4 + O(q^5) \tag{2.71}$$

这个相关性 q 表现出的特征在图 2.12 中勾画出来.

展开式中只要有非零的 q^3 阶项, 相变就必然是一级的; 关于这一点的定性解释已如图 2.12 所示. 确实, 迄今在所有的研究中, 都已经发现 N–I 相变是一级的; 在相变时也观察到密度、热焓等的不连续性. 然而, 必须强调, 这些不连续性都很小, 相变是 "弱一级的". 这一点将在第 2.3.4 节中再来重新考察.

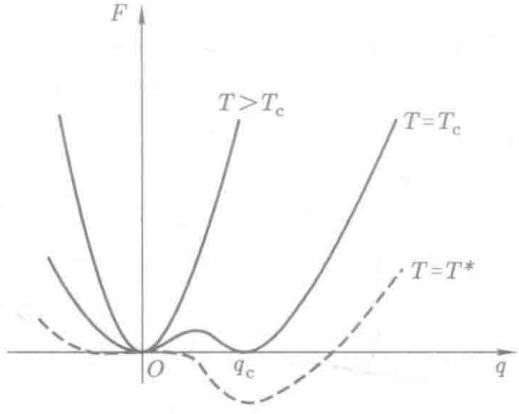


图 2.12 在各种温度条件下自由能和序参数的函数关系. 当 $T > T_c$ 时, F 的绝对极小值对应于 $q = 0$ (各向同性). 当 $T < T_c$ 时, 极小值对应于 $q \neq 0$ (向列相). 当 $T = T_c$ 时, 一个各向同性相和一个具有一定有序程度 ($q = q_c$) 的向列相共存: 在 T_c 时的相变是一级的. (较低的) 温度 T^* 对应于 F 中 q^2 项为零. 低于 T^* 各向同性相相对于向列相序完全失稳了.

2.3.2 静态预相变效应

既然相变只是弱一级的, 我们预料短程序效应在温度略高于相变点 T_c 时将是重要的, 特别地, 相干长度 $\xi(T)$ 将会相当大, 典型地有几百个埃 (分子长度的十倍). 这种影响反映在许多物理性质上, 这里我们定性地介绍其中的几个, 至于定量分析, 请参见参考文献 [44].

2.3.2.1 磁致双折射 [79]

只要磁场足够强, 就很容易使向列相小畴定向排列. 磁致双折射可以表示为

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = CH^2 \tag{2.72}$$

式中 $n_{\parallel}$ 和 $n_{\perp}$ 分别是平行和垂直于磁场 H 所测得的折射率 (见图 2.13). 当温度略高于 T_c 时, 系数 C 很大 (典型地, 比普通的有机液体 (例如硝基苯) 的系数要大 100 倍).

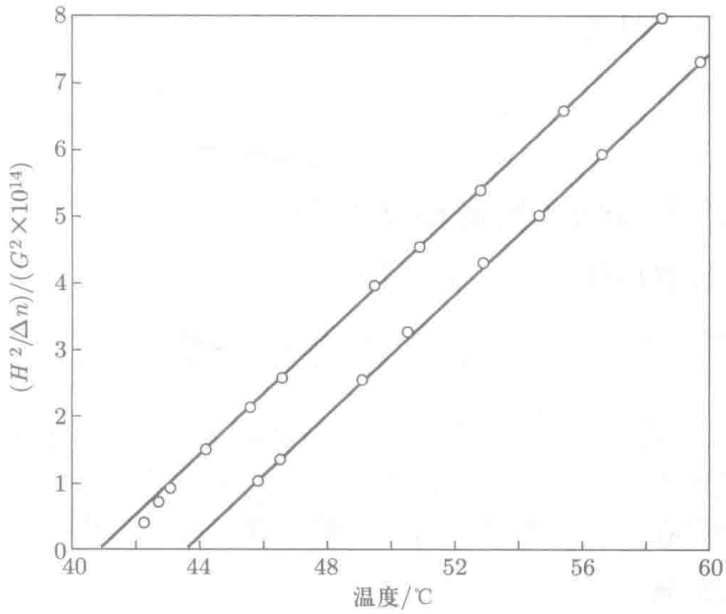


图 2.13 MBBA 中的磁致双折射 (Cotton–Mouton 效应). 数据点表示磁致双折射系数的倒数与温度的函数关系. 两条曲线代表两个不同的样品 (相变温度稍有不同). 在两个样品中数据近乎于线性, 这与 Landau 近似相一致 (参考文献 [45], 得到 McGraw-Hill 的允许而使用).

严格的小畴图像会预言, 系数 C 应该与小畴的体积 (ξ^3) 成正比. 然而, 连续体理论表明, 事实上

$$C \sim \xi^2 \sim A^{-1}(T) \tag{2.73}$$

在外磁场作用的情形下, 将自由能的最低阶项求极小值 (再次略去所有下标), 就能简单地得到这个规律. 于是

$$F = \frac{A}{2}Q^2 - \Delta\chi QH^2 \tag{2.74}$$

要求 $\partial F/\partial Q = 0$, 便得到 (2.73) 式.

[80] **2.3.2.2 电致双折射 (Kerr 效应)**

这里也有一个排列效应, 不过更加复杂. 只对于超高纯的样品, Kerr 常数的温度相关性 $C' = (n_{\parallel} - n_{\perp})/E^2$ 才由 (2.73) 式所描述 [48]. 在不纯的样品中, Helfrich 注意到电场 E 在小畴里产生的各向异性传导电流会在小畴表面积聚电荷 [49], 这一现象与第五章里介绍的 Carr–Helfrich 效应有关. 并且产生局域作用力、流动和流动双折射. 在超高 (光学) 频率下, 只有当吸收效应被忽略不计时, (2.73) 式才会成立 [50, 51]. 一般说来, 情况更加复杂 [51]. 电场问题可以总结如下, 根据对称性, 施加一个外电场所感应的各向异性为

$$\langle Q^{\alpha\beta}\rangle_{\mathrm{E}} = C''\left(E_\alpha E_\beta - \frac{E^2}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$$

其中 $C'' \sim \xi^2$ 只适用于 $Q^{\alpha\beta}$ 和 E_α 之间的耦合为 $Q^{\alpha\beta}\left(E_\alpha E_\beta - \dfrac{E^2}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)$ 的程度. 实际上, 我们可以更一般地写出

$$C'' \sim (A^{-1} + C_1\langle Q^2\rangle + \cdots)$$

既然 $\langle Q^2\rangle \sim -(\text{常数})(T - T^*)^{1-\alpha}$ (在 Gaussian 近似中 $\alpha = 1/2$), 实际的温度相关性从来没有精确到 A^{-1}. 同样的评述原则上也适用于磁场, 但是没有磁荷的存在以及磁相互作用比较弱正好解释了为什么可以忽略 C_1.

2.3.2.3 光散射

各向同性相的光散射远小于向列相 (由于这个原因 T_{c} 经常被称为清亮点). 然而, 当温度略高于 T_{c} 时, 由于存在双折射小畴 (图 2.14), 散射强度 I 仍然很大. 和散射光强 I 有关的偏振与随机分布的各向异性小畴的光散射的预期确实相一致 [45, 46].

既然小畴的尺寸比光波长小得多, 那么散射光的强度 I 基本上与散射角无关. MIT 的一个研究小组证实了, 在 T_{c} 附近, I 和磁致双折射的系数 C 具有同样的温度相关性. 作为一级近似, 它简单地表示为

$$C \sim I \sim 1/(T - T^*) \tag{2.75}$$

式中 T^* 是一个比 T_{c} 略小的温度 (典型地约为 $T_{\mathrm{c}} - T^* \sim 1$ K). 在物理上
[81] T^* 是这样的温度, 在这个温度上小畴的尺寸将趋于无限大 $\{\xi(T^*) = \infty\}$, 它代表各向同性相可以过冷的最低温度. 必须强调的是: 在严格的小畴模型中, 预料 $I \sim \xi^3$, 但是更正确的 "Landau 型" 理论给出了 $I \sim \xi^2$. 用下列定性讨论的方式我们可以理解后者的结果.

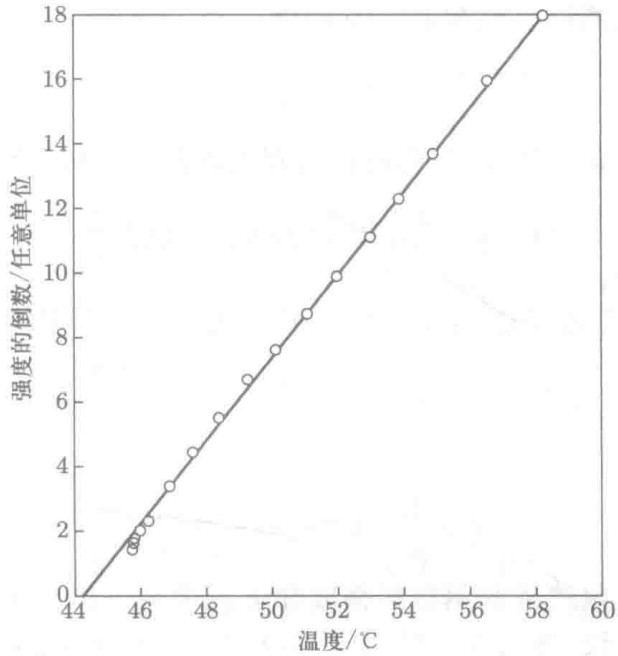


图 2.14 在 MBBA 各向同性相时光散射强度的倒数与温度的关系 (参考文献 [41], 征得 McGraw-Hill 的允许而使用). 注意在接近 T_c 时数据点有规则地偏离直线.

任何一点的光散射的振幅正比于介电张量 (这里记作 Q) 的涨落 (我们有意忽略张量 Q 各个分量的下标).

强度正比于

$$I = \int \langle Q(\boldsymbol{R}_1)Q(\boldsymbol{R}_2)\rangle \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{1,2})\mathrm{d}\boldsymbol{R}_{1,2} \tag{2.76}$$

其中 $\boldsymbol{k}$ 是散射波矢. 在 Landau 近似中, $\langle QQ\rangle$ 相关性具有 Ornstein–Zernike 的形式

$$\langle Q(0)Q(\boldsymbol{R})\rangle \approx (\mathrm{e}^{-R/\xi})/R$$

前已叙述, 当与光波长相比时, 小畴很小 ($k\xi \sim 0$), 那么有

$$I \approx \int (\mathrm{e}^{-R/\xi}/R)4\pi R^2\mathrm{d}R = 4\pi\xi^2 \tag{2.77}$$ [82]

在 Landau 近似中, ξ 和温度的关系为

$$\xi = \xi_0\left(\frac{T^*}{T-T^*}\right)^{\nu}, \quad \nu = 1/2 \tag{2.78}$$

此处 ξ_0 是分子长度 †. 这与散射光强的实验规律相符.

† 直到本章末, ν 将保持相同的意义, 但是它的值可以不等于 1/2.

另外, 我们能够工作在 Fourier 空间

$$I \propto \langle Q(\boldsymbol{k})Q(-\boldsymbol{k})\rangle \tag{2.79}$$

将 F 按空间变量 Q 展开, 我们可以写到最低阶 (忽略所有下标)

$$F = \int \left(\frac{A+Lk^2}{2}\right) Q(\boldsymbol{k})Q(-\boldsymbol{k})\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$$

由于这个表达式具有 Gaussian 特征, 所以我们可以利用均分原理

$$\langle Q(\boldsymbol{k}) - Q(-\boldsymbol{k})\rangle = \frac{kT}{A+Lk^2} = \frac{kT}{A(1+k^2\xi^2)} \tag{2.80}$$

其中

$$\xi = \frac{L}{A} \quad \left(\text{即 } \xi_0 = \frac{L}{aT^*}\right) \tag{2.81}$$

在这个式子中, 很清楚利用散射强度和 $\boldsymbol{k}$ 的关系可以测量 ξ. 然而, 既然 ξ 是 100 Å 的量级, 那么在光散射实验中 $k^2\xi^2 \ll 1$, 因此测量是很困难的. 小的 $\boldsymbol{k}$ 相关性已经用来探测散射强度 I, 并且研究了 ξ 的温度变化 [52]. 这些结果基本上和 (2.74) 式和 (2.77) 式相符.

2.3.3 双轴相

研究相图的拓扑学是容易的, 在其中我们允许 Landau 系数 A、B 按照第 2.2.2.2 节中的分子模型变化. 利用不变量 $\delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}$, 以及在第 2.3.1 节中引入的 $\Delta = Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha}$ ((2.69) 式)[34, 47], 自由能可表示为

[83]

$$F = \frac{A}{2}\delta + \frac{B}{3}\Delta + \frac{C}{4}\delta^2 + \frac{D}{5}\delta\Delta + \frac{E}{6}\Delta^2 + \frac{E'}{6}\delta^3 \tag{2.82}$$

如果我们设 $E' = 0$, 讨论就大为简化 (保持 $E' \neq 0$ 将会得到定量不同但是定性相似的结果). 在这些条件下, (2.82) 式的极小值就是直截了当的了. 如果 $CE > 6D^2/25$, 那么 F 的极小值就是简单地由 $\partial F/\partial\delta = 0$ 和 $\partial F/\partial\Delta = 0$ 求得. 我们得到

$$\delta = \frac{2BD/5 - AE}{CE - 6D^2/25}, \quad \Delta = \frac{3AD/5 - CB}{CE - 6D^2/25} \tag{2.83}$$

这对应于双轴相. 只要 $\delta^3 > 6\Delta^2$ (参见条件 (2.70) 式), 这个解在物理上是可接受的.

$$\Delta = \pm\delta^{3/2}/\sqrt{6} \tag{2.84}$$

定义了双轴相和单轴相的边界. 当不等式 (2.70) 式不可能被满足时, 等式必然成立, 并且 δ 和 Δ 不再是独立变量. 我们回到第 2.3.1 节中讨论过的

标准的各向同性相–单轴向列相的问题: 令向列相的自由能和各向同性相的自由能相等便得到边界. 当 B 较小时, N–I 线定义为

$$A = \frac{B^2}{27C}\left(1 + \frac{4BD}{45C^2}\right) \tag{2.85}$$

等式 (2.84) 式可以从双轴相这一边连续地趋近这一事实表明, 按照平均场计算, 单轴相–双轴相的相变也是连续的. 理解这个特征的另外一个方法就是注意到 (2.82) 式的自由能只包含 η 的偶次幂 (参见 (2.69) 式), 而这正是这个相变的自然序参数.

这样我们就得到在 A, B 平面内如图 2.15(a) 所示的相图. 它包含一个显著的点 O (在第 2.2.2.2 节中提到), 在这一点各向同性相直接凝结成双轴向列相. 这张图首先是由 Alben 画出的 [34].

月桂钾/1 癸醇/D_2O 系统 (在 T-KCl 浓度平面内在 1 癸醇 6.24% 重量百分比) 的相图形态与图 2.15(a) 定性符合, 在图中双轴相被正单轴向列相和负单轴向列相夹住.

不变量 δ 和 Δ 的光学测量 [53] 与 (2.82) 式符合得很好, 这表明在那种情形下, 局域场修正要么与温度无关, 要么可以忽略不计. [84]

如果 $CE < 6D^2/25$, 选择 $|\delta|$ 尽可能地大, 总是可以使二次项取极小值; 因此等式 $|\delta|^3 = 6\Delta^2$ 到处成立: 只有单轴相是稳定的. I–N 边界仍然由 (2.85) 式给出, 并且一级相变线将正单轴相和负单轴相分开 (图 2.15(b)).

2.3.4 平均场方法的失效 [85]

2.3.4.1 实验发现

在过去 15 年注意力都集中在 N–I 相变上. 尽管与平均场方法定性一致基本上总能达到, 但是有几点表明还需要进行更细致的分析.

1. 光散射实验 [54][55] (图 2.14) 表明在接近 T_{NI} 时, $I \propto A^{-1}$ 规律 (这里 $A = a(T - T^*)$) 经常失效.† 用测量 A 的其他技术, 例如 Cotton–Mouton 或 Kerr 效应, 也能证实同样的观察 [56].

2. 严格的 Landau 分析预言在各向同性相, 比热有 $C_p = C_{p0} = \mathrm{cte}$, 并且在向列相有

$$C_p = \frac{a^2}{2C}\left(1 + \frac{B}{(24aC)^{1/2}}\left(\frac{T^{**} - T}{T_{\mathrm{c}}}\right)^{-1/2}\right) \tag{2.86}$$

† 一些化合物像 20.4 即使在接近 T_{NI} 时, 也遵从 $(T - T^*)^{-1}$ 的规律 [57].

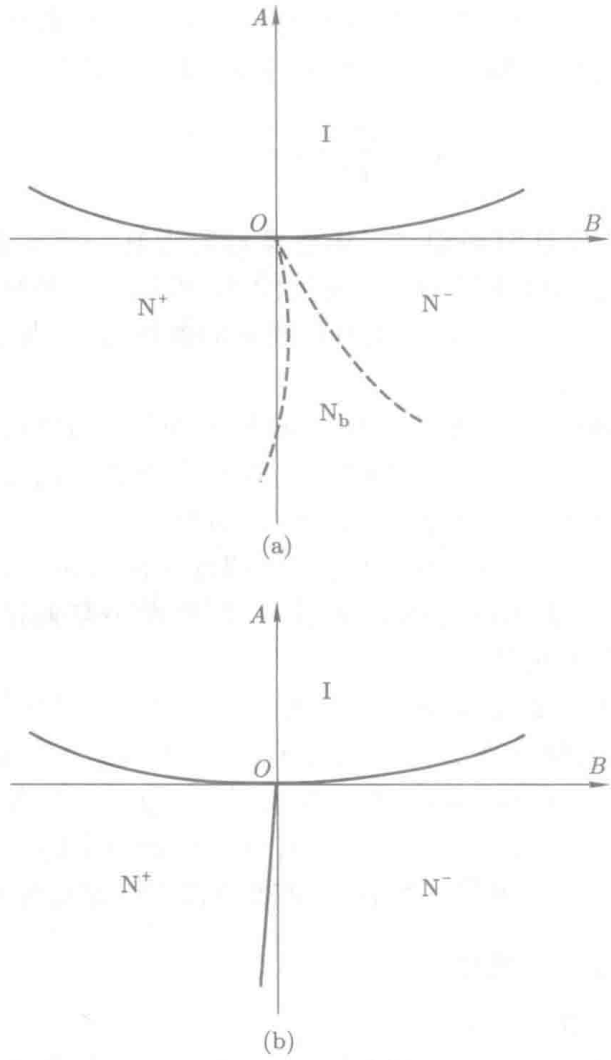


图 2.15 从 (2.82) 式求极小得到的 A, B 平面中的相图. N^+ 和 N^- 分别是 $S > 0$ 和 $S < 0$ 的单轴向列相. N_b 是双轴向列相. I 是各向同性相. 实线是一级相变线, 虚线是二级相变线. (a) $CE > 6D^2/25$ (N^+N_b 线和 N^-N_b 线在 O 点有相同的斜率, 倾斜取决于 D, 在图中的情况 $D < 0$; (b) $CE < 6D^2/25$. (一级相变线 N^+N^- 的倾斜又取决于 D, 在图中的情况 $D > 0$.)

其中 T^{**} 是向列相过热的绝对极限 (见图 2.12). 这暗示在 N–I 相变时 $\Delta C_p = 2a^2/C$.

实验表明了一个更复杂的行为 [58, 59], 其中 Gaussian 和非 Gaussian 涨落不可能被忽略. 特别是 ΔC_p 和 $(T^{**} - T_{NI})$ 比 Landau 理论所预期的要小很多.

3. 序参数的温度相关性能够与如下形式相符

$$Q = \text{常数} + K(T^{**} - T)^{\beta} \tag{2.87}$$

将 (2.67) 式求极小值并且保留直到四次项, 可得到 $\beta = 0.5$. 尽管一些实验和这个值相符 [60], 但是 $\beta \simeq 0.25$ 似乎是一个更好的结果 [61], 它与用 Monte Carlo 技术模拟硬盘的结果符合得很好. 进一步, 如果截止到四次项是有效的, 那么比值 $(Q(T = T^*)/(Q(T = T_c))$ 将被预言准确到 3/2, 与系统无关. 实验上, $Q(T = T^*) - Q(T = T_c)$ 是几个百分点而不是 50% 的量级.

第 3 点, 并且在某种程度上第 2 点都暗示 (2.67) 式中最重要的相互作用项是六次项. 在分子的基础上 (参见第 2.3.3.1 节), 三次项系数较小还能暂且认为有道理, 但是认为四次项系数较小在直觉上就更不靠谱了 †. Monte Carlo 结果表明在温度接近 T_c 时 B 和 C 明显减少.

进一步, $(T_{NI} - T^*)/T_{NI} \sim 10^{-3} - 10^{-2}$; 在所有已知短程序存在的系统 [86]
中, Landau 近似不能解释这些小的值, 所以我们很自然地考虑涨落所起的作用.

2.3.4.2 涨落的重要性

正如我们在第 2.3.1 节中所做的那样, 求 F 关于 Q 的极小值 (或者像第 2.3.3.2 节中那样, 求 F 关于 δ 和 Δ 的极小值), 并假定 $A = a(T - T^*)$ 以及 B, C 为与温度无关的 "常数", 这样一个过程其实并不正确. 原则上, 我们应该从 (2.58) 式类型的微观 Hamiltonian 出发 (但是为了现实性, 这样做肯定要复杂得多), 然后从配分函数 Z 计算所需要的热力学量, 使得

$$Z = \int \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}(x_i)} \prod_i \delta x_i \tag{2.88}$$

符号 $\prod_i \delta x_i$ 意味着积分是对系统中所有独立自由度进行, 这包括分子内和分子间的变量. 构建一个如 (2.67) 式的自由能 $F(\langle Q \rangle)$ 是可能的, F 的极小值确实粗略地定义了平衡态 ($\langle\ \rangle$ 意味着对 (2.88) 式 Boltzmann 因子求统计平均值).

$$F(\langle Q \rangle) = -kT \log Z(\langle Q \rangle) \tag{2.89}$$

† 正是一个实验事实表明, 利用摩尔单位 (例如, $A_m = A/RT\ \mathrm{mol}^{-1}, B_m = B/RT\ \mathrm{mol}^{-1}$, 等), 在实际所有系统 (超流氦、磁系统) 中, Landau 系数是 1 的量级; 如果平均场近似假定成立的话 [62], 那么所研究的向列相系统产生的 B_m 和 C_m 要小 10 倍.

此处 $Z(\langle Q\rangle)$ 服从定义 (2.88) 式及其约束, 即所有的积分都对一个恒定的平均序参数 $\langle Q\rangle$ 进行, 遗憾的是这个过程太复杂而无法追溯.

现在的看法是, 在尺度 l 上使得 $a \ll l \lesssim \xi$ (a = 典型的分子长度), 像 (2.67) 式那样的展开式其系数取决于温度是有效的. 换句话说, 在那个尺度上 Landau 近似成立, 并且我们能够考虑将这个 "局部" 自由能作为 Hamiltonian.

如果 $F(\langle Q\rangle)$ 是 $\langle Q\rangle$ 的解析函数, 那么类似于 (2.67) 式的展开式当然也就存在

$$F(\langle Q\rangle) - F_0 = F_{\mathrm{c}}(T) + \int \left[\frac{\widetilde{A}}{2}\langle Q_{ij}\rangle\langle Q_{ij}\rangle + \frac{\widetilde{B}}{3}\langle Q_{ij}\rangle\langle Q_{jk}\rangle\langle Q_{ki}\rangle + \frac{\widetilde{C}}{4}\langle Q_{ij}\rangle^2\langle Q_{kl}\rangle^2\right]\mathrm{d}x^3 \tag{2.90}$$

[87] 对于我们从分子理论获得的信息来说 †, 现在的问题是如何将 $F_{\mathrm{c}}(T), \widetilde{A}, \widetilde{B}, \widetilde{C}$, 与 "局域" 系数 A, B, C 联系起来,

有几项技术可以用来估计 $F_{\mathrm{c}}(T), \widetilde{A}, \widetilde{B}, \widetilde{C}$; 得到的结果都是近似的. 我们现在很粗略地来总结一下状况.

1. 最简单的近似方法 (我们已经使用过) 就是将 $\widetilde{A}, \widetilde{B}, \widetilde{C}$ 和 A, B, C 区别开来并且令 $F_{\mathrm{c}} = 0$. C_p 在各向同性相一边表现出预相变行为这个仅有的事实表明 $F_{\mathrm{c}}(T)$ 是非零的; 因此这个近似只有定性的价值.

2. 下一个可能性就是展开 B 和 C 的幂指数, 并且对在第 2.3.3.2 节中考虑的 Gaussian 型涨落进行积分. 对这个过程的详细描述可在 Gramsbergen 等人的文献 [55] 及其中的参考文献里找到. 我们得到 [63]

$$\widetilde{A} \simeq A\left(1 + \frac{7Ck_{\mathrm{B}}T\xi}{2\pi^2L^2} - \frac{7B^2k_{\mathrm{B}}T\xi^3}{4\pi^2L^3}\right) \tag{2.91}$$

(2.91) 式只对修正比 1 小的情况下有效. 这个要求定义了 N–I 相变的 Ginzberg 准则. 假定最简单的分析是有效的, 那么就可能从实验数据估计出 ξ, C, B 和 L [62][64]. 典型地,

$$\xi \simeq 10^{-6}\mathrm{cm}, \quad C \simeq B \simeq 10^7\mathrm{ergcm}^{-3}, \quad L \simeq 10^{-6}\mathrm{dyn}$$

加上 $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{NI}} \simeq 4\cdot 10^{-14}\mathrm{erg}$, 我们得到

$$\frac{7Ck_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{NI}}\xi}{2\pi^2L^2} \simeq 0.1; \quad \frac{7B^2k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{NI}}\xi^3}{4\pi^2L^3} \simeq 4$$

† $\widetilde{A}, \widetilde{B}, \widetilde{C}$ (稍微不同的归一化) 在 "技术" 文献中被称为 2, 3, 4 点顶点函数. $F_{\mathrm{c}}(T)$ 是在各向同性相一边自由能的 "关键" 部分.

这些数据清楚地表明在接近 T_{NI} 时一般说来修正并不小 (当然, 数值取决于所考虑的系统). 另一个估计 "临界畴"(即, 超过畴的范围, 我们简要描述的微扰理论就失效了) 的方法就是寻找一个温度, 在这个温度上, 比如说, B^2 的修正为 1 的量级

$$T - T^* = \frac{L}{a}\left(\frac{7B^2 k_{\mathrm{B}} T}{4\pi^2 L^3}\right)^{2/3}$$

令式中各字母的数值同前所示, 并且设 $a \simeq 10^5, 10^6$ 我们就得到 $T - T^*$ 具有 1—10 K 的量级.

这已足够表明, 在描述相变时, 涨落重要或不重要取决于系统的分子性质. (注意, 包含在 (2.91) 式中的修正符号和振幅与光散射实验一致) 对平均场近似进行其他类型的改进也得到了相似的结果 [65]. 但是, 重要的是要指出, 当一级修正比较大的时候, 很明显, 我们必须要考虑整个系列: 可惜的是, 它不收敛! 类似的计算也可以对 $\widetilde{B}$ 和 $\widetilde{C}$ 进行. 很明显, 因为双轴涨落, 对 B 的一级修正是负的 [66]. 结果当我们用实验数值 B (即, $\widetilde{B}(T_{\mathrm{NI}})$) 来代替 B 时, 我们低估了临界区. 在这个畴内, 既然直接展开是发散的, 我们不得不采用其他的近似方法. [88]

3. 在接近 T_{NI} 时, 发现相干长度有几百个Å, 这比分子长度大得多. 我们可能希望在二级临界点时渐进地正确的技术可能有一些相关性, 这就是重正化群计算的情况, 这个方法允许我们通过一系列长度尺度转换 [67] 将有效系数 $\widetilde{A}, \widetilde{B}, \widetilde{C}$ 和局域系数 A, B, C 联系起来.

我们发现

$$\begin{aligned}
\widetilde{A}(A,B,C) &= (\xi/\xi_0)^{-2+\eta} L \xi_0^{-2}, \\
\widetilde{B}(A,B,C) &= (\xi/\xi_0)^{-\frac{3}{2}(\widetilde{1}\eta)} b(B,C,\xi/\xi_0), \\
\widetilde{C}(A,B,C) &= (\xi/\xi_0)^{-(1-2\eta)} c(B,C,\xi/\xi_0)
\end{aligned} \tag{2.92}$$

其中 ξ_0 是局域相干长度 ($\xi_0 \simeq L/aT_{\mathrm{c}}$), 函数 b 和 c 由重正化群方程给出, 并满足条件 $b(B,C,1) = B; c(B,C,1) = C$. 既然 B 相关性和 C 相关性只来自于这些最初的条件, 那么从现在起我们就使用简化的记号 b_ξ, c_ξ. η 也是 B, C 和 ξ/ξ_0 的函数.

做一个变量代换 $s = (\xi/\xi_0)^{(1+\eta)/2}\langle Q\rangle$, 自由能密度变成

$$f(s) - f_0 = f_{\mathrm{c}}(T) + \left(\frac{\xi_0}{\xi}\right)^3 \frac{3s^2}{4}\left(L\xi_0^{-2} + \frac{b_\xi}{3}s + \frac{3}{4}c_\xi s^2\right) \tag{2.93}$$

稳定性准则类似于我们在平均场理论所使用过的那样, 如果 $b_\xi^2 < 27 c_\xi L \xi_0^{-2}$ (或者是 $>$), 那么各向同性相 (或者向列相) 是稳定的. T_{c} 由

下式定义

$$b_{\xi_c}^2 = 27 c_{\xi_c} L \xi_0^{-2}$$

[89] 几个近似方法可以使我们估计 b_ξ 和 c_ξ 的主导行为 [68-71]. 在 b_ξ^2 对 c_ξ 曲线的参数表象中可以看到最好的结果; 一个可能的图像如图 2.16 所示. 物理参数 B 和 C 给出了出发点, 并且随着 ξ/ξ_0 的增加, 图上的流线显示出 b_ξ^2 和 c_ξ 的演化.

如果 B 和 C 使得初始点位于区域 Ⅲ 或 Ⅳ, 那么流线就要走向固定点 A_- 而不穿越不稳定界限 (见图 2.16), 这就意味着没有一级相变预先制止 ξ 趋于无限大 †: 尽管存在三阶不变量, 相变还是连续的 ‡. 在这个点的附近我们预料 [71] $\gamma \simeq 1.6, \nu \simeq 0.85, \beta \simeq 0.48$, 以及 $\eta \simeq 0.11$.

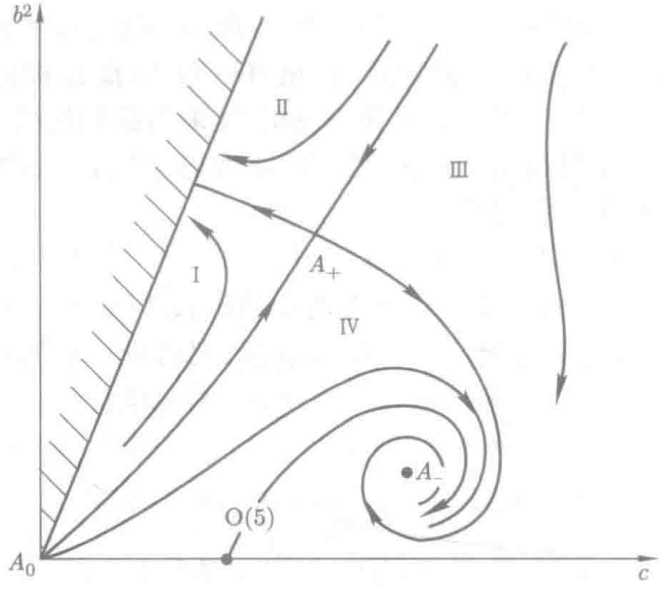


图 2.16 根据参考文献 [71], 在 $b_\xi c_\xi$ 平面上的流线图. 阴影区和右边的分界线对应于 N–I 相变. 如果 $\xi = \xi_0$, 系统从区域 Ⅰ 和 Ⅱ 向外发展, 那么相变就是一级的, 并且 (或多或少) 由不稳定固定点 A_+ 所控制. 如果系统从区域 Ⅲ 和 Ⅳ 开始, 那么相变是连续的! 然而, 这种可能性只是一种推测.

如果 B 和 C 使得初始点位于区域 Ⅰ 和 Ⅱ, 那么流线就要在碰到不稳定界限前向 A_+ 点发展. 在 A_+ 点附近 [71], $\gamma \simeq 0.58, \nu = 0.35, \eta = 0.3$ 以及 $\beta = 0.23$.

† 这样的可能性已经由 S. Alexander 在没有利用重正化群的情况下发现了 [72].

‡ 小心一个词. 四阶项在三维重正化群中是相关的. 它对固定点结构的影响还没有研究. 相对于微扰来说, A_- 是不稳定的, A_+ 是稳定的. 二级相变的存在是否可能包含这一项还是一个问题. 进一步, 在控制很好的展开体系中还没有发现 A_- [68].

只有当 $\widetilde{B} \equiv 0$ 时才能得到固定点 O (5) (即, 图 2.15 中的 O 点), 它对应 Wilson 的 n 矢量模型中的 $n = 5$ 的情形 [67]. [90]

在实验上, 还没有报道过 N–I 连续相变的明确例子 [73]†. 如果 A_- 确实存在的话, 在图 2.15 中 O 点的附近, 相变应该是连续的并且受到 A_- 的控制. 随着 B 的增加, 在某些点穿越了分界线 A^0A_+, 相变变成一级的了. 在分界线的临近, 行为是由 A_+ 所控制.

比值 $(T_{\mathrm{NI}} - T^*)/T^*$ 是由初始点靠近分界线的程度来决定的: 如果令初始点足够靠近分界线时, 可以让比值任意小. 这也可以解释为什么所有合理的单轴系统的平均场理论都预言 $(T_{\mathrm{NI}} - T^*)/T^*$ 比实验上所发现的要大得多. 另一个有吸引力的特征是 β 值和 Monte Carlo 模拟及实验符合得很好. 更进一步, 实验上发现的小 $\widetilde{B}$ 和 $\widetilde{C}$ 可能和表征 A_+ 的小 b 和 c 的值联系起来.

$$b_+ \simeq L^{3/2} q_{\mathrm{c}}^{3/2} / 2\sqrt{2\pi (k_{\mathrm{B}} T)^{1/2}}, \quad c_+ \simeq (0.15) L^2 q_{\mathrm{c}} / \pi 4! k_{\mathrm{B}} T$$

或者, 有

$$q_{\mathrm{c}} \simeq v_0^{-1/3} \simeq 10^7 \mathrm{cm}^{-1}, \quad L \simeq 10^{-6} \mathrm{dyn}, \quad k_{\mathrm{B}} T \simeq 4 \times 10^{-14} \mathrm{erg}$$

以及在接近 T_{c} 时 $\xi/\xi_0 \simeq 10$, 这样

$$\widetilde{B}_{T_{\mathrm{c}}} \simeq \left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^{-\frac{3}{2}(\widetilde{1}\eta)} \times 3 \cdot 10^7 \simeq 3 \times 10^6 \mathrm{erg\ cm}^{-3}$$

$$\widetilde{C}_{T_{\mathrm{c}}} \simeq \left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^{-(1-2\eta)} \times 10^6 \simeq 0.5 \times 10^6 \mathrm{erg\ cm}^{-3}$$

这些数值与实验符合得相当好并且说明了涨落在减少 $\widetilde{B}$ 和 $\widetilde{C}$ 时所起的作用. 注意, Monte Carlo 模拟也发现在接近 T_{c} 时 $\widetilde{B}$ 和 $\widetilde{C}$ 强烈地与温度相关.

总而言之, 根据系统的详情, 在相变时涨落可能起也可能不起作用. 当它们确实起作用时, $\widetilde{A}, \widetilde{B}$ 和 $\widetilde{C}$ 与温度之间的关系由 (2.93) 式给出, 这也能够说明所观察到的序参数和温度之间的关系. 进一步, 尽管存在着立方不变项, 二级相变的可能性还是存在: 这可能违背了 Landau 规则. 这一点尽管是推测性的, 但是在概念上很重要, 在双轴相附近可以用实验得到验证 [73].

† 在棒状分子和盘状分子之间的热致中间化合物中已经报道了观察到反常的小双折射 (G.Sigaud 私人通讯).

[91]

2.4 混合物

2.4.1 混合系统的重要性

把两种不同的向列型材料 X 和 Y 混合起来后, 我们经常能得到一种更低熔点的材料, 但 "清亮点" T_c 却没有降低多少. 许多商用的室温向列相液晶就是这种类型的混合物, 其固–液共晶组分具有最低的熔点 (图 2.17).

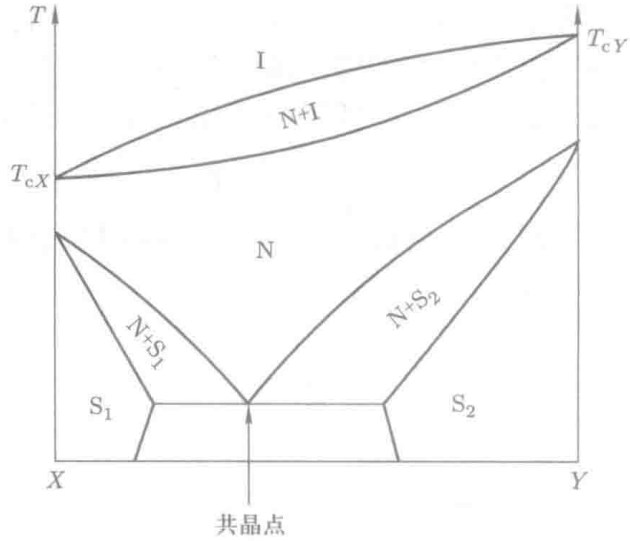


图 2.17 两种向列型材料 X 和 Y 混合物的典型相图. X 和 Y 在向列相 N 时完全溶混, 但在固相 S 却不能完全相溶混 (当 X 和 Y 的尾链长度相差很大时往往如此). I 表示各向同性相.

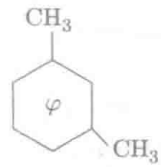
从更基本的观点来看, 溶混性对于鉴别新相也是重要的. 所用的规则如下 †: 如果两个相 (I) 和 (II) 可以连续地互相溶混, 而不穿过任何一级或二级相变线, 那么它们就具有相同的对称性 (参见第 1.4.4 节). 当然, 向列相的鉴别常常可以简单地从它的光学形貌, 特别是根据它显现的缺陷 (见第 4 章) 来确定. 然而, 这些织构的研究还不够: 例如, 近晶 C 相也可能具有与向列相类似的织构 ‡. 为了区别这两个相, 我们可以进行 X 射线衍射. 这个方法是基本的, 但是却很慢. 一个简单的 (在所有其他方法中) 方法就是进行溶混性研究. 这常常可以在显微镜下操作 (有一定的浓度梯度), 并且快得多.

† 这个规则在第 10 章中将更详细讨论.

‡ 它们有微妙的差别 (在 S_C 相中没有 1/2 向错线, 见第 8 章), 不是在所有情形下都能容易地看到.

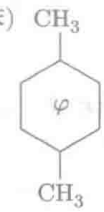
在向列型材料 X 中掺入形状不同的分子 Y 而形成的混合物也是很有用的. 例如, 如果溶剂 X 是向列相, 则分子 Y 的核之间的距离可以用核磁共振方法来精确测量 (见参考文献 [6]). 另外, 如果 Y 是手性分子, 它会将向列相扭曲成胆甾相, 这就得到了一种新的旋光测定法, 在这个方法中, 手性溶质 Y 不是通过其分子的光学性质而是通过它在 X 中产生的长程畴变来探测 [74]. 在许多情形下, 在向列相 X 中加入适当的溶质 Y 后而使其某些性质得到增强 (例如磁各向异性、导电各向异性、向列相温度范围等), 这样做有很大的意义. 混合物广泛应用于显示产业中. [92]

某些同分异构体在向列相溶剂中的选择性溶解对气相色谱的应用也很有意义. 例如, 如果我们比较下列两个系列



(间式二甲苯)

(顺式二甲苯)



我们发现顺式衍生物 (由于其加长的形状) 更容易溶解在向列相溶剂中. H. Kelker 已经讨论了液晶在气相色谱学上的应用.

由于所有这些原因, 混合物相图上的数据是非常重要的. Gray 给出了一些有用的例子 (参见第 1 章参考文献 [1]). Billard 已经进行了全面的讨论 [75]. 这里我们只介绍几个主要的事实.

2.4.2 一般倾向

两种向列型材料 X 和 Y 通常在向列相时可以连续溶混, 如果这两种材料在化学上不是太不相同的话, 则这种溶液甚至是近乎理想的. 这个性质带来一些方便. 根据这个性质, 我们就能从纯化合物 (X 和 Y) 取出的数据, 如清亮点 T_{cX}、T_{cY} 和相变焓 ΔH_X、ΔH_Y †等, 来预言其混合物的向列相–各向同性相 (N–I) 的相变曲线. 很早以前 Schroder 和 Van Laar 就建立了相关的公式 [76]. 注意, 不仅一些 (具有双苯环的) 向列型材料之间可以很好地互相溶混, 而且它们与胆甾醇酯之间也可以很好地互相溶混.

如果一种向列型材料 X 和一种非向列型材料 Y 相溶混, 当 Y 与 X 的差异不很大的话, 也可以得到近乎理想的混合物, 向列相的浓度范围加宽了. 在这种情况下, 回过来再利用 Schroder–Van Laar 公式, 并且知道了 T_{cX} 和 ΔH_X, 我们就能推算出纯 Y 化合物 N–I 相变的 T_{cY} 和 ΔH_Y [77].

† 原则上某些比热数据也是需要的, 但是实际上它们只产生微小的修正.

事实上, 这个相变被 Y 的另一个相掩盖住了 (见图 2.18). 这个虚拟的知识在讨论化学同系物 $Y_1, Y_2, \cdots$ 的向列相序时也是有重要意义, 在这个系列中, 有的具有向列相, 有的则没有.

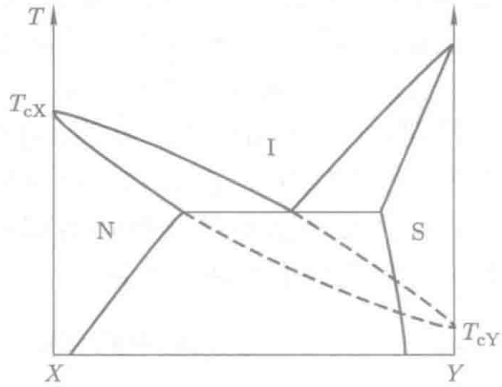


图 2.18 XY 混合物的相图, 其中 X 是向列型材料 (即可以呈现向列相), 而 Y 却不是, 但 Y 非常接近向列相. 将向列相混合物的平衡曲线外推, 就可以得到 Y 的隐藏相变点 T_{cY}. 掩盖相变的 S 相可能是固相, 也可能是近晶相.

在几个适宜的情形中, 原则上我们可以从两个不是向列型材料的 X 和 Y 化合物开始, 并且找到一个混合物 X+Y, 在某个浓度和温度范围内呈现向列相. 在这种情形下, T_{cX} 和 T_{cY} 都被其他低温相所掩盖.

一般说来, 情形更加复杂: 即使 X 和 Y 在化学上是可相比的 (即, 在 Maier–Saupe 理论 (2.46) 式所定义的 $U_X \simeq U_Y = U$), 系列 X 和 Y 之间的角相互作用 (即 U_{XY}) 也可能和 U_X, U_Y 有很大不同, 并且各种各样的相图都可以被预言出来 [78] (图 2.19)†. 如果 $U_{XY} < U$, 混合物不呈现向列相. 如果 $U_{XY} > U$, 利用溶混可以增加向列相的有序程度.

最引人注目的结果也许就是在似是而非的条件下在向列相中可能有共溶点. 这种混合物远非是理想的.

利用 Flory-Huggins 近似方法 [78] 处理自由焓的各向同性部分, 这样就可以将计算应用到聚合物–聚合物和单体–聚合物的混合物中去. 在
[94] 单体–聚合物情况中, 相图是非常不对称的. 一旦 $U_{XY} < U$, 聚合物的溶混性就很小; 相反地, 如果 $U_{XY} > U$, 溶解性就显著增加. 在聚合物–聚合物混合物中, 这个效应更加强烈: 如果 $U_{XY} > U$, 完全相溶; 但是如果 $U_{XY} < U$, 则完全不相溶! 注意, 在实验上已经观察到聚合物混合物的共溶点 [79].

† 角相互作用能为 $G_I = -\frac{1}{2}U_X S_X^2(1-\Phi)^2 - \frac{1}{2}U_Y S_Y^2 \Phi^2 - U_{XY} S_X S_Y \Phi(1-\Phi)$ (其中 Φ 是 Y 的体积分数, $S_X(S_Y)$ 是 X(Y) 的序参数).

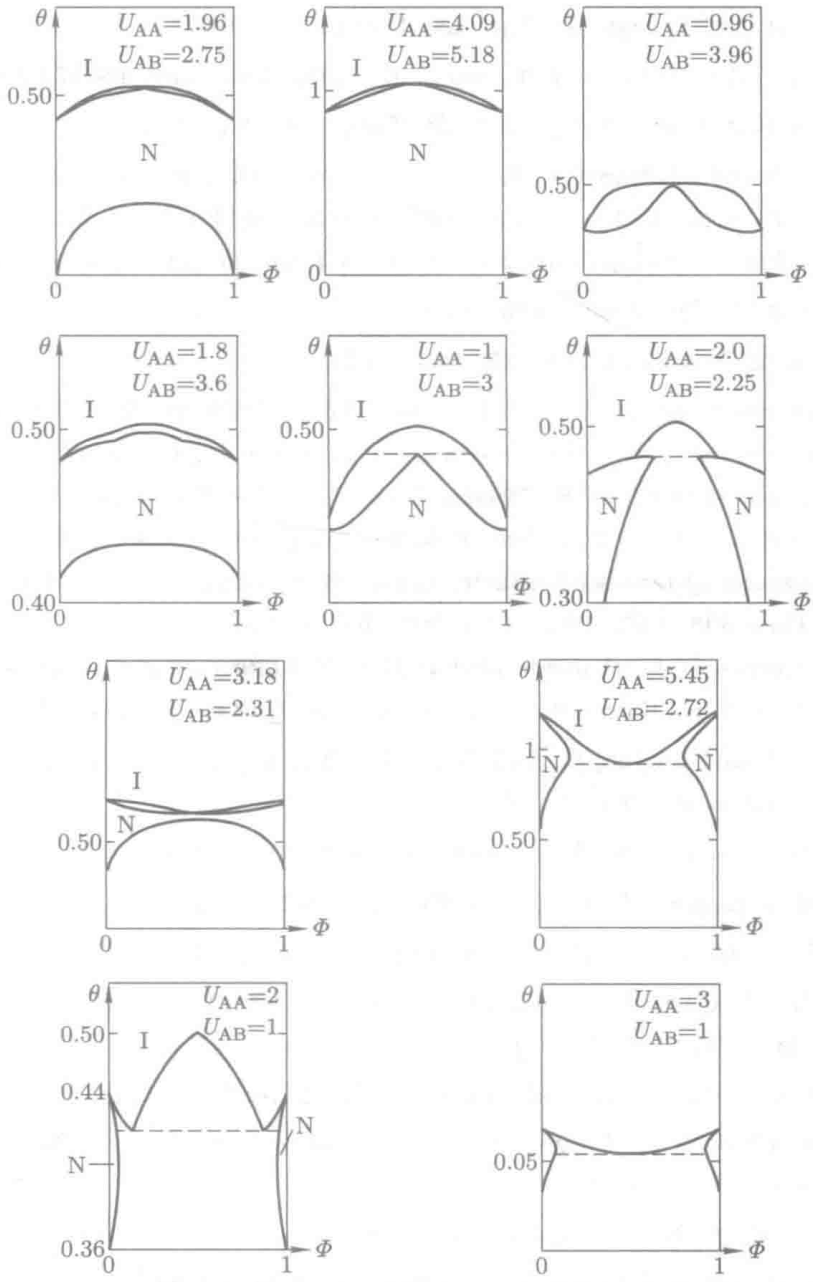


图 2.19 文中所描述的 XY 二元混合物的各种相图. 在实验上相图的完美对称性并没有如预期那样 (Brochard 等人 [78]).

参考文献

1. See, for instance, Abragam, A. *The principles of nuclear magnetism*, Chapter 8. Oxford University Press (1961).
2. Spence, R. D., Gutowsky, H. S., and Nolm, C. H. *J. Chem. Phys.* **21**, 1891 (1953).

3. Saupe, A. and Englert, G. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 462 (1963).

[95] 4. Saupe, A. *Angew. Chem. (int. edn)* **7**, 97 (1968); *Mol. Cryst.* **16**, 87 (1972).

5. Pincus, P. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 8 (1969).

6. Diehl, P. and Khetrapal, C. L. In *N.M.R. basic principles and progress*, Vol. 1, Springer, Berlin (1969). For a more recent review see Emsley, J. W. and Lindon, J. C. *NMR spectroscopy using liquid crystal solvents*, Pergamon, New York (1975).

7. Saupe, A. Z. *Naturforsch.* **A19**, 161 (1964).

8. Snyder, L. C. *J. chem. Phys.* **43**, 4041 (1965).

9. For lyotropic systems see Yu, L. J. and Saupe, *A. Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980). For polymeric ones see Windle, A. H, Vincy, C., Golombok, R., Donald, A. M., and Mitchell, G. R. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **79**, 55 (1985) and Hessel, F. and Finkelmann, H., *Polym. Bull.* **15**, 349 (1986). For low-molecular-weight thermotropic systems see Malthète, J., Liebert, L., and Levelut, A. M. *C.R. Acad. Sci., Paris* **303**, 1073 (1986); Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Rameska, S., and Srikanta, B. C. *Pramaña (India)* **27**, L 713 (1986); and Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Ratna, B. R., and Raja, V. N. *J. Physl (Paris)* **30**, L491 (1988).

10. Saupe, A. and Englert, G. *Mol. Cryst.* **1**, 503 (1966); Nehring, J. and Saupe, A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **8**, 403 (1969).

11. Cabane, B. and Clarke, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 91 (1970).

12. Rowell, J. C. *et al. J. chem. Phys.* **43**, 3442 (1965).

13. Luckhurst, G. R. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **21**, 125 (1973).

14. Deloche, B., Charvolin, J., Liebert, L., and Strzelecki, L. J. *Phys. (Paris) Colloq.* **36** (Suppl. C1), 21 (1975).

15. Deloche, B., Cabane, B., and Jérôme, D. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 197 (1971).

16. Jen, S., Clark, N. A., Pershan, P. S., and Priestley, E. B. *J. chem. Phys.* **66**, 4635 (1977).

17. Miyano, K. *J. chem. Phys.* **69**, 4807 (1978).

18. Kohli, M., Otnes, K., Pynn, R., and Riste, T. *Z. Phys.* **B24**, 147 (1976).

19. Luckhurst, G. R. and Yeates, R. N. *J. chem. Soc., Faraday Trans.* **72**, 996 (1976).

20. Humphries, R. L., James, P. G., and Luckhurst, G. R. *Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 1031 (1972).

21. de Gennes, P. G. *C.R. Acad. Sci. Paris* **B247**, 62 (1972).

22. Alben, R., McColl, J., and Shih, C. S. *Solid State Commun.* **11**, 1081 (1972).

23. Onsager, L. *Ann. NY Acad. Sci.* **51**, 627 (1949); see also Wadati, M. and Isihara, A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **17**, 95 (1972).

24. See Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical physics*, Section 71. Pergamon, London (1958).

25. Dreyer, J. F. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 114 (1969).

26. Nguyen, H. T., Destrade, C., and Gasparoux, H. *Phys. Lett.* **72A**, 251 (1979).

27. Isihara. A. *J. chem. Phys.* **19**, 1142 (1951).

28. Flory, P. J. *Proc. R. Soc.* **A234**, 73 (1956).

29. Robinson, C., Ward, and Bevers. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 29 (1958).

30. Some of these effects, related to the existence of flexible side-chains in materials such as PBLG, have been analysed in detailed by Flory, P. J. and Leonard, M. *J. Am. chem. Soc.* **87**, 2102 (1965).

31. Cotter, M. and Martire, D. *Mol. Cryst.* **7**, 295 (1964); Martire, D. E. *et al. J. chem. Phys.* **64**, 1456 (1976).

32. Kastelejn, P. W. *Physica* **27**, 1209 (1962); Lieb, E. H. J. *Math. Phys.* **8**, 2339 (1967).

33. Chuen-Shyr, Shih and Alben R. *J. chem. Phys.* **57**, 3055 (1972).

34. Alben, R. *J. chem. Phys.* **59**, 4299 (1973). [96]

35. Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A13**, 564 (1958); **A14**, 882 (1959); **A15**, 287 (1960).

36. Sluckin, T. J. and Shukla, P. *J. Phys.* **A16**, 1539 (1983).

37. McColl, J. and Shih, C. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 85 (1972); McColl, J. *Phys. Lett.* **A38**, 55 (1972).

38. Alben, R. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **10**, 21 (1970).

39. Freiser, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).

40. Robin, Y., McMullen, W. E., and Gelbart, W. M. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **89**, 67 (1982).

41. Decoster, D., Constant, E., and Constant, M. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **97**, 263 (1983).

42. (a) Vieillard-Baron, J. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 22 (1969). (b) Eppenga, R. and Frenkel, D. *Mol. Phys.* **52**, 1303 (1984); *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1089 (1082).

43. Savithramma, K. L. and Madhusudana, N. V. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **74**, 243 (1981).

44. de Gennes, P. G. *Phys. Lett.* **A30**, 454 (1969); *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **12**, 193 (1971). See also references 55, 56, and 63.

45. Litster, J. D. In *Critical phenomena* (ed. R. E. Mills), p. 393. McGraw-Hill, New York (1971).

46. Landau, L. D. In *Collected papers* (ed. D. Ter Haar), p. 193. Gordon and Breach, New York (1965).

47. Vigman, P. B., Larkin, A. I., and Filev, V. M. *Sov. Phys. JETP* **41**, 944 (1976).

48. Dunmur, D. A. In *Molecular electro-optics* (ed. S. Kranse, p. 435. Plenum, New York (1981).

49. Helfrich, W. and Schadt, M. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **17**, 355 (1972); *Phys. Rev. Lett.* **27**, 561 (1971).

50. Wong, George K. L. and Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 895 (1973).

51. Pouligny, B. Thesis, Bordeaux, No. 764 (1983); Pouligny, B. , Marcerou, J. P., Lalanne, J. R., and Coles, H. J. *Mol. Phys.* **49**, 583 (1983).

52. Litster, J. D. and Stinson, T. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 688 (1972); Gulari, E. and Chu, B. *J. chem. Phys.* **62**, 798 (1975).

53. Galerne, Y. and Marcerou, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983); *J. Phys. (Paris)* **46**, 589 (1985).

54. Stinson, T. W., Litster, J. D., and Clark, N. A. *J. Phys. (Paris)* **33**, 69 (1972).

55. Gramsbergen, E. F., Longa, L., and De Jeu, W. H. *Phys. Rep.* **135**, 195 (1986).

56. Anisimov, M. A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **162A**, 1 (1988).

57. Gohin, A., Destrade, C., Gasparoux, H., and Prost, J. *J. Phys. (Paris)* **44**, 427 (1983).

58. Anisimov, M. A., Mamnitskii, V. M., and Sorkin, E. L. *J. engng Phys. (USSR)* **39**, 1385 (1981).

59. Thoen, J., Marynissen, H., and Van Dael, W. *Phys. Rev.* **A26**, 2886 (1982).

60. Poggi, Y., Atten, P., and Filippini, J. C. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **37**, 1 (1976).

61. Keyes, P. H. *Phys. Lett.* **67A**, 132 (1978).

62. Anisimov, M. A., Zaprudskii, V. M., Mamnitskii, V. M., and Sorkin, E. L. *JETP Lett.* (1079).

63. Fan, C. P. and Stephen, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 500 (1970).

[97] 64. Wong, G. and Shen, Y. R. *Phys. Rev.* **A10**, 1277 (1974).

65. Lin, L. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1604 (1979).

66. Priest, R. G. In *Liquid crystals*, Proceedings of the International Conference, Bangalore 1979, p. 361. Heyden, Philadelphia (1980).

67. Wilson, K. and Kogut, J. *Phys. Rep.* **12C**, 77 (1974).

68. Priest, R. G. and Lubensky, T. C. *Phys. Rev.* **B13**, 4159 (1976).

69. Korzhenevskii, A. L. *Sov. Phys. JETP* **48**, 744 (1978).

70. Nelson, D. and Toner, J. *Phys. Rev.* **B24**, 363 (1981).

71. Korzhenevskii, A. L. and Shalaev, B. N. *Sov. Phys. JETP* **49**, 1094 (1979).

72. Alexander, S. *Solid State Commun.* **14**, 1069 (1974).

73. Rosenblatt, C. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **46**, L1191 (1985). In this article a nearly second-order transition is reported.

74. See Billard, J. *C.R. Acad. Sci. Paris* **B274**, 333 (1972).

75. Billard, J. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.* **95**, 206 (1972).

76. Schroder, I. *Z. Phys. Chem.* II, 449 (1983); Van Laar, J. J. *Z. Phys. Chem.* **63**, 216 (1903); **64**, 257 (1908).

77. Domon, M. and Billard, J. *Pramaña (India)* Suppl. N. 1, 131 (1975).

78. Brochard, F., Jouffroy, J., and Levinson, P. *J. Phys.* (*Paris*) **45**, 1125 (1984) and references therein.

79. Casagrande, C., Veyssie, M., and Finkelmann, H. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **43**, L671 (1982); Casagrande, C., Veyssie, M., and Knobler, C. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2079 (1987).

第三章

[98] # 向列相单晶的静态畸变

"那弧线如同制作篮子的柳条"

让·吉奥诺

3.1 连续体理论的原理

3.1.1 长程畸变

在一个理想的、向列相单晶中, 分子 (平均说来) 沿着一个共同的方向 $\pm\boldsymbol{n}$ 排列. 这个系统是单轴的, 张量序参数的形式为

$$Q_{\alpha\beta} = Q(T)\left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \tag{3.1}$$

然而, 在大多数实际情况下, 这种理想构象并不与样品的限制表面 (即液晶盒的壁) 和作用在分子上的外场 (磁场、电场等) 所施加的约束相一致. 排列会有一些形变, $Q_{\alpha\beta}$ 将会逐点变化. 三种典型的例子如图 3.1 所示.

对于大多数感兴趣的情况, $Q_{\alpha\beta}$ 发生显著变化的距离 l 要比分子尺寸 a 大得多 (典型地 $l \gtrsim 1\ \mu\text{m}$ 而 $a \sim 20\ \text{Å}$).

因此形变可以用连续体理论来描述, 而不去管分子尺度内结构的细节如何. 为了构建这样一个理论, 一个可能的出发点就是自由能密度 F, 它可以表示为 $Q_{\alpha\beta}$ 的函数, 如 (2.67) 式所示. 当 $Q_{\alpha\beta}$ 成为 $\boldsymbol{r}$ 的函数, 我们就必须在 F 中加入新的包含 $Q_{\alpha\beta}$ 的梯度项. 这个理论在研究向列

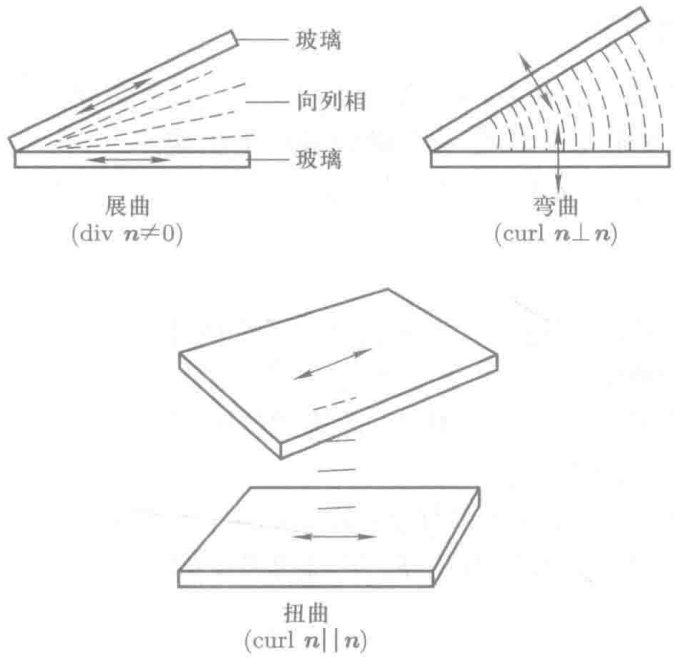


图 3.1 出现在向列相中的三种形变. 图中表明如何通过适当处理玻璃表面来分别获得每一种类型的形变. 平行壁之间的扭曲几何状态通常又称为 扭曲盒, C. Maugiun 早在 1911 年就使用过了.

相–各向同性相相变之上与空间相关的性质时确实有用, 因为在这个区域中, $Q_{\alpha\beta}$ 很小, 并且梯度项结构也很简单. 低于 T_c 时这个理论变得相当复杂, 因为大的 $Q_{\alpha\beta}$ 包含许多唯象系数. 因此我们最好还是从下列观察出发. 在一个畸变较小的系统中, 在任意一点, 局部的光学性质仍然与单轴晶体一样, 各向异性的大小不变, 只是光轴的取向产生了旋转. 利用序参量 $Q_{\alpha\beta}$, 这就意味着

$$Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = Q(T)\left\{n_\alpha(\boldsymbol{r})n_\beta(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right\} + (a/l)\text{ 的高次项} \tag{3.2}$$ [99]

(由于相似的原因, 长程畸变所引起液体密度的变化很小.)

于是畸变状态完全可以用一个矢量场 $(\boldsymbol{r})$ 来描述 †. "指向矢" $\boldsymbol{n}$ 是单位长度矢量, 但方向可以变化. 假定 $\boldsymbol{n}$ 随 $\boldsymbol{r}$ 变化缓慢, 并且是连续光滑的 (除了可能在几个奇异点和奇异线之外).

这种描述类型最初是由 Oseen [1] 和 Zocher [2] 提出的. 最近 Frank 又作了重要的验证 [3]. Ericksen 考虑了这种描述类型和向列型液体的流体静力学之间的关系 [4]. 在这一章, 我们主要讨论畸变构象的物理性质.

† 这一点类似于铁磁体中 Bloch 畴壁的常规描述. 畴壁内磁化强度的变化忽略不计: 只要畴壁厚度远大于原子间距, 这个描述才是正确的.

[100] **3.1.2 畸变自由能**

让我们在向列相施加一个某种畸变状态, 这个畸变由指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的变化来描述. 关于这个畸变系统我们做如下假定.

在分子尺度内, $\boldsymbol{n}$ 的变化很小, 即

$$a\nabla\boldsymbol{n} \ll 1$$

(然而, 这并不暗示 $\boldsymbol{n}$ 仍然几乎平行于一个固定的方向. 一个简单的相反的例子就是如图 3.7 所示的螺旋形变.)

分子之间重要的力只有短程力, 这就忽略了一些可能的长程电场效应, 这将在以后分别讨论.

于是由于 $\boldsymbol{n}$ 的畸变我们称 F_{d} 为 (每 cm^3 向列相材料) 自由能. 如果 $\nabla\boldsymbol{n}=0$, 则 F_{d} 为零. 我们假定 F_{d} 可以用 $\nabla\boldsymbol{n}$ 的幂级数展开, 但 F_{d} 必须满足以下条件.

1. F_{d} 必须是 $\boldsymbol{n}$ 的偶函数, 正如在第 1 章中所解释的那样, 状态 $(\boldsymbol{n})$ 和 $(-\boldsymbol{n})$ 是不可区分的.

2. 没有线性项. 由于旋转而不变的项只有

$$\begin{cases} \operatorname{div}\boldsymbol{n}; \text{ 这一项因第 1 条的限制而舍弃} \\ \boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}; \text{ 通过变换 } x\to -x, y\to -y, z\to -z, \text{ 这一项改变了符号} \end{cases}$$

因此在中心对称的材料中这是被禁止的. (在胆甾相中, 没有中心对称, 这一项是存在的.)

3. F_{d} 中具有形式为 $\operatorname{div}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 是任意矢量场) 的项都可以丢弃, 因为这是下面恒等式的结果

$$\int \operatorname{div}\boldsymbol{u}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \equiv \int \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{u}$$

此处 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$ 代表曲面积分, $\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$ 是曲面上每一点的法线矢量, 积分是对包围向列相的界面进行. 恒等式表明, 这些项只描述了对表面能的某些贡献, 对体能没有贡献: 现在我们在讨论体性质时, 自然可以忽略这些项 †.

现在我们将列出 F_{d} 中 $(\nabla\boldsymbol{n})^2$ 的所有可能的项. 这是一个相当冗繁的工作, 那些主要对物理结果感兴趣的读者可以跳过这一部分直接从 (3.15) 式看起.

[101] 为了构建 F_{d}, 我们现在具体考虑 $\boldsymbol{n}$ 的空间导数: 这些导数形成一个

† 表面能的问题将在本节中随后讨论.

二阶张量 $\partial_\alpha n_\beta$ (这里我们设 $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial x_\alpha$). 通常, 很方便将这个张量分成一个对称部分

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\alpha n_\beta + \partial_\beta n_\alpha) \tag{3.3}$$

和一个与 $\boldsymbol{n}$ 的旋度有关的反对称部分

$$(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_z = \frac{\partial}{\partial x}n_y - \frac{\partial}{\partial y}n_x, \quad 等. \tag{3.4}$$

一般说来, 对称张量 $e_{\alpha\beta}$ 有六个独立分量, 但这里由于 $\boldsymbol{n}$ 是单位矢量, 所以这些分量的数目还可以进一步减少. 最方便的办法就是使局域 (正交) 参照系的 z 轴平行于 $\boldsymbol{n}$ 的局域方向. 于是, 由于存在下列的恒等式, 所有 n_z 的梯度都为零.

$$0 = \nabla(n_z^2 + n_x^2 + n_y^2) = 2n_z\nabla n_z + 0 = 2\nabla n_z \tag{3.5}$$

因此

$$\begin{aligned} e_{zz} &= 0 \\ e_{zx} &= \frac{1}{2}(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_y \\ e_{zy} &= -\frac{1}{2}(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_x \end{aligned} \tag{3.6}$$

记得下式也将是有用的

$$e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = e_{xx} + e_{yy} = \operatorname{div}\boldsymbol{n} \tag{3.7}$$

根据条件 1, F_d 是分量 $e_{\alpha\beta}$ 和 $\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$ 的二次函数. 很方便将这些贡献分成如下三项

$$F_\mathrm{d} = F_\mathrm{e} + F_\mathrm{c} + F_\mathrm{ec}$$

此处 F_e 来自于 $e_{\alpha\beta}$ 的平方项, F_c 来自于 $\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$ 的平方项, F_ec 代表交叉项. 让我们从 F_e 开始; 寻找 F_e 中独立项的数目等价于在绕 z 轴旋转对称群 C_∞ 的介质中寻找弹性常数的数目. 在弹性理论的教科书 [5] 中可以找到 F_e 的最一般的形式, 它包含五个任意的常数

$$F_e = \lambda_1 e_{zz}^2 + \lambda_2(e_{xx}+e_{yy})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta}e_{\beta\alpha} + \lambda_4 e_{zz}(e_{xx}+e_{yy}) + \lambda_5(e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \tag{3.8}$$

(其中在 λ_3 项中, 采用了重复指标的求和规则.) 考虑到 (3.6) 式的性质, 上式可减少到三项

$$F_e = \lambda_2(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta}e_{\beta\alpha} + \frac{1}{4}\lambda_5(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \tag{3.9}$$

[102] 现在我们利用恒等式 †

$$e_{\alpha\beta}e_{\beta\alpha} = (\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2 + \partial_\alpha(n_\beta\partial_\beta n_\alpha) - \partial_\beta(n_\beta\partial_\alpha n_\alpha) + \frac{1}{2}(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \tag{3.10}$$

为了满足条件 3, (3.10) 式中的第二项和第三项必须舍去. 记得

$$(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \equiv (\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 + (\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2$$

最后我们看到 F_{e} 是以下三种形式的贡献之和

$$(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2, \quad (\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \quad 和 \quad (\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \tag{3.11}$$

现在轮到 F_{c} 项, 它是 $\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$ 的二次项. 在具有 C_∞ 对称群的介质中, 它们必须有如下结构

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{c}} &= \mu_1(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_z^2 + \mu^2\{(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_x^2 + (\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_y^2\} \\ &= \mu_1(\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 + \mu_2(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \end{aligned} \tag{3.12}$$

最后我们来讨论交叉项 F_{ec}. 在 $(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_z$ 中与 C_∞ 对称性相容的唯一线性项为

$$(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_z(e_{xx} + e_{yy}) = (\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})\operatorname{div}\boldsymbol{n} \tag{3.13}$$

这是 $\boldsymbol{n}$ 的奇函数. 因此根据条件 2 应该被舍去. 在 $(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_x$ 和 $(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_y$ 与 C_∞ 对称性相容的线性项只有

$$\begin{aligned} &(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_x e_{xz} + (\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_y e_{yz} \equiv 0 \text{ (见 (3.6) 式)} \\ &(\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_y e_{zx} - (\operatorname{curl}\boldsymbol{n})_x e_{zy} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \end{aligned}$$

因此 F_{ec} 最一般的形式为

$$F_{\mathrm{ec}} = \nu(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \tag{3.14}$$

将 (3.11), (3.12) 和 (3.14) 式重新组合, 我们就可以写出畸变能的形式为

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K_1(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2 \tag{3.15}$$

(3.15) 式是向列相连续体理论的基本公式.

† 我感谢 L. Brun 博士纠正 (3.10) 式中的错误.

3.1.3 畸变能公式的讨论

3.1.3.1 三个弹性常数

(3.15) 式中的三个常数 $K_i(i=1,2,3)$ 分别与图 (3.1) 中所示的三种基本形变方式有关

$$\begin{array}{lll} K_1: \operatorname{div}\boldsymbol{n}\neq 0 & \text{的构象} & (\text{展曲}) \\ K_2: \boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}\neq 0 & \text{的构象} & (\text{扭曲}) \\ K_3: \boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n}\neq 0 & \text{的构象} & (\text{弯曲}) \end{array}$$ [103]

可能产生的形变是纯展曲、纯扭曲或纯弯曲. 因此, 每一个弹性常数 K_i 都必须是正的; 否则, 无形变的向列相将不对应于自由能 F_{d} 的最小值.

关于量纲和数量级: 因为 F_{d} 是每 cm^3 的能量, $\boldsymbol{n}$ 是无量纲, 所以从 (3.15) 式得知 K_i 的量纲为 erg/cm (或 dyn). 从纯量纲的角度来讨论, 我们预料 K 为 U/a 的量级, 其中 U 是分子间典型的相互作用能, a 是分子尺寸. 取 $U\sim 2$ kcal/mol(0.1 eV 或 10^3K) 和 $a\simeq 14$ Å, 我们预料 $K_i\sim 1.4\cdot 10^{-13}\mathrm{erg}/1.4\cdot 10^{-7}\mathrm{cm}=10^{-6}\mathrm{dyn}$. 这确实是正确的数量级; 例如, PAA 在 120°C 时, 所测量的弹性常数为 [6]

$$K_1=0.7\times 10^{-6}\mathrm{dyn}$$
$$K_2=0.43\times 10^{-6}\mathrm{dyn}$$
$$K_3=1.7\times 10^{-6}\mathrm{dyn}$$

注意, 弯曲弹性常数比其他常数大得多, 而扭曲弹性常数 K_2 却很小 (看一下刚棒模型就可以定性地理解这种差别). 还必须强调的是: 当温度 T 升高时, K_i 的数值相当强烈地减小 (弹性常数大致正比于序参数的平方†), 但是, 它们的比值几乎与温度无关, (除了在第 7 章中将讨论的一些特殊情况除外).

对于在距离 l 上所产生的典型畸变, 估计一下每个分子畸变能的大小也是有用的: 它大约为 $F_{\mathrm{d}}\boldsymbol{a}^3\sim(K/l^2)a^3\sim U(a/l)^2$. 因此, 在连续体极限内 ($a\ll l$), 每个分子的畸变能仅占分子总能量的很小一部分.

从微观分析角度来说, 液晶中独立的弹性常数的数目过去一直是人们广泛讨论的课题. Oseen[1] 提出了用 (3.15) 式加上 (3.13) 式, 因为在早期 (1933 年) 人们还没有充分认识到 $\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 的等价性. Frank [3] 表明应该舍弃 (3.13) 式所示的项, 但又在 (3.15) 式中额外多加了与 (3.9) 式中的系

† 在参考文献 [7a] 中详细评述了弹性常数和温度之间的关系 (并且和某些理论工作相比较), 也见参考文献 [7b].

数 λ_3 密切相关的一项. Ericksen [8] 首先认识到, 这个新的附加项可以通过分部积分而与其他项合并, 如这里通过 (3.10) 式所示. 这样, 花了大约 30 年时间才不含糊地定义了畸变自由能! 表 3.1 和表 3.2 分别汇编了用不同方法确定的 PAA 和 MBBA 的弹性常数的值.

[104]

表 3.1 PAA 的弹性常数

T/°C	弹性常数/(10^{-7} dyn)			参考文献[a]
	K_1	K_2	K_3	
120	5.0	3.8	10.1	1
125	4.5	2.9	9.5	1
129	3.85	2.4	7.7	1
120	7.01	4.26	—	2
124.9	6.06	3.7	—	2
130	4.84	2.89	—	2
129	—	3.1 ± 0.6	—	3

[a] 参考文献

1. Zvetkov, V. *Acta Phys. Chem. USSR* **6**, 866 (1937). (方法: Frederiks; 见第 3.2.3 节) The χ values used here are those of Zvetkov, V. and Sosnovskii, A. *Acta Phys. Chem. USSR* **18**, 358 (1943).

2. Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **15a**, 815 (1960). (方法: Frederiks; 见第 3.2.3 节.)

3. Durand, G., Léger, L., Rondelez, F., and Veyssie, M. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 227 (1969) and Orsay Liquid Crystal Group. In *Liquid crystals and ordered fluids* (ed. J. Johnson and R. S. Porter). p. 447. Plenum Press, New York (1970). (方法: 由一个磁场引起的胆甾相和向列相之间的相变.)

3.1.3.2 单一弹性常数近似

在以下几节里我们将综述 (3.15) 式在实验中的应用, 以及可能确定三个弹性常数 K_i 的方法. 然而, 正如我们将看见, 在很多情况下, (3.15) 式的完全形式仍然太复杂以致没有实际应用价值. 要么是因为不知道三个弹性常数 K_i 的相对值, 或者是因为从 (3.15) 式得到的平衡方程过于复杂而不能解. 在这种情形下, 作进一步的近似常常是有用的; 这意味着假定所有三个弹性常数全都相等, 即

$$K_1 = K_2 = K_3 = K \tag{3.16}$$

这样自由能的形式为

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{d}} &= \frac{1}{2}K\{(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2 + (\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2\} \\ &= \frac{1}{2}K\partial_\alpha n_\beta \partial_\alpha n_\beta \end{aligned} \tag{3.17}$$

(F_{d} 的后一种形式比前一种形式仅差一个表面项.)

表 3.2 MBBA 的弹性常数 [a]

$T/°C$	弹性常数/(10^{-7} dyn)			比值	参考文献[b]
	K_1	K_2	K_3		
22	5.8		7	$K_3/K_1 \cong 1.25 \pm 0.05$	1
~24		$K_{2,\max} = 3.8$			1
22	6.2 ± 0.6		8.6 ± 0.4		2
22			7.3 ± 1.5		3
22		3.4 ± 0.3	8 ± 0.8		4
22		3.34 ± 0.04			5
22	5.3 ± 0.5	2.2 ± 0.7	7.45 ± 1.1	$K_3/K_1 = 1.4 \pm 0.2$	6
25	3.5				7
22		3.35			8
23			8.1	$K_3/K_1 = 1.38$	9
23				$K_3/K_2 = 2.89$	9
24			7.2 ± 1		10
26	3.2 ± 1		6.1 ± 1	$0.85 < K_3/K_1 < 1.4$	11
22				$K_3/K_1 = 1.16 \pm 0.05$	12
23.5 ± 0.5	3.88		4.66		13

[a] 在许多用过的方法中, 所测量的是弹性常数 K 和抗磁各向异性 χ_a 的比值 K/χ_a. 为了进行有意义的比较, 我们系统地使用了 Grasparoux 等人的 χ_a 的值 (Grasparoux, H. *et, al. C.R. Acad. Sci.* (Paris) **272B**, 1168 (1971))

[b] 参考文献

1. Haller, I. *J. chem. Phys.* **57**, 1400 (1972).
2. Robert, J., Labrunie, G., and Borel, J. *Mol. Cryst.* **23**, 197 (1973).
3. Galerne, Y., Durand, G., Veyssie, M., and Pontikis, V. *Phys. Lett.* **38A**, 449 (1972).
4. Williams, C. and Cladis, P. E. *Solid State Commun.* **10**. 357 (1972).
5. Cladis, P. E. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1629 (1972).
6. Rondelez, F. and Hulin, J. P. *Solid State Commun.* **10**, 1009 (1972).
7. Regaya, B., Gasparoux, H., and Prost, J. *Revue Phys. appl.* (*Paris*) **7**, 83 (1972).
8. Léger. L. *Solid State commun.* **10**, 697 (1972).
9. Léger, L. *Mol. Cryst.* **24**, 33 (1973).
10. Martinand, J. L. and Durand, G. *Solid State Commun.* **10**, 815 (1972).
11. Pieranski, P., Brochard, J., and Guyon, E. *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 681 (1972).
12. Wahl, J. and Fischer, F. *Mol. Cryst.* **22**, 359 (1973).
13. Gruler, H., unpublished results.

从上面所引用 PAA 的数值来看, (3.17) 式不可能定量地正确. 然而, (3.17) 式的较简单的形式使它在定性研究向列相中的畸变时成为一个有价值的工具.

3.1.3.3 与磁学比较

[105]

(3.17) 式与在立方铁磁体中磁化强度 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ 方向上畸变的 Landau–Lifshitz [9] 自由能的形式是一样的

$$F_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2} A \partial_\alpha M_\beta \partial_\alpha M_\beta \tag{3.18}$$

但是, 必须意识到, 这里的 F_{m} 对 Heisenberg 铁磁体严格成立, 而 (3.17) 式只是向列相畸变自由能的正确形式 (3.15) 式的任意简化. 这个差别的原因如下: 在 Heisenberg 铁磁体中, 自旋的旋转 (同时保持原子不变) 并不改变其能量, 如参考文献 [9] 所示, 由此立即可以导出 (3.18) 式. 另一方面, 在向列相中, 分子旋转 (保持分子重心不变) 会改变能量 (见图 3.2). 因此仅当分子轴和分子重心同时旋转时, (3.15) 式所示的自由能才不变.

[106]

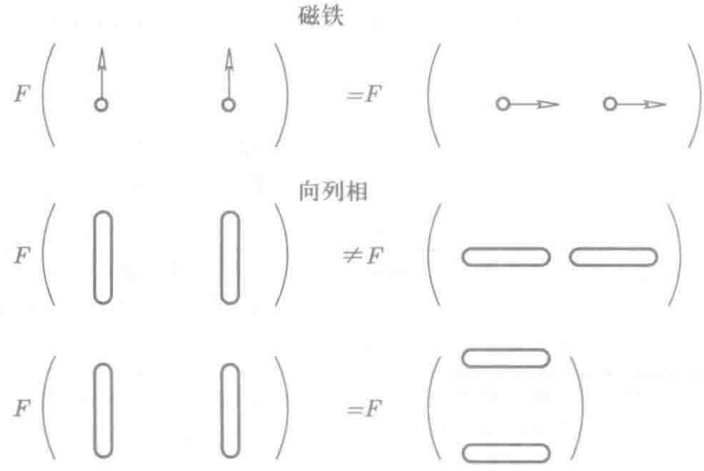


图 3.2 自由能的旋转性质. 在 Heisenberg 铁磁体中, 自旋的旋转并不改变 F_{m}. 而向列相的 F 会因为分子长轴的旋转而改变, 但是当分子长轴和重心一起旋转时, F 保持不变.

3.1.3.4 平衡条件 (无外场时)

为了求得体内的平衡条件, 将总畸变自由能 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \int F_{\mathrm{d}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 相对指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 所有的变分求出它的极小值, 同时保持 $\boldsymbol{n}^2 = 1$. 根据 Lagrange 规则, 从后一个条件可以得出如下关系

$$\delta \mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \frac{1}{2} \lambda(\boldsymbol{r}) \delta(\boldsymbol{n}^2) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \lambda(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{n} \cdot \delta \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}) \tag{3.19}$$

这里 $\lambda(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的任意函数, $\delta \boldsymbol{n}$ 是矢量 $\boldsymbol{n}$ 的任意变分.

在我们的情形中, 如 (3.15) 式所示, F_{d} 是梯度 $g_{\alpha\beta} = \partial_\alpha n_\beta$ 的二次函数, 并且也是 $\boldsymbol{n}$ 本身的函数. 在所有的点, 施加一个小变化 $\delta \boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$, 我们有

$$\delta \mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \int \left\{ \frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\beta} \delta n_\beta + \frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial g_{\alpha\beta}} \partial_\alpha (\delta n_\beta) \right\} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.20}$$

将第二项进行分部积分, 并忽略表面项 †, 于是上式化为 [107]

$$\delta\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \int \left\{ \frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\beta} - \partial_\alpha \left(\frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial g_{\alpha\beta}} \right) \right\} \delta n_\beta \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

将上式代入 (3.19) 式, 并且写出 Lagrange 条件必须对任何函数 $\delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 都满足, 于是我们得到平衡方程:

$$h_\beta \equiv -\frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\beta} + \partial_\alpha \left(\frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial g_{\alpha\beta}} \right) = -\lambda(\boldsymbol{r}) n_\beta \tag{3.21}$$

我们将矢量 $\boldsymbol{h}$ 称为分子场 (这个词源于磁学), 于是 (3.21) 式说明了在平衡时, 指向矢在每一点都必须平行于分子场. (在这种形式中, 我们除去任意函数 $\lambda(\boldsymbol{r})$).

将 (3.15) 式的 F_{d} 代入 (3.21) 式中, 我们得到相当复杂的分子场的形式, 即

$$\boldsymbol{h} = \boldsymbol{h}_{\mathrm{S}} + \boldsymbol{h}_{\mathrm{T}} + \boldsymbol{h}_{\mathrm{B}}$$

上式中的三部分分别对应于展曲、扭曲和弯曲形变, 它们分别表示为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{h}_{\mathrm{S}} &= K_1 \nabla(\operatorname{div} \boldsymbol{n}) \\ \boldsymbol{h}_{\mathrm{T}} &= -K_2 \{ A \operatorname{curl} \boldsymbol{n} + \operatorname{curl}(A\boldsymbol{n}) \} \\ \boldsymbol{h}_{\mathrm{B}} &= K_3 \{ \boldsymbol{B} \times \operatorname{curl} \boldsymbol{n} + \operatorname{curl}(\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{B}) \} \end{aligned} \tag{3.22}$$

式中 $A = \boldsymbol{n} \cdot \operatorname{curl} \boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{n} \times \operatorname{curl} \boldsymbol{n}$.

在单一弹性常数近似下, $\boldsymbol{h}$ 变得比较简单: ‡根据 (3.17) 和 (3.21) 式, 则有

$$\boldsymbol{h} = K \nabla^2 \boldsymbol{n} \tag{3.23}$$

Ericksen 对 (3.21) 式进行了一般的讨论 [10]. 然而实际上, 平衡方程很少用这种普遍形式. 通常更方便的方法是选择适当的极角来表示单位矢量 $\boldsymbol{n}$, 然后将 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 对极角取变分, 求出它的极小值.

我们举一个例子来说明这点: 现在以图 3.1 所示的纯扭曲形变为例, 图 3.7 式则描述得更详尽一些. 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 只是 y 的函数, 它有如下两个分量

$$n_z = \cos\theta(y), \quad n_x = \sin\theta(y) \tag{3.24}$$

† 表面项在 3.5 节中讨论.

‡ 令 (3.22) 式中三个弹性常数相等, 其所得到的形式与 (3.23) 式有个明显的矛盾. 实际上, 由于如下原因, 两个表达式是等价的: 我们总可以在 F 中加一项 $\frac{1}{2}\mu(\boldsymbol{r})\boldsymbol{n}^2 = \frac{1}{2}\mu$ 而不改变畸变能, 这样做就将分子场 $\boldsymbol{h}$ 变成 $\boldsymbol{h} + \mu\boldsymbol{n}$, 而只相差 $\mu(\boldsymbol{r})\boldsymbol{n}$ 的两个分子场是等价的.

[108] 将上式代入 (3.15) 式, 得到

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 \tag{3.25}$$

(在 yOz 平面上单位面积计算出来的) 能量 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 为

$$\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K_2\int\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 \mathrm{d}y$$

利用扭曲 $\delta\theta(y)$ 的形式, 对于任何变分我们写出 $\delta\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = 0$, 于是得到

$$\begin{aligned} 0 = \delta\mathscr{F}_{\mathrm{d}} &= K_2\int\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial y}\partial\theta\mathrm{d}y \\ &= -K_2\int\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}\delta\theta\mathrm{d}y + \text{表面项} \end{aligned}$$

最后得出局域平衡条件

$$K_2\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = 0 \tag{3.26}$$

这很容易积分, 并得到

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \text{常数} \tag{3.27}$$

这种畸变已经产生出来, 并且 Mauguin [11] 很早就研究过. 法文中它们被称为 "扭曲盒". 然而, 为了详细理解这种畸变是如何产生的, 我们必须讨论如何使得 $\boldsymbol{n}$ 在样品边界上取向, 这将在第 3.1.2.4 节中讨论.

最后有一点要注意的是: 当从假定的畸变形式, 例如 (3.24) 式出发, 我们必须在计算结束时验证分子场 $\boldsymbol{h}$ 是否与 $\boldsymbol{n}$ 共线, 即与 (3.21) 式一致. 对于现在这种情形, 这个条件是满足的; $\operatorname{div}\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 都等于零, $\boldsymbol{h}$ 化简为 $\boldsymbol{h}_{\mathrm{T}}$, 而 $A = \dfrac{\partial\theta}{\partial y} =$ 常数, 并且 $h_{\mathrm{T}} = -2K_2A^2\boldsymbol{n}$.

3.1.4 边界效应

定义向列相体内畸变能的 (3.15) 式原则上还必须包括样品表面能量的描述. 然而, 我们现在将表明, 在大多数实际条件下, 表面作用力都足够强, 能使指向矢 $\boldsymbol{n}$ 在表面有确定的方向, 这种情形我们称之为 "强锚
[109] 定". 于是, 我们就用不着求出体内 + 表面能量之和的极小值, 而只要求出体能量的极小值并满足 $\boldsymbol{n}$ 的固定边界条件就足够了.

3.1.4.1 表面的易取向方向

我们只限于考虑向列相与外部介质 (固体、液体和气体) 的界面是平面的情形. 首先我们假定, 向列相体内没有发生畸变, 所有指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的取向都是一致的. 这样, 由 (3.15) 式可知, 没有体积贡献. 什么是 "易取向" 方向, 即, 使表面能取极小值的 $\boldsymbol{n}$ 的方向呢? 答案取决于外部介质的性质.

1. 如果外部介质是单晶体, 并且界面对应于一个确定的晶面, 于是易取向方向将取分立的多个方向, 这已被 Grand-jean [12] 在一些情况下所进行的实验观察所证实. 例如, 当 PAA 位于氯化钠单晶的 (001) 面上, 该面上有两个择优方向, 分别沿 (110) 和 $(1\bar{1}0)$ 方向 (见图 3.3). 如同在这个例子中, 易取向方向平行于某些简单的晶轴是经常出现的. 但是, 如果完全从几何学的观点来分析, 并没有任何形成这种现象的规律. 一个相反的例子如图 3.4 所示. 当存在一个以上的易取向方向时, 我们称之为简并态.

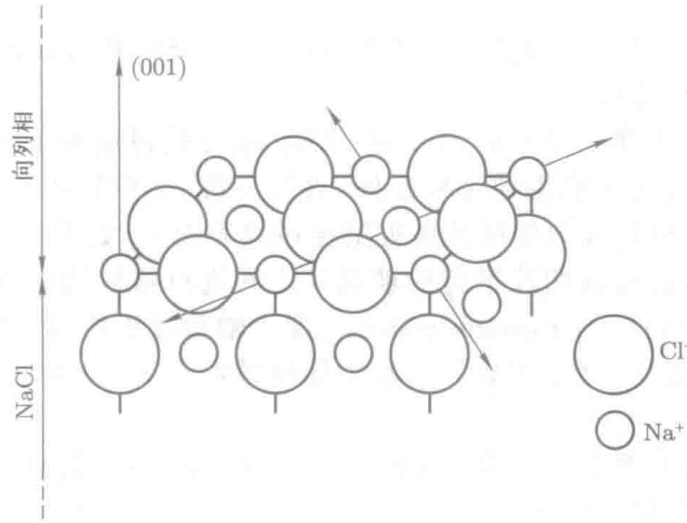


图 3.3 在氯化钠晶体的 (001) 晶面上 PAA 分子的两个易取向方向.

2. Chatelain 已经表明, 如果仔细地沿一个方向摩擦玻璃表面, 那么像 PAA 这样的向列相的分子就倾向于沿这个方向排列 [13a]. 目前仍然缺乏对这个效应进行明确的微观解释 †, 但是, 在任何情形下摩擦都可以 [110]

† 摩擦过程中在玻璃表面带入的脂肪酸可能起着重要作用. 另一种解释在第 108 页的问题中进行讨论. 见参考文献 [14b].

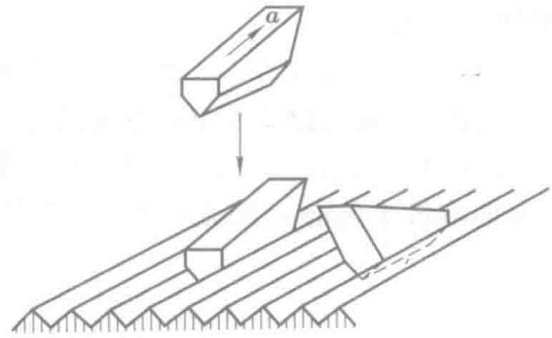


图 3.4 一种机械模型表明某些分子可以有与表面平面的晶轴成一定角度的易取向轴.

在玻璃平面产生一个易取向方向 †. 另一种产生这类锚定作用的很有效的技术已经发明出来 [13b]. 将某种薄膜 (名义厚度在 3—30nm 之间) 倾斜蒸发到玻璃片上, 就会产生极好的锚定作用, 这时易取向轴位于入射平面内. 根据蒸发入射角的不同以及薄膜晶粒大小的不同等 [15], 易取向轴可以位于玻璃表面上, 或者与表面成某个角度.

3. 如果外部介质是各向同性的 (流体、干净的玻璃表面等), 我们可能有如下三种情形:

(a) 表面法线就是易取向方向. 早期, 很难获得这种条件; 用铬酸腐蚀玻璃表面有时可能得到这种条件. 最近发现, 在向列相液晶中渗入少量合适的洗涤剂, 倾向使极性头吸附在玻璃表面上, 如图 3.5(a) 所示. 这产生了垂直取向. 在两片平行的玻璃片之间进行这样的处理, 则很容易制备 "垂直织构" (homeotropic texture), 即光轴垂直于玻璃片的单畴样品. 用聚酰胺或某些类脂, 例如卵磷脂来处理玻璃表面, 也能获得类似的效果 [14].

(b) 表面平面上所有的方向都是易取向方向. 这或许就是在 PAA 的自由表面所发现的那样.

(c) 易取向方向与表面成某一个角度 ψ, 因此分布在一个锥面内 (图 3.6). (光反射的研究) 已经表明, MBBA 的自由表面就属于这种情形 [16]. ψ 角稍微与温度有关, 而且对表面玷污或许也很敏感.

[111] 在 (b) 和 (c) 两种情形中, 易取向方向是连续多方向分布的, 我们将这种情形称之为连续简并态.

† 然而, 还没有总能证明易取向方向完全位于玻璃平面上.

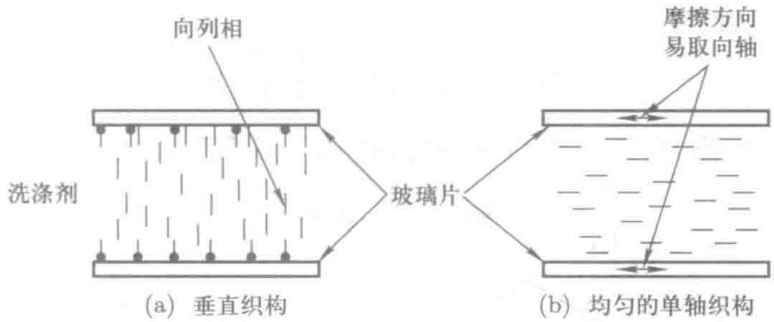


图 3.5 在平行玻璃片之间获得的两种向列相单晶类型.

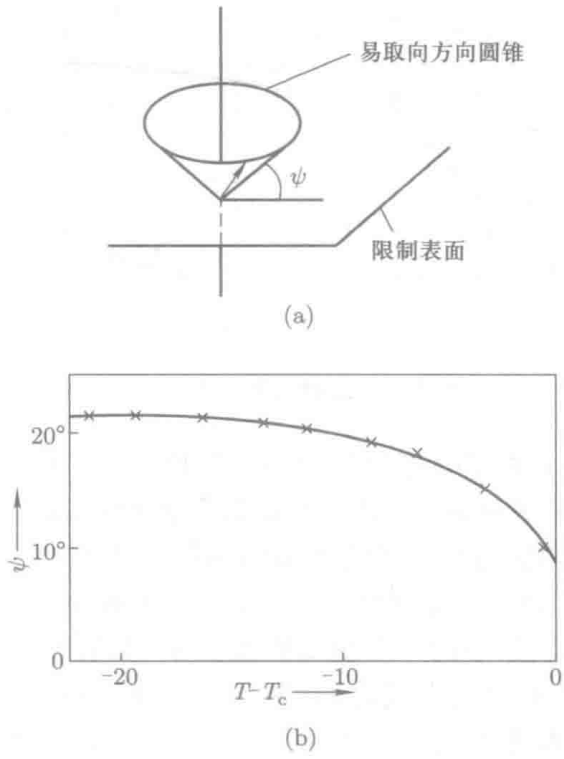


图 3.6 (a) 向列相和各向同性介质界面处的 "锥形" 边界条件; (b) MBBA- 空气界面处倾斜角 ψ 与温度变化的关系 (见参考文献 [16]).

3.1.4.2 体畸变对表面状态的反作用

[112]

现在我们把注意力转到体内向列相分子排列发生畸变的情况, 并且研究该畸变对表面性质的影响. 我们从简单的情形, 即纯扭曲形变开始 (图 3.7). 我们假定表面 (xOz 平面) 有一个易取向方向 (Oz), 距离表面为 y 处的 $\boldsymbol{n}$ 与 Oz 轴的夹角为 $\theta(y)$. (yOz 平面上单位面积的) 体畸变能为,

如我们所看到的

$$\mathscr{F}_{\text{bulk}} = \int_0^L \frac{1}{2} K_2{}' \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 \mathrm{d}y$$

求 $\mathscr{F}$ 的极小值, 则得到平衡条件为 $\partial\theta/\partial y=$ 常数 ((3.27) 式).

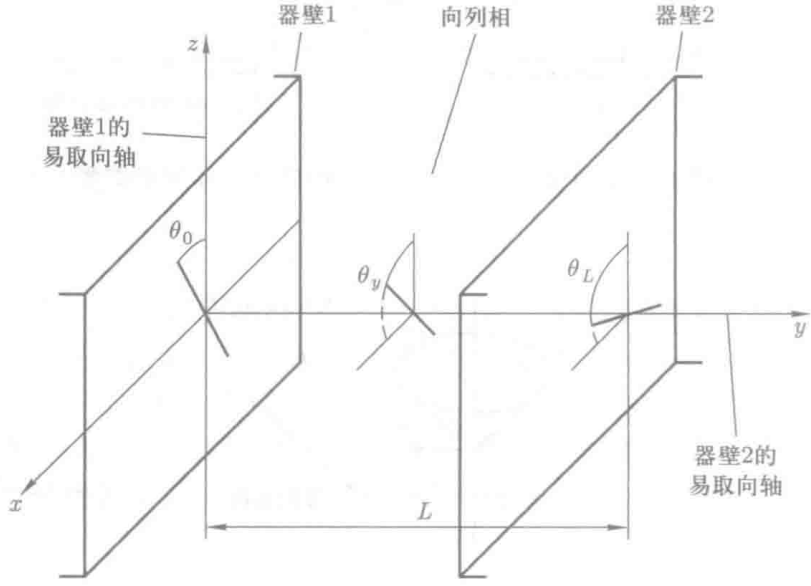


图 3.7 在两块经过摩擦的玻璃片之间的扭曲盒.

为了施加一个非零的体扭曲 $\partial\theta/\partial y$ 的值, 我们在距离表面很远的 L 处固定 θ 的值, 并称为 $\theta(L)$. 另一方面将要证明在靠近表面的 θ 值很小 (既然 $\theta = 0$ 是易取向方向), 因此体扭曲率约等于 $\theta(L)/L$.

靠近表面处, (3.27) 式不再成立: 在这个区域里, $\theta(y)$ 一条可能的曲线如图 3.8 所示. 这张图的一个重要性质就是: 只要在所有表面区域 θ 都很小, 那么求 θ 的方程就是线性的; 如果我们改变体扭曲 $\theta(L)$, 那么 $\theta(y)$ 图形也将简单地按比例变大或变小. 图 3.8 中所定义的 "外推长度" b 与扭曲的大小无关. 连续体理论所有有意义的信息都包含在 b 值中了.

从微观计算来求出表面附近处的扭曲分布 $\theta(y)$ 以及外推长度 b 远超出我们现在的手段. 然而, 我们能够通过一个简单的讨论来定性地估计 b 的数值; 假定 (3.27) 式可以一直适用到表面处, 即

[113]

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\theta(L) - \theta(0)}{L} \tag{3.28}$$

但是在能量中有一项表面项, 使得 $\theta(0) = 0$, 所以该表面能为

$$\mathscr{F}_{\text{surf}} = \frac{1}{2} A\theta^2(0) \quad (\theta(0) \ll 1) \tag{3.29}$$

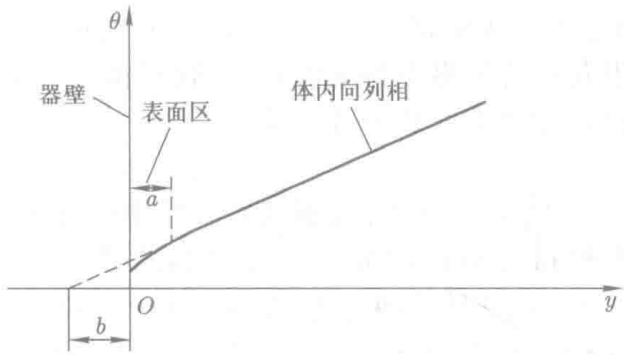


图 3.8 靠近图 3.7 中第一片器壁处扭曲形态的分布. 在离表面为分子厚度 a 的区域内, 扭曲率 $\partial\theta/\partial y$ 与详细的分子性质有关. 在这个区域以外. 扭曲率基本上为常数, b 是外推长度取决于器壁上沿易取向轴分子排列的强度, b 可能 $\sim a$ 或 $\gg a$.

式中 A 是具有表面张力量纲的正数. 于是器壁上单位面积的总能量 (体能加表面能之和) 为

$$\mathscr{F} = \frac{1}{2}A\theta^2(0) + \frac{1}{2}K_2 L\left\{\frac{\theta(L)-\theta(0)}{L}\right\}^2 \tag{3.30}$$

将上式对 $\theta(0)$ 求极小值, 则有

$$\theta(0) = \frac{K_2}{A}\frac{\partial\theta}{\partial y} \tag{3.31}$$

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_{\text{bulk}} + \frac{1}{2}\frac{K_2^2}{A}\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 \tag{3.32}$$

比较 (3.31) 式与图 3.8 中外推长度 b 的定义, 我们可以得到如下近似关系:

$$b = K_2/A \tag{3.33}$$ [114]

常数 A 的数量级为 U_{WN}/a^2, 此外 U_{WN} 是器壁与附在器壁上单个向列相分子之间相互作用能的各向异性部分, a 代表平均分子尺寸. 我们已经看到 $K_{22} \sim U/a$, 其中 U 是向列相分子间的相互作用能. 于是可以得出

$$b \sim a\frac{U}{U_{\text{WN}}} \tag{3.34}$$

(3.34) 式是边界效应的基本公式. 实际上, 这里有两种可能性:

1. 强锚定 如果 U_{WN} 与 U 大小差不多, 或者 $U_{\text{WN}} > U$, 那么外推长度 b 就与分子尺寸相当, 也是由 (3.32) 式我们看到比值

$$\frac{\mathscr{F}_{\text{surf}}}{\mathscr{F}_{\text{bulk}}} = \frac{K_2}{AL} = \frac{b}{L} \sim \frac{a}{L} \tag{3.35}$$

因此, 在连续体理论的极限范围内 ($a/L \ll 1$), 我们可以忽略表面能, 令 $b=0$, 并且使用有效的边界条件 $\theta(0)=0$. 我们将这种情形称为 "强锚定". 我们预料晶体壁通常就属于这种情形.

2. *弱锚定* 当 $U_{\mathrm{WN}} \ll U$ 时, 外推长度 b 可能比分子尺寸 a 大得多. 表面处分子的旋转角为 $\theta(0) \sim b\theta(L)/L$. 如果扭曲足够大 ($\theta(L) \sim 1/b$), 则角度 $\theta(0)$ 就变大 †; 一个外部约束就能破坏表面分子的排列. 我们将这种情形称为 "弱锚定": 用 Chatelain 的方法摩擦某些玻璃的表面可以获得弱锚定 [13]. (也见参考文献 [17].)

以上结果是从一个特别简单的几何形式 (扭曲形变、平面表面等) 和非简并问题 (表面上一个单一易取向轴) 中所获得的. 包括所有情形 (特别是连续简并情形) 的完全规范的讨论还没有进行. 然而, 上述结果仍然有意义似乎有些道理; 这样, 我们就得到如下的阐述.

在所有 $U_{\mathrm{WN}} \sim U$ (强锚定) 的情况下, 表面能中与 $\boldsymbol{n}$ 有关的项都可以忽略, 表面效应简单地就是给 $\boldsymbol{n}$ 施加某个易取向方向.

[115] 问题: 研究向列相与经过摩擦的固体表面的接触. 假定摩擦使固体表面产生起伏, 偏离 xOz 平面有一个很小的振幅 (见图 3.9)

$$\zeta(x,z) = u\cos(qx) \quad (qu \ll 1)$$

假定指向矢在表面上的所有点都必须是切向的, 求出构象的能量, 其中在离表面很远处, 指向矢 n 有一个固定的取向 ($n_y=0, n_x=\sin\theta_0, n_z=\cos\theta_0$).

解: 当 $\theta_0=0$ 时, 没有畸变能. 当 $\theta_0=\pi/2$, 排列产生畸变. 在表面我们必然有 (精确到 $\nabla\xi \sim qu$ 的一次项)

$$n_y = -\frac{\partial\zeta}{\partial x} = uq\sin(qx)$$

在向列相体内, n_y 很小 (精确到 qu 的一次项), $n_x=1$ (精确到二次项 q^2u^2) 和 $n_z=0$.

[116] 为了简单起见, 作单一弹性常数近似 ((3.17) 式), 我们得到自由能为

$$\mathscr{F} = \int \frac{1}{2}K(\nabla n_y)^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.36}$$

求 $\mathscr{F}$ 的极小值, 可以得到 $\nabla^2 n_y = 0$. 与 n_y 在边界处的值相容的解为

$$n_y = uq\sin qx\mathrm{e}^{-qy}$$

器壁处单位面积的能量为

$$\mathscr{F}_{\mathrm{surf}} = \frac{1}{2}K\int u^2q^4\mathrm{e}^{-2qy}\{\sin^2 qx + \cos^2 qx\}\mathrm{d}y = \frac{1}{4}Ku^2q^3 \tag{3.37}$$

† 当然, 如果 $\theta(0) \sim 1$, 那么表面能项 (3.29) 式必须要修改.

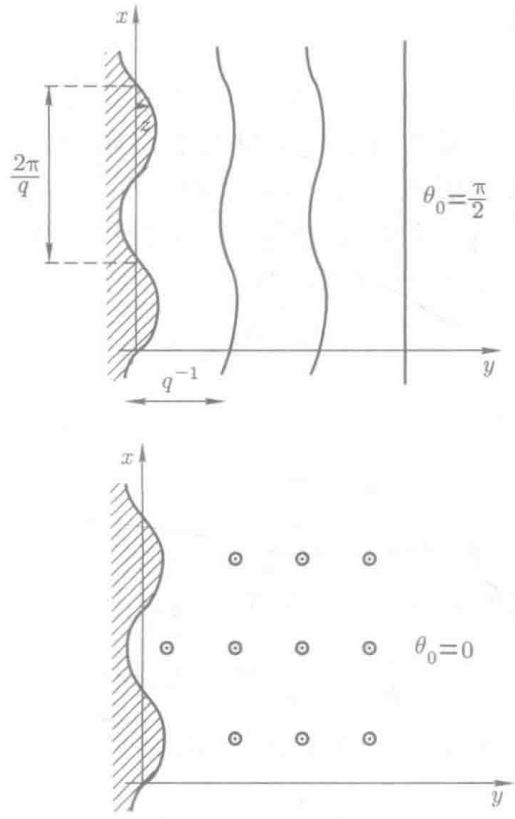


图 3.9 向列相与起伏器壁之间的接触; 假定在局域表面分子均沿切向, 当 $\theta_0 = 0$ 时, 可以得到这种情形而不产生畸变; 当 $\theta_0 = \pi/2$ 时, 在向列相中必然有畸变延展到厚度 q^{-1} 处.

当 θ_0 取任意值时, 类似的计算给出

$$\mathscr{F}_{\text{surf}} = \frac{1}{4} K u^2 q^3 \sin^2 \theta_0 \tag{3.38}$$

特别地将该式与 (3.29) 式相比较, 我们发现

$$A = \frac{1}{2} K u^2 q^3. \tag{3.39}$$

相应的外推长度 b 的数量级为

$$\frac{K}{A} = \frac{2}{u^2 q^3} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{\lambda^3}{u^2} \quad \left(\lambda = \frac{2\pi}{q}\right) \tag{3.40}$$

取 $\lambda = 10^{-4}\text{cm}, u = 3 \times 10^{-5}\text{cm}$, 则给出 $b = 10^{-4}\text{cm} = 1\mu\text{m}$. 这个效应已经独立地被注意到了, 并且在参考文献 [18] 里有更详细的讨论. 在参考文献 [19] 中描述了相关的实验.

3.1.5 向列相传递力矩

常规液体不能传递静力矩, 但是向列相可以. 为了理解这个性质, 我们再次从两块平行板之间的纯一维扭曲问题出发 (图 3.7). 第一块板 ($y=0$) 施加一个择优方向 (θ_0), 另一块板 ($y=L$) 施加另一个择优方向 (θ_L). 假定在两块板上均是强锚定. 在这种情形下, 正如已经表明的那样, 向列相的最适宜状态是均匀扭曲, 即

$$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{\theta_L-\theta_0}{L}=\text{常数}$$

于是板上 (每单位面积) 的畸变能 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 为

$$\mathscr{F}_{\mathrm{d}}=\frac{K_2}{2L}(\theta_L-\theta_0)^2$$

$\mathscr{F}_{\mathrm{d}}$ 取决于两块板的相对取向. 因此, 第二块板 ($y=L$) 将受到一个来自近邻向列相所施加的力矩, 板上 (每单位面积) 力矩的大小为

[117]

$$-\frac{\partial\mathscr{F}_{\mathrm{d}}}{\partial\theta_L}=\frac{K_2}{L}(\theta_0-\theta_L)=C \tag{3.41}$$

同样地, 第一块板也受到一个来自向列相的力矩, 其大小为

$$-\frac{\partial\mathscr{F}_{\mathrm{d}}}{\partial\theta_0}=\frac{K_2}{L}(\theta_L-\theta_0)=-C \tag{3.42}$$

(3.42) 式可以解释为: 第一块板施加力矩 C 于向列相; 而 (3.41) 式意味着相同的力矩又从向列相传递到第二块板. 因此, 向列相传递力矩. 注意, $C=-K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)$. 现在考虑向列相内部的情况, 想象沿某一与两块平板平行的平面 ($y=y_0$) 将向列相切开, 其左半部将施加一个力矩 $-K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_1}$ 于右半部. 最后我们考虑处于任意扭曲状态 $\theta(y)$ 的一小片向列相 ($y_0<y<y_1$), 它同时受到来自左边的力矩 $-K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_0}$ 和来自右边的力矩 $+K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y_1}$, 如果我们要使它处于平衡状态 (而且没有其他的力作用于它), 那么这两个力矩必须相互平衡, 即

$$K_2\left\{\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_1}-\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_0}\right\}=0,\quad \text{因此}\ \frac{\partial\theta}{\partial y}=\text{常数} \tag{3.43}$$

所以, 平衡方程 (3.27) 可以解释为表示力矩的平衡.

在介绍磁场和电场效应之后, 我们后面 (在第 3.5 节中) 还将对向列相中的应力和力矩进行更普遍的讨论.

3.2 磁场效应

3.2.1 分子的抗磁性

大多数有机分子是抗磁性的, 当分子为芳香族时, 其抗磁性特别强. 例如, 当一个苯环受到一个垂直于其平面的磁场 $\boldsymbol{H}$ 的作用时, 环内将产生电流, 该电流倾向减小穿过环内的磁通量, 因此, 磁力线倾向于互相排斥, 如图 3.10(a) 所示, 从而提高了能量. 另一方面, 如果磁场 $\boldsymbol{H}$ 与环面平行, 则没有电流感生出来, 磁力线几乎没有畸变, 这样能量就没有升高 (图 3.10(b)). 因此苯分子倾向选择一个取向使得 $\boldsymbol{H}$ 位于环平面内.

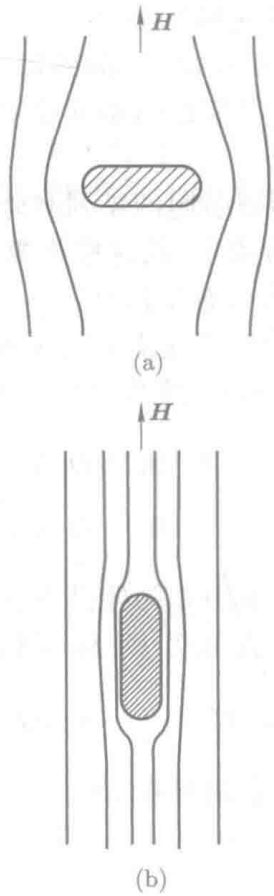


图 3.10 芳香环的各向异性抗磁性. (芳香环与纸面垂直) 在情形 (a) 中, 磁力线畸变较大, 所以能量较高.

典型的向列相分子, 例如 MBBA 或 PAA 都有两个芳香环 (见第 1 章中的化学式). 如果我们有一个单畴向列相, 当磁场 $\boldsymbol{H}$ 与其光轴 $\boldsymbol{n}$ 平行时, 则 $\boldsymbol{H}$ 位于芳香环的平面内. 但是当 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 垂直时, 样品中多数分子 [118]

的环面将与 $\boldsymbol{H}$ 成某一个角度. 所以, 当光轴 $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 平行时, 就得到最低能量. 在 MBBA 和 PAA 中确实都观察到了这种情形.

当然, 我们刚刚讨论的耦合都很弱. 实际上, 量子力学计算表明每个分子的耦合能约为 $(\mu H)^2/E$ 的数量级, 这里 μ 是 Bohr 磁子, E 是电子的激活能.

典型地, 取 $H \sim 10^4$ Oe, $\mu H \sim 1$ K, $E \sim 10$ eV $\sim 10^5$ K. 所以, 当与 $k_{\mathrm{B}}T$ 相比时, $(\mu H)^2/E \sim 10^{-5}$ K 很小. 因此, 由于热激活的原因, 单个分子 (例如在气相) 实际上不会被目前所能达到的任何磁场所取向. 然而, 如果不是考虑一个孤立分子, 而是一大块向列相样品时, 那么我们现在有 ($N \sim 10^{22}$) 个分子, 它们只能整体旋转. 那么耦合能则为 $N(\mu H)^2/E_{\mathrm{el}} \gg k_{\mathrm{B}}T$ 的数量级, 并且样品确实使其光轴与 $\boldsymbol{H}$ 平行. 在本节我们将会看到, 线性尺寸 $\gtrsim 0.1$ mm 的样品, 在 $H \sim 10^3$Oe 的磁场里就可以取向. 这提供了一个制备向列相单晶的方法, 它是 Chatelain 技术 (摩擦玻璃片) 的一个非常有用的补充方法.

[119]

在较小的样品中, 在器壁引起的排列和外场强迫分子排列之间常常存在竞争, 于是产生了*弯曲构象*. 从这些构象的实验研究我们将看到可以得到关于 Frank 弹性常数的有用信息.

为了研究这些效应, 我们首先需要定量地写出磁场 $\boldsymbol{H}$ 对向列相指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的作用. $\boldsymbol{H}$ 所感应的磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 可以表示为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{M} &= \chi_{\parallel}\mathrm{H} \quad \text{如果 } \boldsymbol{H} \text{ 平行 } \boldsymbol{n} \\ \boldsymbol{M} &= \chi_{\perp}\mathrm{H} \quad \text{如果 } \boldsymbol{H} \text{ 垂直 } \boldsymbol{n} \end{aligned} \tag{3.44}$$

式中 $\chi_{/\!/}$ 与 $\chi_{\perp}$ 都是负的 (抗磁性), 并且很小 ($\sim 10^{-7}$ 到 10^{-6} c.g.s. 电磁单位). 如果 $\boldsymbol{H}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 成一个任意角度, 则 $\boldsymbol{M}$ 可以表示为

$$\boldsymbol{M} = \chi_{\perp}\boldsymbol{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{n} \tag{3.45}$$

在通常的向列相中, 磁化率各向异性

$$\chi_{\mathrm{a}} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \tag{3.46}$$

为正 †. 从给出了磁化强度的 (3.45) 式, 我们能求出 (每 cm^3) 向列相的自由能

$$F = F_{\mathrm{d}} - \int_0^H \boldsymbol{M}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{H} = F_{\mathrm{d}} - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H^2 - \frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})^2 \tag{3.47}$$

† PAA 在 122°C 时为 $\chi_{\mathrm{a}} = 1.21\times10^{-7}$, MBBA 在 19°C 时为 1.23×10^{-7}. 关于 χ_{a} 更详细的资料列表于参考文献 [20].

其中 $\frac{1}{2}\chi_\perp H^2$ 项与分子取向无关 (即与 $\boldsymbol{n}$ 无关), 在下面将要讨论的所有情形中都可以忽略. 最后一项是我们所感兴趣的, 注意到, 对于 $\chi_a > 0$ 的情形, 当 $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 平行时, 这一项最小, 如前所述.

正如在第 3.1.5 节中所看到的, 利用力矩而不是能量来讨论畸变态, 有时会是方便的. 根据高中物理的经典公式, 作用在磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 上的磁矩 $\boldsymbol{\Gamma}_M$ (每 cm^3) 为

$$\boldsymbol{\Gamma}_M = \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H} = \chi_a(\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{H})\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{H} \tag{3.48}$$

为了写出在磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下的平衡条件, 我们可以采用两种 (等价) 的方法: [120]

1. 求 $\int F d\boldsymbol{r}$ 的极小值, 其中 $\boldsymbol{F}$ 由 (3.47) 式给出. 结果仍然是在每一点 $\boldsymbol{n}$ 都必须与确定的分子场 $\boldsymbol{h}$ 平行, 由一个类似于 (3.21) 式的方程所定义, 不过用 F 来代替 F_d. 这意味着在 $\boldsymbol{h}$ 的表示式中除了 (3.22) 式中的几项外, 还要加上磁场的贡献

$$\boldsymbol{h}_M = \chi_a(\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{H})\boldsymbol{H} \tag{3.49}$$

2. 我们也可以写出对于向列相中任何体积元, 体力矩 ((3.48) 式) 与相邻区域所传递的表面力矩 ((3.41)、(3.42) 式) 相平衡的方程.

在下面的讨论中我们将看到这两个方法的例子. 历史上 (3.47) 和 (3.48) 式的等价方程似乎是 Zocher 最早报告的 [2].

3.2.2 磁相干长度的定义

3.2.2.1 简单扭曲

我们来考虑作用在向列相样品排列上器壁与磁场的竞争效应. 将器壁平面取作 (xOz) 平面, 向列相位于 $y > 0$ 的空间内. 我们假定在器壁处分子有一个易取向方向 $(\pm Oz)$, 而且是强锚定 (第 3.1.5 节的意义上).

我们首先考虑磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿 x 方向, 即垂直壁的易取向轴, 但与壁面平行, 如图 3.11 所示. 当然, 如果离器壁足够远 (y 很大, 并且 $y > 0$), 我们就会发现向列相分子将沿 $\boldsymbol{H}$ 排列, 正如在第 3.2.1 节中解释的那样. 接近器壁, 将存在一个过渡层, 在这个过渡层内向列相分子仍与平面 xOz 平行, 但是与 z 方向的夹角 $\theta(y)$ 在变化. 这是一种纯扭曲的情形, 分析起来特别简单.

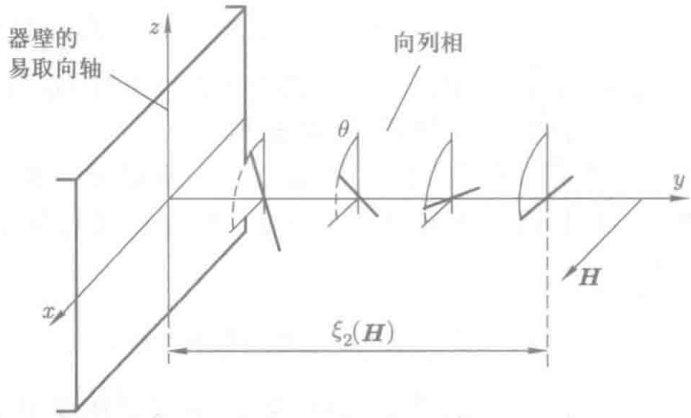


图 3.11 器壁排列和磁场排列之间的竞争, 纯扭曲情形.

磁矩 $\boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{M}}$ ((3.48) 式) 平行 y 轴, 大小为

$$\Gamma_{\mathrm{M}} = \chi_{\mathrm{a}} H^2 \sin\theta\cos\theta \tag{3.50}$$

在向列相中考虑从 y 到 $y+\mathrm{d}y$ 的一片薄片 (在 xOz 平面上的 $1\mathrm{cm}^3$ 面积). 正如在第 3.15 节所看到的, 这片薄片在 y 处受到一个表面力矩 $-K_2(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}y)|_y$ 的作用, 在 $y+\mathrm{d}y$ 处受到另一个表面力矩 $+K_2(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}y)|_{y+\mathrm{d}y}$ 的作用. 进一步, 它还受到体力矩 $\Gamma_{\mathrm{M}}\mathrm{d}y$ 的作用. 令这三项力矩之和为零, 我们就得到平衡方程:

$$K_2\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}y^2} + \chi_{\mathrm{a}} H^2 \sin\theta\cos\theta = 0 \tag{3.51}$$

[121] 通过下面的方程我们定义一个长度 $\xi_2(H)$

$$\xi_2(H) = (K_2/\chi_{\mathrm{a}})^{1/2}/H \tag{3.52}$$

利用 ξ_2, (3.51) 式变为

$$\xi_2^2\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}y^2} + \sin\theta\cos\theta = 0$$

利用下面的技巧解此方程. 将上式两边乘以 $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y}$, 我们得到

$$\xi_2^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y}\right)^2\right\} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left(-\frac{1}{2}\cos^2\theta\right) = 0$$

积分后, 得到

$$\xi_2^2\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y}\right)^2 = \cos^2\theta + \text{常数} \tag{3.53}$$

在远离器壁处 ($y \to +\infty$), 我们预料 $\theta = \pi/2$ 以及 $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}y = 0$. 因此 (3.53) 式中的积分常数必定为零. 所以

$$\xi_2 \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y} = \pm \cos\theta \tag{3.54}$$

上式中 (+)(-) 号都是允许的, 分别对应于右旋或左旋过渡区. (这两种构象关于 yOz 平面镜像对称.) 例如在 (3.54) 式中选正号, 我们有

$$\frac{\mathrm{d}y}{\xi_2} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\cos\theta} = -\frac{\mathrm{d}u}{\sin u} \tag{3.55}$$ [122]

此处我们发现上式中引入 $u = (\pi/2) - \theta$ 较为方便. 利用下列三式, (3.55) 式可以积分

$$t = \tan(u/2),$$
$$\sin u = \frac{2t}{1+t^2}, \quad \mathrm{d}u = \frac{2\mathrm{d}t}{1+t^2}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}y}{\xi_2} = -\frac{\mathrm{d}t}{t}$$
$$t = \exp(-y/\xi_2) \tag{3.56}$$

已经选择了 (3.56) 式中的积分常数, 以保证所要求的条件: 在 $y = 0$ (器壁处) $u/2 = \pi/4, u = \pi/2$, 以及 $\theta = 0$.

(3.56) 式表明, 过渡层的厚度基本上为 $\xi_2(H)$, 如 (3.52) 式所定义的那样. 取 $K_2 = 10^{-6}, \chi_\mathrm{a} = 10^{-7}, H = 10^4\mathrm{Oe}$, 从 (3.52) 式我们得到 $\xi_2(H) \sim 3\,\mu\mathrm{m}$. 这里我们首次遇到液晶诱人的性质之一: 利用相当弱的外部扰动我们就能产生范围相当于光波长的畸变.

3.2.2.2 推广

在各种不同的几何条件下, 都可能发生器壁效应和场效应之间的竞争. 以图 3.12 为例, 器壁再次施加易取向方向 Oz, 但是现在磁场 $\boldsymbol{H}$ 与器壁垂直 (沿 y 方向). 在这种情况下, 畸变是弯曲和展曲的组合.

在 MBBA 上已经进行了一个有意义的实验, 用光学方法探测了过渡层 [21].

这种情形涉及更多的数学描述, 这里不再详细讨论了. 但是发现了同样的普遍特征: 器壁的效应随着距离增加而按指数规律减少, 并且过渡层的厚度是如下两个特征长度的某种加权平均:

$$\xi_1 = \left(\frac{K_1}{\chi_\mathrm{a}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{H}, \quad \xi_3 = \left(\frac{K_3}{\chi_\mathrm{a}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{H} \tag{3.57}$$

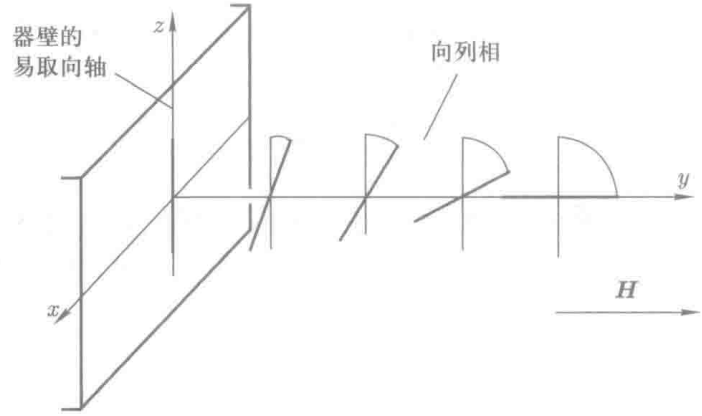


图 3.12 器壁排列和磁场排列之间的竞争, 图中所示的是展曲和弯曲的混合形变.

这两个常数分别与展曲和弯曲弹性常数有关. 三个长度 $\xi_i(i=1,2,3)$ 的大小通常差不多. 采用单一弹性常数近似 $(K_i=K)$ 时, 它们都相等, 为

[123]

$$\xi(H)=\left(\frac{K}{\chi_{\mathrm{a}}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{H} \tag{3.58}$$

我们称 $\xi(H)$ 为向列相的*磁相干长度*. ξ 的普遍意义可以用下面的 "虚拟实验" †来解释: 一大块向列相首先在磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下被定向, 然后, 在向列相中一点 O 附近的小区域, 我们对分子施加任意强度的某种其他的扰动力, 这将在周围的向列相中产生长程畸变, 可以证明 [22] $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 之间的夹角随着离 O 点的距离 r 的增大而按下列规律减小:

$$\frac{1}{r}\exp-\{r/\xi(\boldsymbol{H})\}$$

因此, 向列相的排列只在线性尺寸 ξ 的区域内受到扰动.

3.2.3 Frederiks 转变

3.2.3.1 实验装置

现在考虑在两块平行固体板之间取向的、厚度为 d ($\sim 20\ \mu\mathrm{m}$) 的向列相单晶薄层. 各种可能的几何形式如图 3.13 所示. 在板的表面我们假定均为强锚定. 两个表面所施加的易取向方向可以位于表面的平面内 (情形 1 和 2), 或者与之相垂直 (情形 3). 磁场 $\boldsymbol{H}$ 垂直于易取向轴. 这种选择意味着磁矩 [124]

$$\Gamma_{\mathrm{M}}=\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{H}\quad (\text{见 (3.28) 式})$$

† 所谓虚拟实验就是思想实验, 即靠想象来进行实验, 而不是实际在做.

在未受扰动组态时为零 ($\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H}=0$). 这样, 即使存在磁场 $\boldsymbol{H}$, 未受扰动的组态也确实满足局域平衡条件. 然而, 很清楚, 当 $\boldsymbol{H}$ 变得较大时 (即, 当 $\xi(\boldsymbol{H})\ll d$ 时), 最优状态将对应于一个不同的构象, 除了每一块板附近两层很薄的过渡层 (厚度为 ξ) 外, 向列相中大部分的分子将沿 $\boldsymbol{H}$ 方向排列. 在某一个临界磁场 H_c 时, 在未受扰动的构象和畸变构象之间出现一个相变 (见图 3.14).

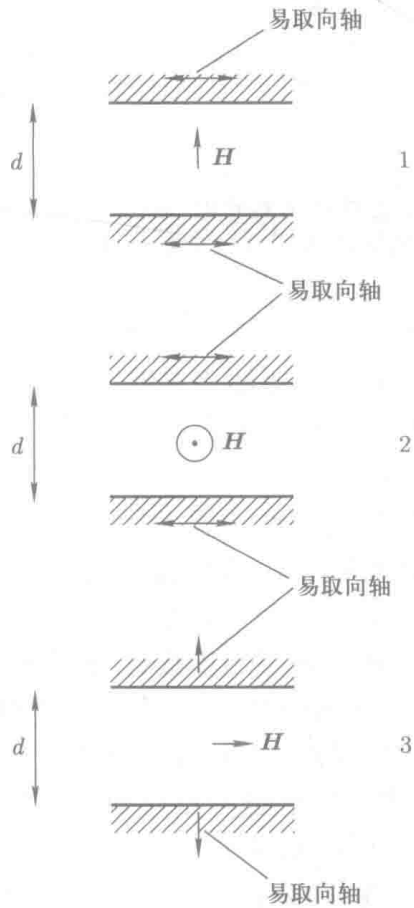


图 3.13 磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下向列相薄层中的 Frederiks 转变. 当 $\boldsymbol{H}$ 较小时, 分子平行于器壁的易取向轴. 当 $H>H_c$ 时, 薄层中间的分子将转向 $\boldsymbol{H}$ 的方向.

Frederiks 在 1927 年用光学方法检测并研究了这种类型的转变 [6], 他主要只关心图 3.13 中情形 3. 他证明了临界磁场 H_c 与样品的厚度 d 成反比

$$H_c d = \text{常数} \tag{3.59}$$

($d=10\mu\text{m}$ 时, 典型的磁场值约为 10^4Oe). 不久以后, H. Zocher [2] 建立了 [125]
向列相连续体理论的第一个版本, 并且证明 Frederiks 定律 (3.59) 式就是

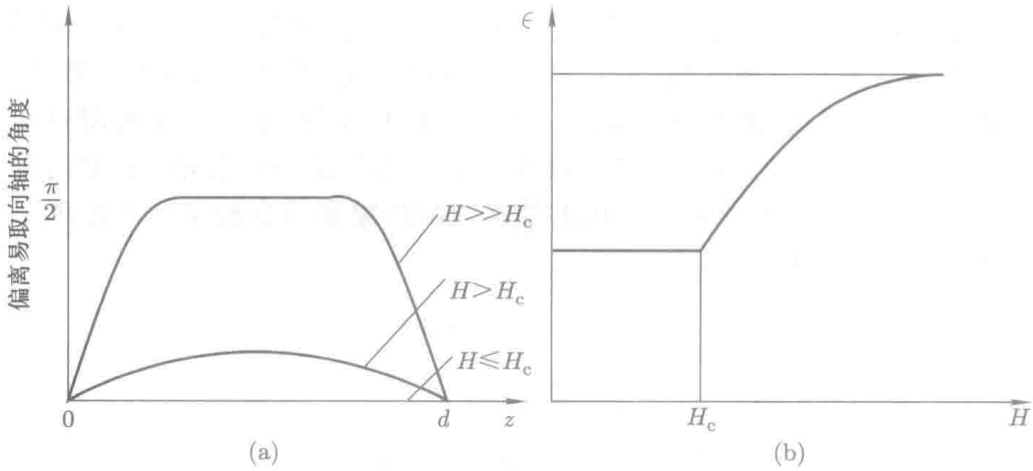


图 3.14 (a) 在液晶薄层中各点所观察到的 Frederiks 转变的各个发展阶段; (b) 在情形 1 和情形 3 的 Frederiks 转变中表观介电常数 $\bar{\varepsilon}$ 与磁场的典型关系.

该理论的一个自然的结果.

我们首先简短地回顾一下能够用来监测转变的几种方法. 它们大致可以分为两类: 宏观测量和光学测量.

(1) 宏观测量. 任何各向异性性质, 例如介电常数 [23](或热导率 [24]) 都可以用来探测平均的排列状态, 通常探测场 (电场, 或温度梯度等) 垂直于样品薄层, 在情形 1 和 3 中这证明是方便的. 平均介电常数 $\bar{\varepsilon}(H)=\bar{\varepsilon}(0)$. 当 $H=H_c$ 时, 斜率 $\mathrm{d}\bar{\varepsilon}/\mathrm{d}H$ 出现了不连续性, 这允许我们相当精确地测量 H_c. (后面我们还将看到, 这个方法还给出了一个弹性常数.) 当 $H\gg H_c$ 时, $\bar{\varepsilon}(H)$ 趋于饱和, 此时样品中几乎所有的分子都沿 $\boldsymbol{H}$ 的方向排列了. 从对饱和规律的研究, 我们还能进一步得到关于弹性常数的信息.

这个方法对情形 2 不适用, 在这里分子总是与探测场垂直. 实际上, 如果能使探测场与样品薄层平行, 这个方法仍然可以使用; 如果我们测量某些输运性质, 如电导或染料的扩散, 这还是可行的.

(2) 光学观察. 磁场 H 所引起的畸变在光波长尺度内一般都很弱, 这使得它们相当难以检测. 为了更精确地理解这一点, 我们考虑, 例如下列的实验, 对应于情形 2: 一束光线垂直入射到样品薄层内 (沿 Z 轴), 并且其线性偏振方向与板的摩擦方向平行 (我们称这个方向为 X), 在一个沿 Y 方向磁场 H 的作用下, 我们来探求透射光的偏振状态.

[126]

答案是某个 "绝热定理" 的结果, 这已经被 Mauguin [11] 认识到了: 即使当 $H>H_c$, 样品中大部分分子已经沿 Y 方向排列, 但是出射光束仍然

沿 X 方向线偏振 (在样品内部, 光线的偏振方向仍然处处与局域光轴平行, 既然在两块板上, 向列相的光轴固定沿着 X 轴, 所以出射光线也必定沿着 X 方向偏振). 因此, 在这个实验中不可能检测出转变来. 事实上, 只有当磁场非常强时, 即 $\xi(H)$ 与光波长 λ 可相比时, 出射光的偏振才开始发生变化, 于是绝热定理失效了, 并且例如, 如果我们将液晶薄片置于正交偏振片之间进行观察, 当磁场较小时呈暗场, 当磁场变得足够强以后, 视场才逐渐变得明亮. 因此, 为了用光学方法观察这个转变, 就需要用更先进的技术, 例如锥光偏振术 (图 3.15). 将会聚光入射到液晶薄层上, 光束通过液晶后分解为两个偏振方向正交的寻常光线和非常光线. 由于光线入射角的不同, 结果产生了特征的干涉图像. 这个方法特别适用于情形 3, 在这里, 当 $H < H_c$ 时, 分子组态是垂直排列, 干涉图像绕薄层法线具有完全的旋转对称性, 它是由一系列明暗相间的同心圆组成的. 当 $H > H_c$ 时, 对称性降低, 这些圆发生了畸变. 最后, 当 $H \gg H_c$ 时, 我们得到另一 [127]
种双折射材料的特征干涉图像, 它是由两组双曲线构成的, 其中一个轴平行于 $\boldsymbol{H}$.

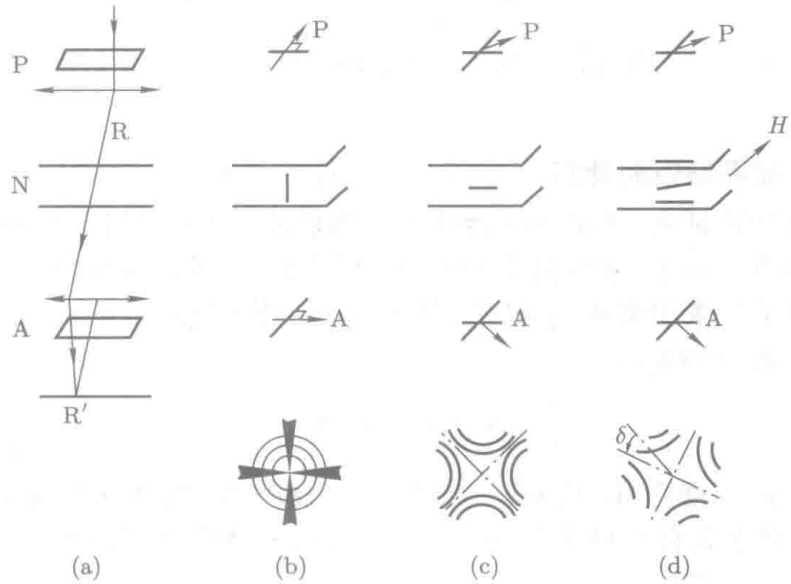


图 3.15 锥光测量的原理. (a) 实验装置, P 为起偏片. A 为检偏片, 光线会聚在向列相样品 N 上. 入射光线 R 的每一个方向都对应在观察平面上的像点 R'; (b) 垂直织构 → 同心圆; (c) 平面织构 → 双曲线; (d) 磁场 H 作用下的平面织构 → 双曲线扩展, 而且旋转了 δ 角.

很久以前 Mauguin 就将锥光偏振方法应用于向列相的观察 [25], 最近在 Harvard(Meyer, 私人通讯) 以及在 Orsay[21] 又重新提出了这个方法.

它不仅在情形 3 中很有用, 而且也适用于某些其他的几何形式. 例如在情形 2, 当 $H=0$ 时, 干涉图像为一组双曲线, 其中一个轴与板的的摩擦方向平行. 当 $H>H_c$ 时, 主要效应是图像旋转了一个角度 δ

$$\delta=\frac{1}{2}\tan^{-1}\left(\frac{\sin 2\phi}{\cos 2\phi}\right)$$

其中 ϕ 是在磁场作用下光轴的局域倾斜角. 横线表示对液晶层厚度取平均值 [26]. $\delta(H)$ 曲线如图 3.16 所示.

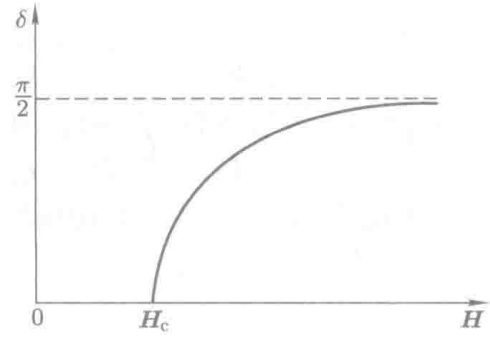


图 3.16 在图 3.15(d) 所示的实验中旋转角 δ 与磁场 H 的关系.

3.2.3.2 临界场强的计算

可以严格证明, Frederiks 转变是二级转变, 即恰在临界场强之上时, 所发现的畸变很小. 接受这个结果, 对于图 3.13 中的三种情形, 可以用下述简单讨论来求出临界场强 H_c. 从未受扰动的状态 ($\boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}_0$) 出发, 我们考虑一个微小的偏离

$$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}_0+\delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$$

式中 $\delta\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{n}_0$ 垂直 (既然 $\boldsymbol{n}^2=1$), 并且与 $\boldsymbol{H}$ 平行 (既然这是分子取向的方向). 很自然地假定畸变仅与 z 有关 (这里 z 是液晶薄层的法线). 畸变能 (3.15) 式化简为

[128]

$$F_{\mathrm{d}}=\frac{1}{2}K_i\left(\frac{\partial\delta\boldsymbol{n}}{\partial z}\right)^2 \quad (\text{情形 } i) \tag{3.60}$$

式中 $K_i=K_1$ (情形 1)、K_2 (情形 2) 或 K_3 (情形 3). 磁场能 (3.47) 式给出贡献

$$F_{\mathrm{M}}=-\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\delta\boldsymbol{n}^2 \tag{3.61}$$

既然我们已经假定强锚定, 那么在两块板上 ($z=0$ 和 $z=d$) $\delta\boldsymbol{n}$ 必须为零. 于是用 Fourier 级数来分析 $\delta\boldsymbol{n}$ 是方便的

$$\begin{aligned}\delta\boldsymbol{n} &= \sum_q \delta n_q \sin qz \\ q &= \nu\frac{\pi}{d} \quad (\nu = \text{正整数})\end{aligned} \tag{3.62}$$

将 $\delta\boldsymbol{n}$ 代入自由能中, 并对薄层厚度进行积分, 我们得到 (每 cm^2 薄层)

$$\mathscr{F} = \mathrm{d}(\overline{F}_\mathrm{d} + \overline{F}_\mathrm{M}) = \frac{d}{4}\sum_q \delta\boldsymbol{n}_q^2(K_i q^2 - \chi_\mathrm{a} H^2) \tag{3.63}$$

如果我们要使未扰动状态是稳定的, 那么对参数 δn_q 的所有值, 自由能 $\mathscr{F}$ 的增量都必须为正, 即

$$\chi_\mathrm{a} H^2 < K_i q^2$$

最小的 q 值为 $q=\pi/d(\nu=1)$, 对应于半波长为 d 的畸变. 因此, 阈值场强 $H_{\mathrm{c},i}$ 对应

$$\begin{aligned}\chi_\mathrm{a} H_{\mathrm{c},i}^2 &= K_i(\pi/d)^2 \\ H_{\mathrm{c},i} &= (\pi/d)(K_i/\chi_\mathrm{a})^{\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{3.64}$$

(3.64) 式也可以用下列术语来叙述: 在临界场强时, 相干长度 $\xi_i(H_{\mathrm{c,i}})$ 等于 d/π. (3.64) 式的结果确实证明了 Frederiks 从实验中发现的 $1/d$ 规律. 该式也给出了简单测量三个经典弹性常数的原理, 这个方法的应用请参考文献 [6] 中所列举的文章.

然而, 必须强调, 这些测量仅在具备下列条件时才有意义:

(1) 强锚定 [14]

(2) 易取向轴垂直或平行于液晶层. 否则的话, 我们还有锥形边界条件, 对于任何弱的外场, 都有非零的磁矩作用在分子上 (畸变就会发生).

问题: 从图 3.13 的情形 1 出发, 在低场 H 作用下, 我们旋转上板而扭曲向列相. 什么是临界场强 H_c 随着不同旋转角 ψ_0 的变化规律? [27] [129]

解: 我们设 z 轴为板的法线 ($\boldsymbol{H}$ 平行 z 轴) 并且寻找组态的形式.

$$\begin{aligned}n_X &= \cos\theta(z)\cos\phi(z) \\ n_Y &= \cos\theta(z)\sin\phi(z) \\ n_Z &= \sin\theta(z)\end{aligned}$$

从 (3.15) 和 (3.47) 式求出的自由能密度为

$$F = \frac{1}{2}(K_1\cos^2\theta + K_3\sin^2\theta)(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}z)^2 + \frac{1}{2}\cos^2\theta(K_2\cos^2\theta + K_3\sin^2\theta)(\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}z)^2 - \frac{1}{2}\chi_\mathrm{a}H^2\sin^2\theta$$

未扰动解对应于 $\theta = 0$ 和 $\phi = \phi_0(z) = \psi_0 z/L$ (L 是层厚). 相对这个状态产生了一个小偏离, 使 $\theta \to \theta_1(z), \phi = \phi_0 + \phi_1(z)$, 精确到 θ_1 和 ϕ_1 的二次项, 我们有

$$F = F_0 + \frac{1}{2}K_1(\mathrm{d}\theta_1/\mathrm{d}z)^2 + \frac{1}{2}(K_3 - 2K_2)(\psi_0/L)^2\theta_1^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathrm{d}\phi_1/\mathrm{d}z)^2 - \frac{1}{2}\chi_\mathrm{a}H^2\theta_1^2$$

包含 ϕ_1 的项不与 θ_1 耦合, 并且为正, 它不会导致不稳定性. 但是, 只要 H 大于某个阈值 $H_\mathrm{c}(\psi_0)$ 时, 那么包含 θ_1 的项确实会导致不稳定性. 进行如同 (3.62) 和 (3.63) 式的操作, 我们得到

$$H_\mathrm{c}^2(\psi_0) = H_\mathrm{c}^2(0)[1 + \{(K_3 - 2K_2)/K_1\}(\psi_0/\pi)^2]$$

实际上我们不可能得到大于 $\pi/2$ 的扭曲角 ψ_0 的值, 因为较大的扭曲总会被结构中的某些缺陷上出现 "向错环" 的成核而弛豫 (向错环的定义, 见第 4 章). 这意味着

$$\frac{H_\mathrm{c}^2(\psi_0) - H_\mathrm{c}^2(0)}{H_\mathrm{c}^2(0)} \leqslant \frac{K_3 - 2K_2}{4K_1}$$

代入所接受的 PAA 的弹性常数 K 的值, 我们发现右边约等于 1/3. Gerritsma, de Jeu 和 van Zanten[28] 已经作了这个实验, 实验结果与上面的公式很相符 †. 只有当液晶薄层很薄 ($\sim 7\mu\mathrm{m}$) 时, 才会出现偏差, 因为这时表面不规整等或许变得很重要.

当 $H > H_\mathrm{c}$ 时, 该装置可以用作磁光器件; 例如, 将一束偏振方向沿上板易取向轴的光线入射到该扭曲液晶薄层上, 根据磁场 H 大小的不同, 我们有两种方式.

1. 当 H 不很强时, 光线的偏振方向依从向列相的渐次扭曲而转过 $\phi(z)$ 角.

2. 当 H 很强时, 液晶薄层基本上成为垂直排列的单畴, 出射光的偏振方向没有改变. Van Doorn [30] 详细计算了光透射与磁场的函数关系.

[130] 这两种方式之间的转变是渐变的, 但是也相当陡. Helfrich 和 Fergason 各自独立地发明了这个应用 (用电场而不是用磁场来进行取向).

问题: 在 (厚度为 d 的) 向列相薄层中, 均匀悬浮着一些细长的磁晶粒, 假定晶粒的磁矩总与 $\boldsymbol{n}$ 平行 ("铁磁性"). 在无外场时, 易取向方向 ($\boldsymbol{n}_0$) 平行或者垂直于液晶层. 现在反平行于磁化强度方向施加一个磁场 $\boldsymbol{H}$, 计算当构象开始畸变时的阈值场强 H_c (F.Brochard, 1970).

† Shtrikman 等人分析了超过阈值场强的行为 [29].

解: 两种可能的几何形式如图 3.17 所示. 当出现小畸变时, 我们再次看到指向矢变为

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}_0 + \delta\boldsymbol{n}(z)$$

同时磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 的形式为 $\boldsymbol{M} = M\boldsymbol{n}$, 式中 M 表示磁化强度的大小, 它由磁晶粒的磁矩 μ 和浓度 C_{g} 所确定 ($M = \mu C_{\mathrm{g}}$). 我们假定由 $\boldsymbol{M}$ 本身产生的磁场比 $\boldsymbol{H}$ 小得多, 在下面的讨论中可以忽略不计. 于是畸变自由能密度为

$$F_{\mathrm{d}} = \begin{cases} \dfrac{1}{2}K_1\left(\dfrac{\partial\delta n_z}{\partial z}\right)^2 + \dfrac{1}{2}K_2\left(\dfrac{\partial\delta n_y}{\partial z}\right)^2 & (\text{情形 a}) \\ \dfrac{1}{2}K_3\left(\dfrac{\partial}{\partial z}\delta\boldsymbol{n}\right)^2 & (\text{情形 b}) \end{cases}$$

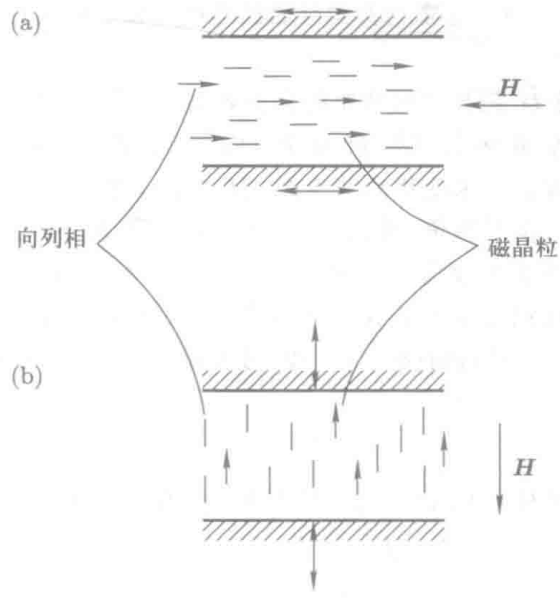


图 3.17 研究铁磁性向列相滞后循环的两种可能的几何形式.

磁能密度 (现在忽略所有的抗磁效应) 为 [131]

$$-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H} \approx MH\left(1 - \frac{1}{2}(\delta\boldsymbol{n})^2\right)$$

如同在 Frederiks 转变时一样, 不稳定性首先出现在对应于波矢 $q = \pi/d$ 的 Fourier 分量 $\delta\boldsymbol{n}_q$.

对于这个分量, 将自由能进行积分, 就得到

$$\frac{4\mathscr{F}}{d^2} = \begin{cases} (K_1\delta n_z^2 + K_2\delta n_y^2)\dfrac{\pi^2}{d^2} - MH(\delta n_z^2 + \delta n_y^2) & \text{(a)} \\ \left(K_3\dfrac{\pi^2}{d^2} - MH\right)\delta\boldsymbol{n}^2 & \text{(b)} \end{cases}$$

情形 a: 如果 $K_1 < K_2$, 我们有一个不稳定性对应于为展曲形变, 其临界场强为

$$H_{\mathrm{cs}} = \frac{\pi^2 K_1}{Md^2}$$

如果 $K_1 > K_2$ 我们有一个不稳定性对应于扭曲形变, 其临界场强为

$$H_{\mathrm{ct}} = \frac{\pi^2 K_2}{Md^2}$$

情形 (b): 这里不稳定性与弯曲形变有关, 其临界场强为

$$H_{\mathrm{cb}} = \frac{\pi^2 K_3}{Md^2}$$

注意, 这些临界场 H_{c} 均与 $1/d^2$ 成正比. 典型地, 取 $M = 1\mathrm{G}, K = 10^{-6}\mathrm{dyn}$ 以及 $d = 3\mu\mathrm{m}$, 得出 $H_{\mathrm{c}} = 100\mathrm{G}$. 主要的实验问题就是获得稳定的具有所要求性质的胶体.

问题: 一个水平磁场 $\boldsymbol{H}$ 施加在向列相的自由表面上, 讨论当自由表面绕与 $\boldsymbol{H}$ 垂直的一水平轴有一个小倾斜时, 磁场 $\boldsymbol{H}$ 对单位面积自由能的效应 (图 3.18)

解: 我们取 (xy) 平面代表未受扰动的表面 ($\boldsymbol{H}$ 平行 x 轴). 已扰动平面有一个高度 $\zeta = \epsilon x$, 这里 $\epsilon(\ll 1)$ 是倾斜角. 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 位于 (xy) 平面, 并与 x 轴成一个变化的 $\theta(z-\zeta)$ 角. 向列相内部与表面较远处 (即 $-z+\zeta > \xi(\boldsymbol{H})$), $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{H}$ 平行 ($\theta = 0$). 在自由表面我们假定强锚定就等于 $\boldsymbol{n}$ 必须与表面平面成固定角度 ψ ($\psi = 0$ 时, 与表面相切; $0 < \psi < \pi/2$ 是倾斜情况; $\psi = \pi/2$, 与表面垂直). 这意味着

$$\theta(z = \zeta) = \pm\psi + \epsilon$$

式中 "+" "–" 号分别对应于两种畸变 (见图 3.18). 我们考虑 $\epsilon > 0$ 的情形, 最低畸变能状态对应于

$$\theta(\zeta) = -\psi + \epsilon$$

采用单一弹性常数近似就很容易求出畸变能. 方程类似于第 3.2.2 节中的形式, 即

[132]

$$\xi^2 \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}z^2} = \sin\theta\cos\theta$$

$$\xi^2 \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z}\right)^2 = \sin^2\theta$$

$$\xi \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} = -\sin\theta$$

(第三式之所以选用 "–" 号, 是因为它对应更容易发生的畸变). 每 cm^2 的畸变能为

$$\begin{aligned}\mathscr{F}_{\mathrm{d}} &= \frac{1}{2}K\int_{-\infty}^{\zeta}\left\{\frac{\sin^2\theta}{\xi^2} + \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z}\right)^2\right\}\mathrm{d}z = \frac{K}{\xi^2}\int_{-\infty}^{\zeta}\sin^2\theta\mathrm{d}z \\ &= \frac{K}{\xi}\int_0^{-\psi+\epsilon}\sin\theta\mathrm{d}\theta = \frac{K}{\xi}\{1-\cos(\psi-\zeta)\}\end{aligned}$$

将上式展开到 ϵ 的一次项, 我们有

$$\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \mathscr{F}_{\mathrm{d}}^{0} - \frac{K\sin\psi}{\xi}\epsilon$$

注意, 另一种畸变, 此时 θ 将从 0 变到 $\psi+\epsilon$, 将会得到一个对称的公式

$$\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \mathscr{F}_{\mathrm{d}}^{0} + \frac{K\sin\psi}{\xi}\epsilon$$

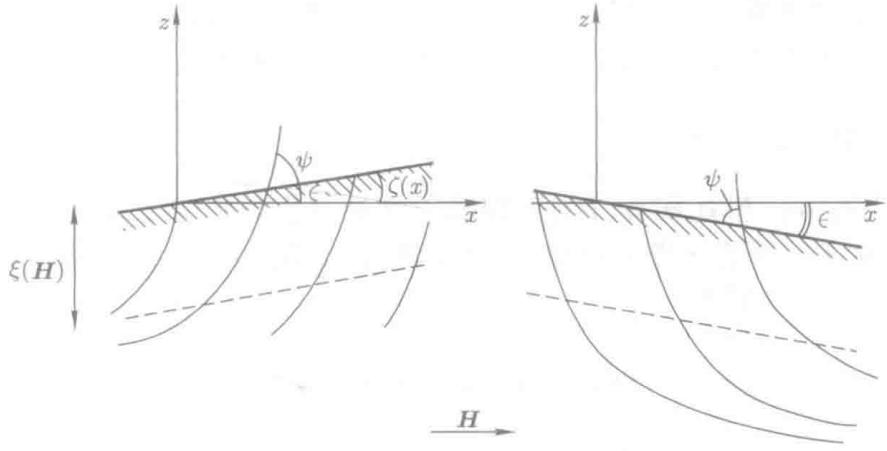


图 3.18 磁场作用下向列相自由表面的畸变

由于表面张力 A 和重力 g 的影响, 所以对于这个能量来说, 还应该包括几个常规项. [133]
我们称 ρ 为向列相与周围介质的密度差, 这一般给出

$$\mathscr{F}_{\mathrm{surface}} = \iint \left\{ \frac{1}{2}A\left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \frac{1}{2}\rho g\zeta^2(x) \pm \frac{K\sin\psi}{\xi}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x} \right\} \mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

这里我们已经把结果推广到任意 (缓慢) 的畸变 $\zeta(x)$. 当 $\rho=0$ 时, 最优斜率为

$$|\epsilon| = \left|\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}\right| = \frac{K\sin\psi}{A\xi} \sim \frac{a}{\xi}\sin\psi \sim 10^{-3}$$

这里我们总是称 U 为典型的分子相互作用能, 而且设 $A \sim U/a^2$. 只有当向列相与周围环境的密度接近相等时, 才有可能观察到这种倾斜. 如果不是这样的话, 在 $\mathscr{F}_{\mathrm{surface}}$ 式中选择一个确定的符号, 求其极小值, 就得出标准方程 [31]

$$\frac{\mathrm{d}^2\zeta}{\mathrm{d}x^2} = \zeta/\lambda^2, \quad \lambda = \sqrt{\frac{A}{\rho g}} \sim 1\ \mathrm{mm}$$

新项只来自容器壁的边界条件. 这样, 如果畸变在各处都是同一类型的话, 那么尺寸远大于 λ 的表面将保持水平. 但是, 如果我们允许两种畸变交替出现, 那么表面将会是高低起伏的, 这将在第 4 章中讨论.

3.3 绝缘向列相中的电场效应

作用于向列相的静电场 $\boldsymbol{E}$ 会产生许多物理效应, 有些还很复杂 [32]. 在这一节里我们将只限于讨论完全绝缘的向列相†.

即使在这种理想的情形下, 外电场与向列相的耦合也至少包括两种不同的过程. 一是介电常数的各向异性, 它的结果与第 3.2 节中所描述的抗磁各向异性相类似. 第二个效应 (是 R. B. Meyer 首先发现的 [33]) 也非常重要, 在已畸变的向列相中, 在很多情形下应该出现自发介电极化. 反过来, 在某些情形中电场也可能在向列相体内引起畸变.

3.3.1 介电各向异性

平行 ($\epsilon_{\parallel}$) 和垂直 ($\epsilon_{\perp}$) 向列相轴所测量的静态介电常数的数值并不相同. 对于一个更一般的电场 $\boldsymbol{E}$ 的方向, 电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 和电场之间的关系具有如下的形式

[134]

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_{\perp}\boldsymbol{E} + (\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{n} \tag{3.65}$$

差值

$$\epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \tag{3.66}$$

可正可负, 取决于组分分子的详细的化学结构.

1. 如果每个分子都具有平行 (或大致平行) 其长轴的永久偶极矩, 则偶极子能有效地被沿向列相轴的电场 $\boldsymbol{E}$ 所取向 (比如说, 如果电场沿 $+\boldsymbol{n}$ 方向, 则指向 $+\boldsymbol{n}$ 方向的偶极矩要多于沿 $-\boldsymbol{n}$ 取向的偶极矩). 但是, 当电场与 $\boldsymbol{n}$ 垂直时, 对偶极矩的作用就比较弱. 因此, 在这种情形下, 我们有 $\varepsilon_{/\!/} > \varepsilon_{\perp}$. 实际上, 为了得到大的 ε_{α} 值, 有效的办法就是将具有很强极性基团合成到分子的一端上 (假定这样做不会破坏向列相的有序性), 让其沿分子长轴, 例如氰基–C≡N.

2. 如果永久偶极矩或多或少垂直于长轴, 那么情形就反过来了, 此时 $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$. 特别地, PAA 就是这种情形, 其中偶极矩以与 N–O 基关联为主. PAA 的介电常数与温度的关系如图 3.19 所示.

† 为了避免所有可能的载流子的注入, 必须用适合的绝缘层将样品和所有的电极隔开.

原则上, 由介电各向异性得到了一个电场取向的方法. 电场对热力势 (每 cm^3) 的贡献为 †

$$-\frac{1}{4\pi}\int \boldsymbol{D}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E} = -\frac{\epsilon_\perp}{8\pi}E^2 - \frac{\epsilon_a}{8\pi}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E})^2 \tag{3.67}$$

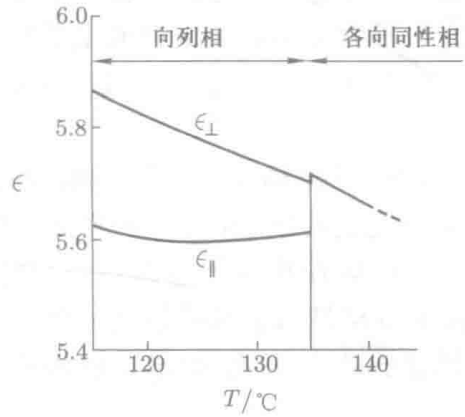


图 3.19 PAA 的低频介电常数 (参见参考文献 [20])

式中第一项与取向无关, 第二项对取向是有意义的. 当 $\varepsilon_\alpha > 0$ 时, 第二项将使得 $\boldsymbol{n}$ 平行 $\boldsymbol{E}$ 排列 ($\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 共线); 当 $\varepsilon_\alpha < 0$ 时, 则使 $\boldsymbol{n}$ 垂直 $\boldsymbol{E}$ 排列. 例如, 纯 PAA 垂直于电场 $\boldsymbol{E}$ 排列‡. [135]

电场作用下的 Frderiks 转变, 自 Frederiks 和 Zvetkov 时代就已经发现了. 最近, Gruler 和 Meier [23a] 又进行了有关的实验研究和详细的理论计算. 阈值场强的表示式与 (3.64) 式相似, 只需要作如下代换即可:

$$\frac{1}{2}\chi_a H^2 \to \frac{\epsilon_a E^2}{8\pi}$$

比较一下 $\boldsymbol{H}$ 场和 $\boldsymbol{E}$ 场的相对功效是有意义的. 由上面的对应关系我们得到 $\boldsymbol{E} = (4\pi\chi_a/\epsilon_a)^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{H}$. 如果取 $\chi_\alpha = 10^{-7}, \varepsilon_\alpha = 0.1$, 以及 $H = 1\mathrm{G}$, 则 $E \approx 3\times 10^{-3}\mathrm{e.s.u} \approx 1\mathrm{V/cm}$. 因此, 粗略地说, 1V/cm 的电场等价于 1G 的磁场. 但是在某些有利的情形中, ε_α 可能要大得多. 当电场超过阈值场强时 (即 $E > E_c$), 因为指向矢场的畸变反作用于液晶薄层内的电场分布, 所以详细的分析与磁场不同. Garr 曾经研究了大块样品 (无器壁效应) 内磁场 $\boldsymbol{H}$ 和电场 $\boldsymbol{E}$ 的竞争对分子取向的影响 [23b].

† 这里所使用的热力势在固定液晶盒两板极电压的条件下取极小值.

‡ 若 PAA 掺杂, 则电导效应起作用, 趋势可能反过来, 见第 5 章.

3.3.2 畸变诱导极化 (挠曲电效应)

在某些固体中, 应变会诱导出电极化强度 $\boldsymbol{P}$. 应变源可能是外压力, 由于这个原因, 这个效应被称为压电效应. 在液晶中, 展曲和弯曲形变都能够产生极化: 这个效应的物理原因如图 3.20 所说明, 该图引自 R. B. Meyer 的工作 [33]. 他也用 "压电" 一词来描述这个效应. 这个专业术语可能会造成某些误解, 因为压力并不影响向列相的指向矢 $\boldsymbol{n}$, 因而也就不能引起畸变以及与之相关的极化. 基于这个原因, 我们宁愿采用 "挠曲电" 一词.

为了定量描述图 3.20, 我们构建一个因弱畸变而诱导出极化 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 的最普遍的形式. 这意味着我们要使 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 与 $\boldsymbol{n}$ 的空间一阶导数成正比 (高阶导数会逐次减小 a/l 倍, 因而在连续体极限中可以忽略). 正如我们反复叙述的, 由于 $\boldsymbol{n}$ 和 $-\boldsymbol{n}$ 的等价性, $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 也必须是 $\boldsymbol{n}$ 的偶函数. 最后, $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 必须像矢量那样变换. 满足这些要求的 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 的最普遍形式为

[136]

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}} = e_1\boldsymbol{n}(\operatorname{div}\boldsymbol{n}) + e_3(\operatorname{curl}\boldsymbol{n}) \times \boldsymbol{n} \tag{3.68}$$

式中包含两个系数 e_1 和 e_3, 它们具有电势的量纲, 以及任意的符号, 我们称它们为挠曲电系数. 对于形状很不对称的分子, 并且又具有很强的电偶极矩 μ_{e} 时, 其挠曲电系数可能达到 μ_{e}/a^2 的数量级, 这里 a 是典型的分子尺寸. 在所有其他的情形中 (特别地, 如果分子没有永久偶极矩), 挠曲电系数都比较小 [34].

原则上, e_1 和 e_3 都可以由两类实验来得到:

1. 测量由施加畸变所诱导的极化 (或者表面变化). 利用如图 3.20 中的弯曲电容器极板可以进行这种测量. 然而, 实际上, 电容器两极板上的电荷很容易被杂质导电所屏蔽, 所以这个实验要求超纯的液晶材料.

2. 利用逆效应: 当一个电场 $\boldsymbol{E}$ 施加在向列相单晶上, 排列可能发生畸变, 适当的畸变将使得极化 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 平行. Schmidt、Schadt 和 Helfrich 在 MBBA 上明显地观察到这个逆效应 [35], 其原理如图 3.21 所示. 液晶样品置于两块平行玻璃片之间, 其表面经过卵磷脂处理以得到垂直排列织构. 然而, 对于实验提出的解释来说, 要求边界条件并不对应强的垂直锚定, 即在表面处分子的倾角一定不要固定. 当电场 $\boldsymbol{E}$ (沿 $\boldsymbol{X}$ 方向) 施加到液晶薄层上以后, 既然在 MBBA 中 $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$, 所以如果只存在介电效应时, 这些效应将维持分子的排列沿着玻璃片的法线 z. 但是实际上, 观察到畸变, 如图 3.21 所示. 如果在两块玻璃片上保证为弱锚定, 这样的畸变就是挠曲电效应的自然结果. 为了看出这一点, 我们写出对应于畸变的极化

[137]

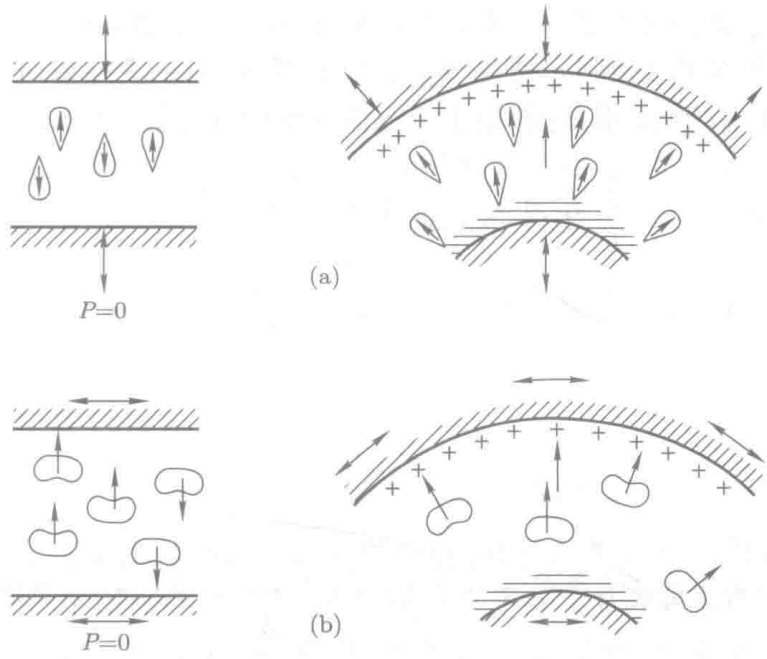


图 3.20 向列相中两个挠曲电常数的起因 (引自 R.B.Meyer). (a) 当施加展曲形变 (例如由适当的壁所引起) 时, 具有永久偶极矩的楔形分子会产生极化 $P \neq 0$; (b) 当出现弯曲形变时, 具有与其长轴垂直的永久偶极矩的香蕉形分子也会使得 $P \neq 0$.

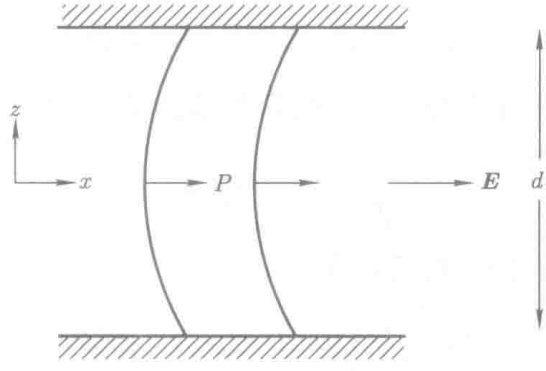


图 3.21 挠曲电系数 e_3 的测量. 假定在两块板上分子是弱锚定. 在电场 E 作用下, 分子排列的畸变像一张弓. 图中所画的对应 $e_3 > 0$.

$P_{\mathrm{d}(x)}$, 畸变的形式可以表示为

$$n_z = \cos\phi(z) \approx 1 \quad (\phi \ll 1)$$

$$n = \sin\phi(z) \approx \phi(z)$$

代入 (3.68) 式, 我们得到

$$P_{\mathrm{d}(x)} = e_3 \frac{\partial \phi}{\partial z} \tag{3.69}$$

为了简单起见, 我们只限于讨论介电各向异性 ε_α 被忽略的情形, 于是自由能就减为两项贡献: 一项是 $\boldsymbol{P}_\mathrm{d}$ 与 E 的耦合, 另一项是 Frank 弹性能, 对于现在的情形 (ϕ 很小) 相当于纯弯曲形变. 因此, 单位体积的自由能可以写为

$$F = -P_{\mathrm{d}(x)}E + \frac{1}{2}K_3\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2$$

将 (3.69) 式中 $P_{\mathrm{d}(x)}$ 代入上式, 然后将 F 对 $\dfrac{\partial\phi}{\partial z}$ 求极小值, 则得到

[138]

$$\begin{aligned}\frac{\partial\phi}{\partial z} &= \frac{e_3}{K_3}E \\ \phi &= \frac{e_3}{K_3}Ez\end{aligned} \tag{3.70}$$

(在这个最后的方程里, 我们将坐标原点选在液晶层的中分面上). 很清楚, 导致在两块玻璃片上 ϕ 不为零的 (3.70) 式只对弱锚定才是有效的. 典型地, 当电场 E 为 300V/cm 数量级时, 曲率 $\dfrac{\partial\phi}{\partial z}$ 在 $10\mathrm{cm}^{-1}$ 的范围内.

在参考文献 [35] 的实验中, 畸变是由光干涉法来测定的, 测量入射到液晶层的光线 (沿 z 方向) 沿 x 和 y 方向不同偏振所产生的光程差 Δl. 这个光程差容易表示为

$$\Delta l = d(n_\mathrm{e} - n_0)\overline{\psi}^2 \quad (\psi \ll 1)$$

这里 $(n_\mathrm{e} - n_0)$ 是非常光与寻常光的折射率之差, $\overline{\psi}^2$ 是对液晶层厚度 d 求平均. 这里, 我们有

$$\overline{\psi}^2 = \frac{d^2}{12}\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2$$

因此, 整理上述结果后, 我们发现

$$\Delta l = \frac{1}{12}\left(\frac{e_3}{K_3}\right)^2(n_\mathrm{e} - n_0)E^2d^3 \tag{3.71}$$

实验数据很好地证明了 Δl 与 E^2d^3 成正比. 通过测量 Δl, 我们于是可以求出 $|e_3| = 4.5\times10^{-5}$ c.g.s 电磁单位.

e_3 的符号必须从别的实验来求得. 在文献 [35] 中, 通过所引起的体力 $\rho\boldsymbol{E}$ 探测出空间电荷 $\rho = -\mathrm{div}\,\boldsymbol{P}$. 在适当条件下 (样品两端开口), 该力会引起流体流动, 符号很容易检测, 由此断定 $e_3 > 0$.

通过电场作用下简单的 Frederiks 转变的仔细研究也能得到关于挠曲电系数的一些信息 [36].

挠曲电效应的另一个有趣的结果是: 在向列相中相距很远的两个畸变区可以通过和它们极化电荷相关的库仑力而发生显著的相互作用. 这

些电荷很小, 但是库仑力是一种长程作用力, 其效应相当大. 实际上, 如果挠曲电系数很大, 所得到的对自由能的贡献将可与 F_{d} 相比拟: 只根据 Frank 弹性 (即 F_{d}) 来描述向列相中的畸变那将很不正确 [37]. 然而, 实际上发现 Frank 弹性为 PAA 提供了一个可接受的描述; 这可能是由于挠曲电系数并不很大的缘故. 即使这些系数比较大, 由于 PAA 通常并不是很 [139]
好的绝缘体, 所以挠曲电效应所诱导的极化电荷也会被杂质导电所屏蔽.

3.4 排列中的涨落

3.4.1 光散射实验

向列相看上去是混浊的. 向列相对可见光的散射很强, 比常规的各向同性液体的光散射要强 10^6 倍左右. 实际上, 这正是早年人们怀疑液晶是否真正存在的原因之一; 液晶是由悬浮在流体中的小晶粒所组成的, 而小晶粒的尺寸与光波长相当, 这样的假定是诱人的. 然而, 人们逐渐清楚地认识到, 强烈的光散射事实上是定义明确的向列相所固有的性质. 在这个领域里第一个详细的实验研究是由 P. Chatelain 来进行的 [38]. 正如我们将要看到的那样, 光散射实验为我们提供了一个直接的手段来探测向列相液晶中分子排列的自发涨落.

典型的散射几何关系如图 3.22 所示. 在所有情形下, 关键性的参数是样品中入射光和出射光的波矢 $\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{k}_f$ 以及由单位矢量 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 所定义的相应偏振. 波矢之差

$$\boldsymbol{g} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f$$

是 "散射矢量". $(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{k}_f)$ 平面是 "散射平面", $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 之间的夹角称为 "内散射角".

在大多数简单情形中 (图 3.22 中的情形 1), 两束光 ($\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$) 均与向列相轴垂直. 取决于是否偏振 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 与光轴垂直或平行, 光线分别以 "寻常光" 折射率 $n_\perp$, 或者以 "非常光" 折射率 $n_{/\!/}$ 传播. (PAA 在 125°C 时, 对钠 D 线, $n_{/\!/} \approx 1.83, n_\perp \approx 1.57$). 这允许我们计算作为光频率 $\omega_0/2\pi$ 的函数的波矢长度, 利用关系式 †

$$k = n\omega_0/c \quad (c = \text{光速})$$

最后我们能够对一个给定的散射角构建一个散射波矢 $\boldsymbol{q}$, 如图 3.22 所示. 类似的 (但是稍微更复杂些) 规则也适用于情形 2.

† 注意, 如果 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 正交, 那么 $\boldsymbol{k}_i$ 和 $\boldsymbol{k}_f$ 的长度就不相同.

指定了这些几何参数后, 现在我们能够列出 Chatelain 得到的主要结果:

[140] 1. 只有当偏振交叉 (即, 当 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 不平行) 时, 散射光才强. 当 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 平行时, 观察到的很弱的残余强度或许主要来自于多重散射.

2. 当 $\boldsymbol{q}$ 小时, 散射光特别强, 因为技术上的原因 (准直, 多重散射等), 强度与 $\boldsymbol{q}$ 的准确关系还不能求出, 所以 Chatelain 不能测量 $\boldsymbol{q}$ 很小 (对应于很小的散射角, 见图 3.22 中情况 2) 时的散射光强.

如前所述, 解释这些散射数据的一种诱人模型就是借助于小微粒 (直径 D 为微米范围), 每个小微粒在光学上是各向异性的, 并且散射光是退偏振的, 不同微粒间光散射的相位不相干, 这就是所谓 "攒动说" 的本质, 它困扰了向列相液晶领域 30 年. 实际上, 没有理由认为指向矢 $\boldsymbol{n}$ 在直径为 D 的区域内保持恒定, 然后突然偏离为另一种取向, 取向突然改变
[141] 所要求的能量大得离谱. 在实际情形中, 取向变化是连续的, 并且可以用 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的小涨落来严格描述向列相的光散射. 现在我们就来详细讨论这个问题.

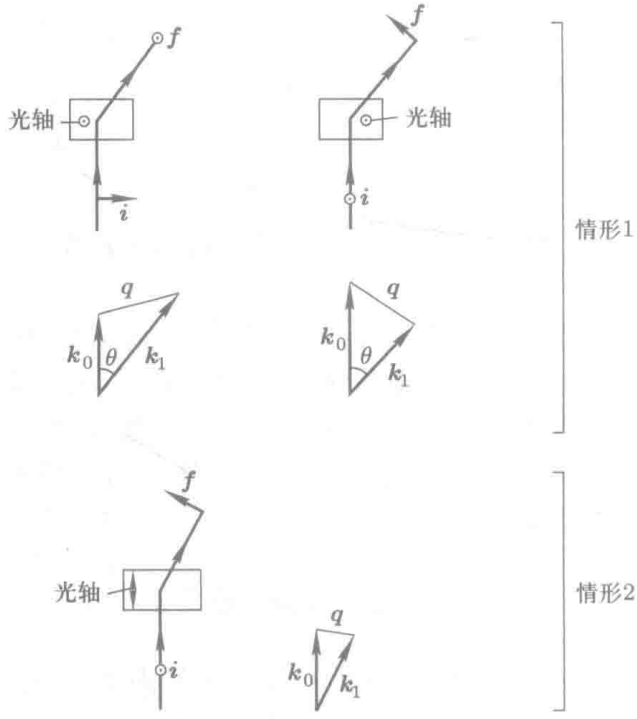


图 3.22 向列相单晶光散射研究的几种典型的几何形式. $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 是偏振矢量 (对于图中的三个例子, 所显示的 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 的选择保证获得大的散射强度).

3.4.2 向列相单晶中的取向涨落和相关性 [39]

我们考虑一个向列相样品, 其光轴沿着 z 轴, 平均指向矢 $\boldsymbol{n}_0$ 平行 z 轴. 在任意点 $\boldsymbol{r}$ 的光轴涨落可以用非零的小分量 $n_x(\boldsymbol{r}), n_y(\boldsymbol{r})$ 来描述. 精确到 n_x 和 n_y 的二次项, 畸变能 (3.15) 式化简为

$$\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}\int\left\{K_1\left(\frac{\partial n_x}{\partial x}+\frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + K_2\left(\frac{\partial n_x}{\partial y}-\frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 + K_3\left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right]\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.72}$$

我们也可以沿 z 轴施加一个磁场 H: 这将加上一项〔由 (3.47) 式得到〕

$$\mathscr{F}_{\mathrm{mag}} = \frac{1}{2}\int \chi_{\mathrm{a}} H^2(n_x^2+n_y^2)\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \text{常数} \tag{3.73}$$

用 Fourier 分量来分析 $n_x(\boldsymbol{r})$、$n_y(\boldsymbol{r})$ 是方便的, 这些分量定义为

$$n_x(\boldsymbol{q}) = \int n_x(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \text{等}$$

利用这些 Fourier 分量自由能变为

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0 + \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_q\{K_1|n_x(\boldsymbol{q})q_x + n_y(\boldsymbol{q})q_y|^2 + K_2|n_x(\boldsymbol{q})q_y - n_y(\boldsymbol{q})q_x|^2 + (K_3q_z^2+\chi_{\mathrm{a}}H^2)\{|n_x(\boldsymbol{q})|^2+|n_y(\boldsymbol{q})|^2\}\} \tag{3.74}$$

式中 Ω 是样品的体积. 对于给定的 $\boldsymbol{q}$, 为方便起见做线性变换: $(n_x, n_y) \to (n_1, n_2)$, 将 (3.74) 式中的二次型对角化. 轴 (1) 和 (2) 的意义如下: 对于每一个 $\boldsymbol{q}$ 我们在 (xy) 平面内引入两个单位矢量 $\boldsymbol{e}_1$ 和 $\boldsymbol{e}_2$, $\boldsymbol{e}_2$ 垂直于 $\boldsymbol{q}$, 同时 $\boldsymbol{e}_1$ 又与 $\boldsymbol{e}_2$ 垂直. 沿 $\boldsymbol{e}_\alpha$ 方向上 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q})$ 的分量记作 $n_\alpha(\boldsymbol{q})(\alpha=1,2)$. $n_1(\boldsymbol{q})$ 描述一种展曲形变和弯曲形变混合的周期性畸变, $n_2(\boldsymbol{q})$ 描述一种扭曲形变和弯曲形变混合的周期性畸变. 利用 n_1 和 n_2, 自由能取一个很简单的形式

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0 + \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_q\sum_{\alpha=1,2}|n_\alpha(q)|^2(K_3\boldsymbol{q}_{\parallel}^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_{\mathrm{a}}H^2) \tag{3.75}$$

式中 $q_{\parallel} = q_z$ 是平行于光轴的波矢分量, $\boldsymbol{q}_\perp = \boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{e}_1$ 是垂直于光轴的波矢分量. 在 (3.75) 式中每个自由度都是独立的, 现在我们就来求 $|n_\alpha(q)|^2$ 的热

[142] 平均值. 为此, 我们应用能量均分原理: 对于一个经曲系统†, 其自由能如果是 $n_\alpha(q)$ 振幅的二次型, 那么在热平衡时, 每个自由度的平均自由能等于 $k_\mathrm{B}T/2$.

$$\begin{gathered}\left\langle \frac{1}{2}\Omega^{-1}|n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2(K_3q_\parallel^2+K_\alpha q_\perp^2+\chi_\mathrm{a}H^2)\right\rangle=\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T\\ \langle|n_\alpha(q)|^2\rangle=(\Omega k_\mathrm{B}T)/(K_3q_\parallel^2+K_\alpha q_\perp^2+\chi_\mathrm{a}H^2)\end{gathered}\tag{3.76}$$

式中 $\langle\ \rangle$ 括号表示热平均. (3.76) 式是向列相涨落理论的中心公式.

根据 (3.76) 式, 我们可以求出向列相中两个不同点 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 处指向矢 $\boldsymbol{n}$ 之间的相关性. 例如, 根据 Fourier 变换的普遍定理, 我们有,

$$(n_\alpha(\boldsymbol{r}_1)n_x(\boldsymbol{r}_2)\rangle=\Omega^{-2}\sum_{qq'}\langle n_\alpha(\boldsymbol{q})n_x(-\boldsymbol{q}')\rangle\exp\{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}'\cdot\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_1)\}$$

不同波矢值的 Fourier 分量 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q}),\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q}')$ 是不相关的, 因此

$$\begin{gathered}\langle n_x(\boldsymbol{r}_1)n_x(\boldsymbol{r}_2)\rangle=\Omega^{-2}\sum_q\langle|n_x(\boldsymbol{q})|^2\rangle\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})\\ \boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1\end{gathered}$$

现在我们能够将 $n_x(\boldsymbol{q})$ 变换为 $n_\alpha(\boldsymbol{q})$, 并且利用能量均分定理 (3.76) 式. 数学计算相当冗长, 除了在一种情况下; 如果我们作单一弹性常数近似, 那么 (3.76) 式中分母的形式就简单地变成 $K(q^2+\xi^{-2})$, 这里 ξ 是磁相干长度, 于是

$$\begin{aligned}\langle n_x(\boldsymbol{r}_1)n_x(\boldsymbol{r}_2)\rangle=\langle n_y(\boldsymbol{r}_1)n_y(\boldsymbol{r}_2)\rangle&=(2\Omega)^{-2}\sum_q\langle|n_1(\boldsymbol{q})|^2+|n_2(\boldsymbol{q})|^2\rangle\exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})\\ &=(2\pi)^{-3}\int k_\mathrm{B}T/\{K(q^2+\xi^{-2})\}\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R})\\ &=(k_\mathrm{B}T/4\pi KR)\exp(-R/\xi)\end{aligned}\tag{3.77}$$

只有在连续体极限中 (即 $R\gg a$ 时) (3.77) 式才成立. 我们首先讨论磁场 H 为零时的情形, 此时 ξ 变成无限大〔见 (3.58) 式〕并且相关函数 $\langle n_xn_x\rangle$ 随距离增加而缓慢减小, 关系为 $1/R$, 这直接类比第 3.2.5 节问题中一个悬浮颗粒周围畸变的关系.

† 只有当 $\hbar\omega_\alpha(\boldsymbol{q})>k_\mathrm{B}T$, 才对能量均分定理进行量子修正, 这里 $\omega_\alpha(\boldsymbol{q})$ 是模式 $(\alpha,\boldsymbol{q})$ 的特征振荡频率或弛豫频率 [40]. 这些模式将在第 5 章中讨论. 对于长波长 $(qs\ll1)$, 它们的特征频率确实比 $k_\mathrm{B}T$ 低得多.

注意, 当磁场为零时, 不可能定义一个特征长度 D, 超过这个长度, 相关性迅速消失, 这与 "攒动说" 产生尖锐矛盾, 后者假定当距离 R 小于小畴直径时相关性很强, 但是当 R 大时, 相关函数为零.

当允许三个弹性常数之间存在差别时, 我们仍将发现相关函数基本上以 $1/R$ 关系缓慢减小. 精确的公式为 [143]

$$\begin{aligned}&\langle n_x(\boldsymbol{r}_1)n_x(\boldsymbol{r}_2)+n_y(\boldsymbol{r}_1)n_y(\boldsymbol{r}_2)\rangle\\&=(k_{\mathrm{B}}T/4\pi)\{(K_3K_1)^{-\frac{1}{2}}R_1^{-1}\}+\{(K_3K_2)^{-\frac{1}{2}}R_2^{-1}\}\quad(H=0)\end{aligned}\tag{3.78}$$

这里

$$\begin{aligned}R_\alpha&=\sqrt{x^2+y^2+z_\alpha^2}\\z_\alpha&=z(K_\alpha/K_3)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

在下面所有物理系统的横向相关性中都可以发现 $1/R$ 型的衰减关系:

1. 有序状态可以用一个择优轴 ($\boldsymbol{n}_0$) 来表征, 但是 $\boldsymbol{n}_0$ 的方向是任意的.

2. 相互作用是短程的. 例如, 在 Heisenberg 铁磁体的有序相中, 当外场为零时, 发现了类似的相关性.

在一个有限的磁场 $\boldsymbol{H}$ 中, (3.77) 式表明 $\boldsymbol{n}$ 的相关范围就是磁相干长度 ξ. 早些时候, 我们曾将 ξ 定义为由于局部扰动 (器壁、悬浮物体等) 而在向列相中产生畸变的范围. 这两种关于 ξ 定义的等价性是存在于响应函数和相关函数之间普遍关系的结果 [35].

问题: 在外电场为零时, 讨论挠曲电效应对纯 (绝缘) 向列相涨落强度 $\langle|\delta n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2\rangle$ 的修正 [37].

解: 我们称 $\delta\boldsymbol{n}$ 为矢量 $(n_x,n_y,0)$. 挠曲电极化强度 (3.68) 的分量为

$$P_\parallel=e_1\mathrm{div}\,\delta\boldsymbol{n}\quad\text{和}\quad P_\perp=e_3\frac{\partial}{\partial z}\delta\boldsymbol{n}$$

引入电场 $\boldsymbol{E}=-\nabla V$ 和电位移矢量 $D=\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{E}+4\pi\boldsymbol{P}$. 写出 $\mathrm{div}\,\boldsymbol{D}=0$, 我们就得到电势 Fourier 分量 V_q 的如下方程

$$\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{q}V_q=4\pi eq_\parallel(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{n}_q)=4\pi eq_\parallel q_\perp n_1(\boldsymbol{q})$$

$$e=e_1+e_3$$

然后我们就能计算电场 $\boldsymbol{E}$ 恒定时的热力势 G_E(利用 (3.75) 式) 或电位移 $\boldsymbol{D}$ 恒定时的热力势 $G_{\mathrm{D}} = G_{\mathrm{E}} + \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{D}/4\pi$. 对于现在这个问题, 它们实际上是相等的, 因为 D_q 与 $\boldsymbol{q}$ 垂直, 而 $\boldsymbol{E}_q$ 却与 $\boldsymbol{q}$ 平行. 结果就是

[144]

$$
\begin{aligned}
G &= \mathscr{F}_{\mathrm{d}} + \Omega^{-1}\sum_q \frac{\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{q}}{8\pi}|V_q|^2 \\
&= \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_q [|n_1(q)|^2\{K_1 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2 + \chi_{\mathrm{a}}H^2 + (4\pi e^2 q_\parallel^2 q_\perp^2/q_\parallel^2\varepsilon_\parallel + q_\perp^2\varepsilon_\perp)\} \\
&\quad + |n_2(q)|^2\{K_2 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2 + \chi_{\mathrm{a}}H^2\}]
\end{aligned}
$$

因此, 这里修正了模式 1 对热力势的贡献, 这个修正引进了一个新的与 $\boldsymbol{q}$ 有关的角度关系. 这样我们就能运用能量均分原理来求出 $\langle|n_1(\boldsymbol{q})|^2\rangle$ 的变化. $|n_1^2|$ 的偏离及其对光散射的影响可能成为显示纯向列相挠曲电效应的一个有效方法.

3.4.3 取向涨落引起的光散射

光线的传播对介电张量的涨落是很敏感的, 介电张量形式为

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_\perp\delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_\parallel - \epsilon_\perp)n_\alpha n_\beta$$

(读者可以自己证明, 当电场平行 $\boldsymbol{n}$ 时, $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的这种形式给出了 $\epsilon = \epsilon_\parallel$, 等).

$\boldsymbol{\varepsilon}$ 的涨落可能来自两个原因: (1) 由于密度或温度等的局部微小变化引起 $\epsilon_\parallel$ 和 $\epsilon_\perp$ 的大小出现涨落; (2) $\boldsymbol{n}$ 取向的涨落; 这是主要的效应, 特别是对向列相来说, 现在我们就来讨论这种情况.

一般说来, 各向异性介质中光散射的分析, 包括校正由于光束取向不同而造成折射率的变化以及光度计强度的正确定义都是棘手的. 因为这个原因, 我们只限于讨论 $\epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_\parallel - \epsilon_\perp$ 很小的极限情形, 使得入射光和出射光都可以作为在一种各向同性介质中传播来描述. 这个近似对像 PAA 这类材料并不太好 (125°C 时 PAA 的 $\epsilon_\parallel = n_\parallel^2 \approx 3.3, \epsilon_\perp = n_\perp^2 = 2.3$), 但是, 它却可以更明确地显示重要的物理特征.

我们首先求出散射截面的公式. 我们的出发点是给出位于 $\boldsymbol{r}$ 处以角频率 ω 振动的偶极子 $\boldsymbol{P}$ 的辐射场公式, 即

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}') = (\omega^2/c^2R)\exp(\mathrm{i}kR)\boldsymbol{P}_\nu(r) \tag{3.79}$$

式中 $k = \overline{n}\omega/c$, $\overline{n}$ 是液晶的平均折射率, $\boldsymbol{P}_\nu$ 是 $\boldsymbol{P}$ 在垂直于观察方向 $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}$ 的分量, (c 是光速).

我们写出入射光辐射场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{in}}(\boldsymbol{r}) = E\mathrm{i}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})$ (E 是振幅, $\boldsymbol{i}$ 是指定偏振的单位矢量) 所感应的偶极子 $\boldsymbol{P}$为

[145]

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = (4\pi)^{-1}(\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r}) - \mathbf{1})\boldsymbol{E}_{\mathrm{in}}(\boldsymbol{r})$$

式中 1 代表单位张量

出射光辐射场 $\boldsymbol{E}_{\text{out}}(\boldsymbol{r}')$ 是将 (3.79) 式的所有贡献对整个样品进行求和而得到. 如果 $\boldsymbol{r}'$ 离散射区足够远, 那么 $1/R$ 因子在积分中可以除去. 我们也可以写出 $kR = \boldsymbol{k}_1 \cdot \boldsymbol{R} = \boldsymbol{k}_1(r' - r)$, 式中 $\boldsymbol{k}_1$ 是出射光束方向的波矢. 将 $\boldsymbol{E}_{\text{out}}$ 投影到最后的偏振方向 $\boldsymbol{f}$ ($\boldsymbol{f}$ 垂直 $\boldsymbol{k}_1$) 上, 我们得到

$$\begin{aligned} \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{E}_{\text{out}}(\boldsymbol{r}') &= (E/R)\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}')\alpha \\ \alpha &= \omega^2/4\pi c^2 \int_{(\Omega)} \{\boldsymbol{f} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r}) - 1) \cdot \boldsymbol{i}\} \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ \boldsymbol{q} &= \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k} \end{aligned} \tag{3.80}$$

长度 α 称为散射振幅. 注意, 当 $q \neq 0$ 时, $(\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r}) - \mathbf{1})$ 中的 $(-\mathbf{1})$ 对积分 $\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 没有贡献. 利用 Fourier 变换

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q}) = \int_{(\Omega)} \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r}) \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

我们可以写出

$$\alpha = (\omega^2/4\pi c^2)\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{f} \tag{3.81}$$

(出射光绕方向 $\boldsymbol{k}_1$ 每单位立体角的) 微分散射截面为:

$$\sigma = \langle |\alpha|^2 \rangle \tag{3.82}$$

式中括号 $\langle\ \rangle$ 总是表示热平均.

现在我们只考虑由于光轴 $\boldsymbol{n}$ 的涨落对 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q})$ 的贡献. 设 $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}_0 + \delta\boldsymbol{n}$ 其中 $\delta\boldsymbol{n} = (n_x n_y 0)$, 将 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 用幂级数展开到 $\delta\boldsymbol{n}$ 的一次项, 利用 (3.78) 式, 我们得到

$$\boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{i} = \boldsymbol{f} \cdot \langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle \cdot \boldsymbol{i} + \epsilon_{\text{a}}(\boldsymbol{f} \cdot \delta\boldsymbol{n})(\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{i}) + \epsilon_{\text{a}}(\boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{n}_0)(\delta\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{i})$$

第一项与 $\boldsymbol{r}$ 无关, 在有限的 $\boldsymbol{q}$ 对 Fourier 变换没有贡献, 第二, 三两项是 $\delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q})$ 的线性项. 为方便起见, 将 $\delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q})$ 分解为前一节定义的本征模式 n_1 和 n_2, 即

$$\delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{e}_1 n_1(\boldsymbol{q}) + \boldsymbol{e}_2 n_2(\boldsymbol{q})$$

当我们将 (3.81) 式的散射振幅取平方, 然后取平均, 包括 $n_1 n_2^*$ 的交叉项就会为零, 两个本征模式互不相关, 这样我们就剩下

$$\sigma = (\epsilon_{\text{a}}\omega^2/4\pi c^2)^2 \sum_{\alpha=1,2} \langle |n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2 \rangle (i_\alpha f_z + i_z f_\alpha)^2 \tag{3.83}$$ [146]

式中 $\boldsymbol{i}_\alpha = \boldsymbol{e}_\alpha \cdot \boldsymbol{i}$ 等. 将 (3.76) 式的热平均代入上式, 得到 σ 的最后表达式为

$$\sigma = \Omega(\epsilon_{\mathrm{a}}\omega/4\pi c^2)^2 \sum_{\alpha=1,2} (k_{\mathrm{B}}T/(K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_{\mathrm{a}} H^2))(i_\alpha f_z + i_z f_\alpha)^2 \tag{3.84}$$

我们首先讨论 σ 的数量级. 它与样品的体积 Ω 成正比, 它也应该是这样, 并且大致由下式给出为

$$\sigma \sim \Omega(\epsilon_{\mathrm{a}}\omega^2/4\pi c^2)^2 (k_{\mathrm{B}}T/Kq^2) \text{ (当外磁场为零)} \tag{3.85}$$

为了更好地理解这个结果, 我们将它与介电常数为 ϵ 的各向同性流体的光散射做比较. 这里 ϵ 的涨落主要是由于密度的涨落所引起. 定义局域膨胀为 $\theta(\boldsymbol{r})$, 我们就可以写出 $\epsilon = \bar{\epsilon} + \epsilon'\theta(\boldsymbol{r})$. 正如从 (3.81) 和 (3.82) 式求出的, 对应的散射截面可以表示

$$\sigma|_{\text{各向同性}} = \Omega(\epsilon'\omega^2/4\pi c^2)^2 (\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{i})^2 \langle|\theta(\boldsymbol{q})|^2\rangle \tag{3.86}$$

为了求出 $\langle|\theta(\boldsymbol{q})|^2\rangle$, 我们写出压缩自由能为

$$f_{\mathrm{e}} = \frac{1}{2}\int W\theta^2(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = W/2\Omega \sum_q |\theta_q|^2 \tag{3.87}$$

式中 W^{-1} 是等温压缩系数. 根据能量均分原理, 我们得到 $\langle|\theta_q|^2\rangle = \Omega k_{\mathrm{B}}T/W$. 将此式代入 (3.86) 式, 并与向列相的 σ 相比较, 我们得到

$$\sigma/\sigma|_{\mathrm{iso}} \sim (\epsilon_{\mathrm{a}}/\epsilon)^2 (W/Kq^2)$$

为了估计数量级, 我们设 $\epsilon_{\mathrm{a}}/\epsilon' \sim 1, K \sim U/a$ 以及 $W \sim U/a^3$, U 是典型的结合能, 这就得到

$$\sigma/\sigma|_{\mathrm{iso}} \sim 1/(qa)^2$$

$2\pi/q$ 与光波长相当 (当散射角小时, 波长更大), 因此 $qa \sim 10^{-3}$, 并且向列相的光散射比各向同性相可能要大一百万倍. 从物理上, 我们可以说在各向同性液体中, ϵ 的长波长调制要求密度均匀地膨胀, 这暗示需要一定的弹性能. 另一方面, 在向列相流体中, 我们可以简单地通过旋转光轴来改变 ϵ. 如果该旋转基本上是均匀的 (即 $q \to 0$), 那么所需要的能量就很小, (见 (3.75) 式, 令 $H = 0$). 因此, (3.84) 式确实解释了为什么光散射很强, 以及当 q 较小时光散射特别强的原因. 偏振效应也可以得到说明, 例如考虑图 3.22 中的情形 1, 入射光的偏振 $\boldsymbol{i}$ 垂直于光轴 ($i_z = 0$), 并且由于 $\boldsymbol{k}_1$ 几乎平行于 $\boldsymbol{k}_0$, 所以散射角为零; 于是如果出射光的偏振 $\boldsymbol{f}$ 平行于

[147]

$\boldsymbol{i}(f_z=0)$, 则 (3.84) 式中的偏振因子为零; 而如果 $\boldsymbol{f}$ 与 $\boldsymbol{i}$ 垂直 ($f_z \neq 0$), 则我们得到一个大的散射截面. 对于其他情形也可以发现相似的一致性.

Langevin 和 Bouchiat [41] 已经改进了上述计算, 以包括初态与终态为各向异性的情形 (现在 ϵ_a 并不需要很小). 他们将所得的结果应用到总散射截面, 即向列相的混浊性的讨论上. 在仔细消除了多重散射效应之后, 他们在 MBBA 中测量了这种混浊性. 利用平行或垂直光轴的光束以及不同的偏振, 他们能够从散射数据中求出三个弹性常数: 结果与表 3.2 中汇编的直接测量的数据吻合得相当好.

我们用下列讨论来结束本段: 从更详尽的散射测量中, 特别是在小 q 区 †, 我们可以得到哪些信息. 在大多数实验中, 没有测量到截面的绝对数值. 但是, 通过适当选择几何条件, 并且应用 (3.83) 式那样的公式, 我们可以从实验数据中得出热平均值 $\langle|n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2\rangle$, 它与散射截面仅相差一个常数因子.

当 $H=0$ 时, 从 (3.76) 式我们预料, $\langle|n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2\rangle$ 应该与 $(K_3q_{/\!/}^2+K_\alpha q_\perp^2)$ 成反比. 研究截面与 $\boldsymbol{q}$ 和光轴之间的角度的关系, 我们应该能求出弹性常数的比值 K_α/K_3.

当 $\boldsymbol{H}$ 很强时, 涨落 $\langle|n_\alpha(\boldsymbol{q})|^2\rangle$ 减小, 它与 $(K_3q_{/\!/}^2+K_\alpha q_\perp^2+\chi_\alpha H^2)$ 成反比 ‡. 如果 χ_a 已知, 那么从不同 $\boldsymbol{q}$ 的相对散射强度的测量就可能测量三个弹性常数的大小. 已经进行了这个实验 (用电场 $\boldsymbol{E}$ 代替磁场 $\boldsymbol{H}$ 来进行取向) [43].

实际上, 由于是各向异性介质, 情况要稍微复杂一些: 例如, 正如前所述, 在情形 1 正交偏振时, 当散射角为零, q 并不倾向为零, 这是因为 $\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}_1$ 的大小并不相等. 但是, 在不考虑这些细节的情况下, 光散射研究确实可以用来定量地测量弹性常数.

最后评述一下光散射与温度的关系. 如 (3.85) 式所示, 主要的因素是介电各向异性 $\epsilon_a(T)$ 和弹性常数 $K(T)$. (在向列相存在的狭窄温度范围内, 因子 (k_BT) 的效应较弱.) 散射强度 (在固定的 $\boldsymbol{q}$) 基本上与 ϵ_a^2/K 成正比. 当 $T\to T_c$ 时 (T_c 是向列相–各向同性相的相变温度), ϵ_a 和 K 都倾向于相当强烈地减小. 但是比值 ϵ_a^2/K 与温度的关系很弱; 在 Maier–Saups 型平均场理论中, ϵ_a 与 S 成线性关系, 而 K 与 S^2 成比例, 因此 ϵ_a^2/K 与 S 无关. 确实, Chatelain 发现的温度效应很小 [39]. [148]

† 这个限制因为两个原因而有意义: (1) 因为散射很强; (2) 因为 (在情形 1 和 2 中) 出射光束沿折射率已知的方向传播, 并且与散射角只有很弱的关系.

‡ Moll 和 Ornstein 很久以前就观察到磁场引起透射光的增加 [42].

问题: 讨论大的磁场 $\boldsymbol{H}$ 对向列相单晶的双折射的影响.
近似解: 磁场效应减小了向列相中涨落的大小. 设 $\boldsymbol{H}$ (和 $\boldsymbol{n}_0$) 总是与 z 轴平行, 对 (3.76) 式作 Fourier 变换的逆变换, 我们估计在一个点 $\boldsymbol{r}$ 处指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的涨落为

$$\langle n_x^2(\boldsymbol{r})\rangle = (2\pi)^{-3}\int k_{\mathrm{B}}T/\{K(q^2+\xi^{-2})\}\mathrm{d}\boldsymbol{q}$$

式中为简单起见, 我们作单一弹性常数近似. 对 $\boldsymbol{q}$ 的积分上限必须要在 $q_{\max}\sim 1/a$ 处截止 (由连续体理论的有效性所限), 积分后得出

$$\langle n_x^2\rangle = k_{\mathrm{B}}T/2\pi^2K(q_{\max}-\pi/2\xi) = \langle n_y^2\rangle$$

由此式我们得到 $\langle n_z^2\rangle = 1-\langle n_x^2\rangle-\langle n_y^2\rangle$ 并且有效介电各向异性表示为

$$\langle\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp}\rangle = \epsilon_{\mathrm{a}0}\langle n_z^2\rangle$$

式中 $\epsilon_{\mathrm{a}0}$ 是分子取向一致时的介电各向异性. 这个结果中所包含的一项与 H 无关, 一项是 $|H|$ 的线性项, 我们主要对后一项感兴趣. 因此上式为

$$\langle\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp}\rangle = \epsilon_{\mathrm{a}}(T)+\epsilon_{\mathrm{a}0}k_{\mathrm{B}}T/2\pi K\xi = \epsilon_{\mathrm{a}}(T)+\epsilon_{\mathrm{a}0}k_{\mathrm{B}}T\chi_{\mathrm{a}}^{1/2}/2\pi K^{3/2}|H|$$

取 $\epsilon_{\mathrm{a}0}\approx 1, T=400\mathrm{K}, \chi_{\mathrm{a}}=10^{-7}, K=10^{-6}$ 和 $H=10^5\mathrm{Oe}$, 修正项为 4×10^{-4} 的量级, 对应于折射率各向异性的变化为 10^{-4} 的量级. 对磁系统中的类似问题, J. Alcantara 独立地预言了 $|H|$ 反常的指数关系.† 然而, 必须强调, 上面的解只是近似的, 但是在任何情形下观察到这个效应都是有意义的, 利用脉冲磁场可能会使之实现.

问题: 讨论飘浮在流体表面的向列相薄膜 (二维向列相) 的相关性和光散射.
解: 假定向列相薄膜的厚度就是分子的厚度. 某些长分子飘浮在液体表面有可能形成这样的薄膜. 如果温度不太高, 而且表面密度又适宜, 我们可以假定在局域任何一点 $\boldsymbol{\rho}(x,y)$, 向列相分子在薄膜平面上沿某一方向 $\boldsymbol{n}(x,y)$ 排列. 然而, 正如我们将看到的, 不存在长程序.

我们首先从畸变自由能出发: 这里有两类畸变 (展曲和弯曲). 为简单起见, 我们作单一弹性常数近似, 于是写出

[149]

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 = \frac{1}{2}K\left\{\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2\right\}$$

式中 F_{d} 是每 cm^2 薄膜面积的能量, K 具有能量的量纲 ($\mathrm{ML^2T^{-2}}$), θ 是 $\boldsymbol{n}$ 和薄膜平面上一个固定方向 (x) 的夹角. 应用与 (3.76) 式类似的能量均分原理, 我们得到波矢为 $\boldsymbol{q}(q_xq_y,0)$ 的二维 Fourier 分量,

$$\langle|\theta_{\mathrm{q}}|^2\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{Kq^2}$$

† 即将发表

并且, 进行逆变换, 得出:

$$\sigma^2(\rho_{12}) = \langle\{(\boldsymbol{\rho}_1) - \theta(\boldsymbol{\rho}_2)\}^2\rangle = \iint (2\pi)^{-2} 2\{1 - \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12})\langle|\theta_0|^2\rangle\}\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y$$
$$= (k_\mathrm{B}T/\pi K)\ln(\rho_{12}a)$$

式中 $\rho_{12} = |\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1|$, a 是截止距离, 约为分子长度的量级. 这个公式表明, 当两个观察点之间的距离 $\boldsymbol{\rho}_{12}$ 增大时, 方均偏差 $\sigma^2(\rho_{12})$ 将发散; 不存在长程有序. $\delta = \theta(\boldsymbol{\rho}_2) - (\theta\boldsymbol{\rho}_1)$ 的分布律是 Gaussian 型的

$$p(\delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\delta^2/2\delta^2}$$

正如我们将看到的, 对光散射实验有直接意义的相关函数为

$$\langle\cos\{2\theta(\boldsymbol{\rho}_1) - 2\theta(\boldsymbol{\rho}_2)\}\rangle = \int \cos(2\delta)p(\delta) = \exp(-2\sigma^2) = (a/\rho_{12})^x$$

式中 $x(T) = 2k_\mathrm{B}T/\pi K$ 是一个与温度相关的量, 在局域向列相序存在的温度范围内, 它的数量级大约为 1.

现在我们将上述结果用来讨论因取向涨落而引起的光散射. 我们将 $\boldsymbol{q}$ 称为散射波矢在薄膜平面上的投影, 在点 $\boldsymbol{\rho}$ 处的无量纲散射振幅可以定义为

$$\alpha = \{2(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{n})(\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{n}) - (\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{f})\}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}$$

这里 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 分别是入射光和出射光的偏振矢量. 为简单起见, 假定这两束光基本上与薄膜垂直, 所以 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 均处于薄膜平面内. 如果 θ_i 和 θ_f 分别是 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 与 x 轴的夹角, 那么 α 可以表示为

$$\alpha = \cos(2\theta - \theta_i - \theta_f)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} = \cos 2(\theta - \overline{\theta})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}$$
$$2\overline{\theta} = \theta_i + \theta_f.$$

于是散射强度将与下式成正比

$$I(\boldsymbol{q}) = \int\langle\cos 2(\theta_1 - \overline{\theta})\cos 2(\theta_2 - \overline{\theta})\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{\rho}_{12}$$
$$= \frac{1}{2}\int\langle\cos 2(\theta_1 - \theta_2)\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12}}\mathrm{d}\boldsymbol{\rho}_{12}$$
$$= \text{常数}\ (a^x/q^{2-x})$$

既然 $x > 0$, 所以 $I(\boldsymbol{q})$ 在小 q 值处的发散要比三维向列相弱一些. [150]

这个结果必须要与液体表面的毛细张力波引起的散射相比较. 后一过程的无量纲散射振幅为

$$\alpha_\mathrm{c} = \{\zeta(\boldsymbol{\rho})/b\}(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{f})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{\rho}}$$

式中 ζ 是界面处的垂直位移, b 是分子长度. 相应的散射强度为

$$I_\mathrm{c}(\boldsymbol{q}) = \langle|\zeta(\boldsymbol{q})|^2\rangle(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{f})^2/b^2 = (k_\mathrm{B}T/Ab^2q^2)(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{f})^2$$

式中 A 是表面张力.

因此, 两个散射强度之比为

$$I/I_{\mathrm{c}} = Ab^2/k_{\mathrm{B}}T(qa)^x(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{f})^{-2}$$

这里 $Ab^2k_{\mathrm{B}}T$ 的数量级常常为 1, 但是 $qa \ll 1$, 所以取向涨落所引起的光散射只有当: (1) $x(T)$ 不太大; (2) 偏振矢量 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 互相垂直时, 才起主要作用.

3.5 向列相的流体静力学

3.5.1 自由能与分子场

在第 3.1.5 节和第 3.2.2 节中我们讨论了简单扭曲情况下通过向列相传递力矩的问题. 正像 Ericksen[44] 首先做的那样, 对于更一般的情况, 定义应力和力矩有时是有用的. 为简单起见, 这里我们只讨论在均匀磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下不可压缩向列相传递力矩的问题 (我们假定没有电场, 也没有挠曲电效应). 于是, 自由能密度包括三项贡献

$$F = F_{\mathrm{d}} + F_{\mathrm{m}} + F_{\mathrm{g}} \tag{3.88}$$

F_{d} 是畸变能 (3.15), F_{m} 是磁能 (在 (3.47) 式定义), 以及 $F_{\mathrm{g}} = \rho\phi, \phi$ 是重力势, ρ 是密度.

在 (3.21) 式和 (3.49) 式中曾引入了一个基本概念——分子场 $\boldsymbol{h}(\boldsymbol{r})$

$$h_\alpha = \partial_\gamma \pi_{\gamma\alpha} - \frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\alpha} + \gamma_\alpha(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})H_\alpha \tag{3.89}$$

这里我们利用记号

$$\pi_{\gamma\alpha} = \frac{\delta F_{\mathrm{d}}}{\delta(\partial_\gamma n_\alpha)} = \frac{\delta F_{\mathrm{d}}}{\delta g_{\gamma\alpha}} \tag{3.90}$$

在第 3.1 节中已经解释过了, 指向矢的平衡条件是: 在所有的点, 分子场 $\boldsymbol{h}$ 都必须与 $\boldsymbol{n}$ 平行, 即

$$h_\alpha = \lambda(\boldsymbol{r})n_\alpha \tag{3.91}$$

[151]

3.5.2 应力和作用力

考虑由于 $\boldsymbol{n}$ 小旋转而引起总自由能的变化 δf_{tot}, 从而得到 (3.91) 式. 现在我们研究另一种变化情况的 δf_{tot}, 即分子的重心在空间位移, 但是每一个分子保持取向不变. 这种情况产生非零的 δf_{tot}, 为了看清这一点, 我们可以再次从通常简单的情形出发: 一块厚度为 L, 面积为 S 的向列相薄层夹在两块具有切向边界条件的平行玻璃片之间, 两块玻璃片上择

优轴之间的夹角为 α, 于是该薄层受到一个扭曲 $\theta(0)-\theta(L)=\alpha$, 畸变能为

$$f_{\mathrm{d}}=\frac{1}{2}K_{22}(\alpha/L)^2LS=\frac{1}{2}K_{22}\alpha^2S/L \tag{3.92}$$

如果将厚度增大 δL (同时保持相同的体积: $SL=$ 常数), 我们得到非零的 δf_{d}

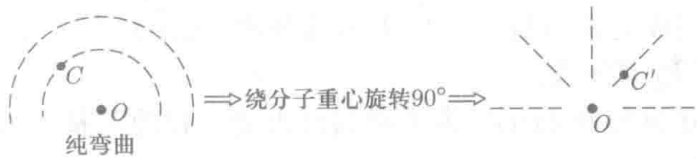
$$\frac{\delta f_{\mathrm{d}}}{f_{\mathrm{d}}}=\delta S/S-\delta L/L=-2\delta L/L \tag{3.93}$$

这表明, 厚度增加后, f_{d} 减小了. 移动分子的位置而不改变它们的指向矢也可以得到上述形变. 如果 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 是位于 $\boldsymbol{r}$ 处的分子最初的位移, 那么我们可以选取

$$\begin{aligned}&u_y=y(\delta L/L) && \text{(沿着液晶层的法线)}\\ &\left.\begin{aligned}u_x&=-x(\delta L/L)\\ u_z&=0\end{aligned}\right\} && \text{(在液晶层的平面内)}\end{aligned}$$

并且由 (3.93) 式得到的 δf_{d} 不为零.

如果分子保持最初的取向不变, 即使一个对应分子纯旋转的位移 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 也会改变 f_{d}, 这一点已经在图 3.2 中强调过了. 另一个例子如下图所示:



我们从纯弯曲状态出发, 将所有分子绕其重心旋转 90°, 则达到一个纯展曲状态: 因此, 如果展曲和弯曲弹性常数不同时, 那么 f_{d} 就会变化.

我们现在就来详细计算 δf_{d}; 我们从位于 $\boldsymbol{r}$ 处, 指向矢为 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的分子出发, 然后将它从 $\boldsymbol{r}$ 移到 $\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$, 保持指向矢不变: 指向矢在空间中的最后分布由新函数 $\boldsymbol{n}'(\boldsymbol{r}')$ 给出, 并且 [152]

$$\boldsymbol{n}'(\boldsymbol{r}')=\boldsymbol{n}'(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u})=\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}) \tag{3.94}$$

新的畸变状态包括导数

$$\frac{\partial n'_\gamma}{\partial r'_\beta}=\frac{\partial n_\gamma}{\partial r_\alpha}\frac{\partial r_\alpha}{\partial r'_\beta} \tag{3.95}$$

既然 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{u}$, 所以

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial r'_\beta}=\delta_{\alpha\beta}-\frac{\partial u_\alpha}{\partial r'_\beta}\simeq\delta_{\alpha\beta}-\partial_\beta u_\alpha$$

$$\frac{\partial n'_\gamma}{\partial r'_\beta} - \frac{\partial n_\gamma}{\partial r_\beta} = -(\partial_\alpha n_\gamma)(\partial_\beta u_\alpha) \tag{3.96}$$

这里我们仅保留 $\boldsymbol{u}$ 的一次项, 并且照例写成 $\partial/\partial r_\beta \equiv \partial_\beta$.

现在考虑一个具有正矢量 $\boldsymbol{r}$ 点周围的向列相体积元 $(\mathrm{d}^3\boldsymbol{r})$, 然后 $\boldsymbol{r}$ 变成了 $\boldsymbol{r}'$ (因为假定不可压缩, 所以 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' = \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$). 根据 (3.90) 和 (3.96) 式, 该体积元的畸变能改变了

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\pi_{\beta\gamma}(-\partial_\alpha n_\gamma)(\partial_\beta u_\alpha) \tag{3.97}$$

因此, 将上式对于初始样品体积进行积分, 我们就可以写出畸变能的总变化

$$\delta F_\mathrm{d} = \int \sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha}\partial_\beta u_\alpha \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{3.98}$$

这里我们引入了一个二阶张量 σ^d ("畸变应力张量"), 它由下式定义

$$\sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha} = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha n_\gamma \tag{3.99}$$

注意, 一般说来, $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 不是对称张量 $(\sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha} \neq \sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha})$. (3.98) 式表明, 对应于分子重心纯旋转的位移 $\boldsymbol{u}$ (同时固定 $\boldsymbol{n}$) 通常也会改变能量, 正如在 (3.94) 式前所作的解释, $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 的不对称描述了这种效应. 只有当三个弹性常数相等时, $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 才变成对称张量: 于是, 很容易证明, 无论是在 $\boldsymbol{u}$ 空间还是在 $\boldsymbol{n}$ 空间的旋转, F_d 都不变.

我们现在再回到 (3.98). 为了得到自由能变化的完整表达式, 我们必须作如下改变.

[153] 1. 既然我们只限于讨论不可压缩的机制, 于是

$$\operatorname{div}\boldsymbol{u} = 0$$

我们不可以用总自由能 f_tot, 而是用一个稍微不同的量

$$f = f_\mathrm{tot} - \int p(\boldsymbol{r})\operatorname{div}\boldsymbol{u}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

式中 $p(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的未知函数, 我们称它为压力. 这里 p 起着 Lagrange 不定乘子的作用: f 对于任意位移 $\boldsymbol{u}$ 取极小值与 f_tot 对于密度保持不变的位移 $\boldsymbol{u}$ 取极小值是一致的, 后面从平衡条件将会发现 $p(\boldsymbol{r})$ 的函数形式 (见 (3.107) 式). 引入压力后, 应力的形式也要修改. 我们设

$$\delta f = \int \sigma^\mathrm{e}_{\beta\alpha}\partial_\beta u_\alpha \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

其中

$$\sigma^{\mathrm{e}}_{\beta\alpha} = \sigma^{\mathrm{d}}_{\beta\alpha} - p\delta_{\alpha\beta}. \tag{3.100}$$

我们称 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 为 "Ericksen 应力". 注意, 正像 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{d}}$ 一样, $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 一般也不是对称张量.

2. 我们必须包括 F_{m} 和 F_{g} 的效应. 为简单起见, 我们现在假定磁场 $\boldsymbol{H}$ 在空间是恒定的, 迄今为止基本上在所有进行的实验中, 这个假定是正确的. 因此, 作用在分子上的唯一外力是重力: 重力在 (3.98) 式的积分中增加了一项 $+u_\alpha\partial_\alpha F_g$.

3. 现在我们必须允许每一点 $\boldsymbol{n}$ 发生一个小变化, 即 $\boldsymbol{n} \to \boldsymbol{n} + \delta\boldsymbol{n}$, 如同在定义分子场的方程中那样, 这就使 (3.98) 式的积分中又增加了 (3.20) 式中所列出的几项. 通过分部积分将这些项进行变换, 正像在 (3.20) 式后所做的那样, 但是现在我们要注意保留表面项, 它们的具体形式为

$$\int \pi_{\beta\gamma}\delta n_\gamma \mathrm{d}S_\beta$$

式中 $\mathrm{d}S_\beta$ 是边界上的矢量表面元.

将所有的贡献加起来, 我们就得到 f 的总变化

$$\delta f = \int \{\sigma^{\mathrm{e}}_{\beta\alpha}\partial_\beta u_\alpha + u_\alpha\partial_\alpha F_{\mathrm{g}} - h_\gamma\delta n_\gamma\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \pi_{\beta\gamma}\delta n_\gamma \mathrm{d}S_\beta \tag{3.101}$$

我们现在将第一项进行分部积分, 于是得到

$$\delta f = \int \{-u_\alpha\phi_\alpha - h_\gamma\delta n_\gamma\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \{\sigma^{\mathrm{e}}_{\beta\alpha}u_\alpha + \pi_{\beta\gamma}\delta n_\gamma\}\mathrm{d}S_\beta \tag{3.102}$$

根据 (3.102) 式, 矢量 ϕ [154]

$$\phi_\alpha = \partial_\beta\sigma^{\mathrm{e}}_{\beta\alpha} - \partial_\alpha F_{\mathrm{g}} \tag{3.103}$$

为作用在样品中单位体积上的力.

流体静力学平衡条件是 $\phi = 0$. 我们现在证明, 当 (3.91) 式成立时, 只要适当选择压力分布, 这个平衡条件便自动满足. 将 Ericksen 应力的定义 (3.100) 式和 (3.99) 式代入 (3.103) 式, 我们得到

$$\phi_\alpha = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma - \partial_\alpha n_\gamma(\partial_\beta\pi_{\beta\gamma}) - \partial_\alpha(p + F_{\mathrm{g}}) \tag{3.104}$$

上式第二项中 $\partial_\beta\pi_{\beta\gamma}$ 可能与分子场 h_γ 有关, 见 (3.89) 式, 这给出了

$$\phi_\alpha = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma - \partial_\alpha n_\gamma\frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\gamma} - \partial_\alpha(p+F_{\mathrm{g}}) + \partial_\alpha n_\gamma\chi_{\mathrm{a}}H_\gamma n_\delta H_\delta - h_\gamma\partial_\alpha n_\gamma \tag{3.105}$$

记得 $\pi_{\beta\gamma}$ 是 F_{d} 的偏导数 ((3.90) 式), 我们认识到 (3.105) 式中前二项可以合并为 $-\partial_\alpha F_{\mathrm{d}}$, 第四项为 $-\partial_\alpha F_{\mathrm{m}}$, 当 (3.91) 式成立时, 最后一项也可以化简为

$$-\lambda n_\gamma \partial_\alpha n_\gamma = -\frac{1}{2}\lambda \partial_\alpha (\boldsymbol{n}^2) = 0$$

于是, ϕ_α 化简为

$$\phi_\alpha = -\partial_\alpha (F_{\mathrm{d}} + F_{\mathrm{m}} + F_{\mathrm{g}} + p) \tag{3.106}$$

因此, 静力学平衡条件 ($\phi_\alpha = 0$) 要求 p 作如下选择

$$p(\boldsymbol{r}) = -(F_{\mathrm{d}} + F_{\mathrm{m}} + F_{\mathrm{g}}) + \text{常数}. \tag{3.107}$$

再回到 (3.102) 式, 现在我们看到有两个表面项, 如果样品的器壁位移了 u_α, 但是壁上的指向矢不变 ($\delta \boldsymbol{n} = 0$), 那么第一项就代表器壁对样品所做的功; 第二项代表器壁所做的另一类型的功, 即器壁的运动改变了表面处的 $\boldsymbol{n}$ 所作的功, 在第 3.1.5 节中我们讨论过这个效应的一个例子, 在那里我们采用夹在两块经过定向摩擦的玻璃板中的扭曲向列相薄层.

应力的其他定义 应力张量的 Ericksen 定义是根据使每个分子保持取向不变, 而分子重心发生位移所作的功来给出的. 然而, 这套定义应力的操作并不是唯一的, 不同的操作会导致不同的应力张量. 为了说明这一点, 我们现在来介绍另一种应力张量 $\sigma^{\mathrm{M}}_{\alpha\beta}$, 实际上它与 Harvard 大学小组所使用的张量有关 [45]. σ^{M} 的定义操作如下:

[155] 1. 分子重心位移 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$, 同时其指向矢也旋转了一个角度, 这个角度与分子重心局域旋转的角度相同, 相应的旋转矢量为 $\frac{1}{2}\mathrm{curl}\,\boldsymbol{u}$, 以及相应的 $\boldsymbol{n}$ 的变化, 我们将称之为 $\delta^{(1)}\boldsymbol{n}$, 由下式给出

$$\delta^{(1)}\boldsymbol{n} = \frac{1}{2}(\mathrm{curl}\,\boldsymbol{u}) \times \boldsymbol{n}$$

或者, 用其分量来表示, 则为

$$\delta^{(1)} n_\alpha = \frac{1}{2}(n_\beta \partial_\beta u_\alpha - n_\beta \partial_\alpha u_\beta)$$

由第一个操作所得到的总自由能的变化定义为

$$\delta f^{(1)} = \int \sigma^{\mathrm{M}}_{\beta\alpha} \partial_\beta u_\alpha \mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \pi_{\beta\gamma} \delta^{(1)} n_\gamma \mathrm{d}S_\beta$$

将它与前面的公式相比较, 读者可以验证

$$\sigma^{\mathrm{M}}_{\alpha\beta} = \sigma^{\mathrm{e}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(h_\beta n_\alpha - h_\alpha n_\beta)$$

2. 第二步操作意味着每一点的指向矢的任意旋转, 产生一个变化 $\delta \boldsymbol{n}^{(2)}(\boldsymbol{r})$. 因此, $\boldsymbol{n}$ 的总变化分成两部分

$$\delta \boldsymbol{n} = \delta^{(1)}\boldsymbol{n} + \delta^{(2)}\boldsymbol{n}$$

与第二步操作相关的自由能变化为

$$\delta f^{(2)} = \int (-\boldsymbol{h}\cdot\delta^2\boldsymbol{n})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \int \pi_{\beta\gamma}\delta^{(2)}n_\gamma \mathrm{d}S^\beta$$

这一套新定义初看起来可能似乎更加复杂, 实际上, 将 $\delta\boldsymbol{n}$ 分成 $\delta\boldsymbol{n}^{(1)}+\delta\boldsymbol{n}^{(2)}$ 在进行动力学研究时是有明显的物理意义: $\delta\boldsymbol{n}^{(1)}$ 对应于非耗散运动, 而 $\delta\boldsymbol{n}^{(2)}$ 总是与某种摩擦有关.

3.5.3 力矩的平衡

作用在样品上的外部因素是磁场 $\boldsymbol{H}$ 和重力 $\rho\boldsymbol{g} = -\nabla F_\mathrm{g}$, 结果产生的力矩为

$$\int \{(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}) + \boldsymbol{r}\times\rho\boldsymbol{g}\}\mathrm{d}_3 r$$

在平衡时, 这些力矩必然与器壁的作用相抵消: 即上述体积分一定可以转化为面积分, 现在我们就来进行推导.

我们的出发点是形变能 F_d 满足旋转一致性. 正如在第一节所指出的, 当且仅当将分子的重心和指向矢旋转同样角度 ω 时, F_d 才不变. 这意味着如果同时有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) &= \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{r} \\ \delta\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r}) &= \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{n} \end{aligned} \tag{3.108}$$

[156]

形变能 F_d 必然是不变的.

我们用张量记号写出 (3.108) 式

$$\begin{aligned} \partial_\beta u_\alpha &= \epsilon_{\alpha\mu\beta}\omega_\mu \\ \delta n_\gamma &= \epsilon_{\gamma\mu\rho}n_\rho\omega_\mu \end{aligned} \tag{3.108a}$$

式中 $\epsilon_{\alpha\mu\beta}$ 是置换符号 ($\epsilon_{xyz} = -\epsilon_{yxz} = 1, \epsilon_{xx\beta} = 0$, 等). 现在我们将 (3.108a) 式代入 (3.101) 式, 得到

$$\delta f_\mathrm{d} = \omega_\mu \int \left\{ \sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha}\epsilon_{\alpha\mu\beta} + \frac{\partial F_\mathrm{d}}{\partial n_\gamma}\epsilon_{\gamma\mu\rho}n_\rho + \pi_{\beta\gamma}\epsilon_{\gamma\mu\rho}\partial_\beta n_\rho \right\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{3.109}$$

对于每一个 μ 值 (x, y 或 z), ω_μ 的系数都必须为零, 这给出了旋转一致性, 而这被所有的标量函数 F_d ($\mathrm{div}\,\boldsymbol{n}, \boldsymbol{n}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{n}$ 和 $(\boldsymbol{n}\times\mathrm{curl}\,\boldsymbol{n})^2$) 所满足. 将 (3.89) 式代入 (3.109) 式中的第二项, 我们得到

$$\int \epsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \epsilon_{\gamma\mu\rho}\{-h_\gamma n_\rho + n_\rho\partial_\beta\pi_{\beta\gamma} + \chi_\mathrm{a}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})H_\gamma n_\rho + \pi_{\beta\gamma}\partial_\beta n_\rho\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{3.110}$$

当平衡时, $\epsilon_{\gamma\mu\rho}n_\rho h_\gamma = (\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{h})_\mu$ 为零. 既然 $\boldsymbol{M} = \chi_\perp\boldsymbol{H} + \chi_\mathrm{a}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})\boldsymbol{n}$, 所以包含 χ_a 的项化简为 $(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})_\mu$. 括号内的其他项合并成一个全微分, 这就得出

$$\int \{\epsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^\mathrm{d}_{\beta\alpha} + (\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})_\mu\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \epsilon_{\gamma\mu\rho}\pi_{\beta\gamma}n_\rho\mathrm{d}S_\beta = 0 \tag{3.111}$$

如果张量 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 是对称的, 那么 (3.111) 式的第一项为零, 但是正如从 (3.99) 和 (3.15) 式所看到的, 在一般情况下 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 不是对称张量 †. 我们能够利用平衡时体内作用力 ϕ_α 为零来变换 (3.111) 式的第一项

$$\begin{aligned} 0 &= \int \epsilon_{\alpha\mu\rho}\phi_\alpha r_\rho\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\ &= \int \epsilon_{\alpha\mu\rho}(\partial_\beta\sigma^\mathrm{e}_{\beta\alpha})r_\rho + G_\mu\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{3.112}$$

其中

$$G_\mu = \int \epsilon_{\alpha\mu\rho}(-\partial_\alpha F_g)r_\rho\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{3.113}$$

[157] 是重力矩 ‡. 将 (3.112) 式的第一项分部积分后, 我们得出

$$\int \epsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^\mathrm{e}_{\beta\alpha}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \epsilon_{\alpha\mu\rho}\sigma^\mathrm{e}_{\beta\alpha}r_\rho\mathrm{d}S_\beta + G_\mu \tag{3.114}$$

在 (3.114) 式左边既然 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{e}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 仅相差一个对称张量 ($p\delta_{\alpha\beta}$), 所以我们能用 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 代替 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{e}$. 将 (3.114) 代入 (3.111) 式中, 我们最后得到

$$\int \epsilon_{\alpha\mu\rho}\{r_\rho\sigma^\mathrm{e}_{\beta\alpha} + n_\rho\pi^\mathrm{e}_{\beta\alpha}\}\mathrm{d}S_\beta + \int \{(M\times H)_\mu + G_\mu\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{3.115}$$

(3.115) 式表明, 当向列相液晶处于平衡时, 体力矩 $(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})$ 和 $\boldsymbol{G}$ 被表面力矩所抵消. 对于这些表面力矩来说, 存在两个贡献: 一个来自 Ericksen 应力 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{e}$, 一个来自张量 $\boldsymbol{\pi}$. 我们现在考虑一些特殊的例子, 来设法对这些力矩进行不太抽象的讨论.

† 在单一弹性常数近似时, $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{d}$ 变成对称张量, 因为无论对于 $\boldsymbol{n}$ 的旋转还是 $\boldsymbol{r}$ 的旋转, F_d 都不变.

‡ 将坐标原点选在样品的重心上, 我们就能去掉 G_μ.

问题 (1): 悬浮物体. 我们考虑在向列相中悬浮着一个有任意形状的小物体. 实际上这个物体可以是一个大的溶质分子, 或者是一个胶体粒子. 若是磁性颗粒的情形则特别有意义 [22]. 我们想要知道这样一个物体在向列相中所引起的长程畸变.
解: 我们将坐标系原点选在颗粒的重心上, 让 z 轴平行于未受扰动的向列相指向矢 $\boldsymbol{n}_0$. 离颗粒很远时 ($r \to \infty$), 指向矢稍微偏离 $\boldsymbol{n}_0$

$$\boldsymbol{n}(r) = \boldsymbol{n}_0 + \delta\boldsymbol{n}$$
$$\delta\boldsymbol{n} = (n_x, n_y, 0)$$

作单一弹性常数近似, 自由能密度 (3.17) 式变成

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K\{(\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2\}$$

并且局域平衡方程是

$$\nabla^2 n_x = \nabla^2 n_y = 0$$

为方便起见, 引入一个旋转矢量 $\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{r})$, 使得 $\delta\boldsymbol{n} = \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{n}_0$, 于是 $\nabla^2\omega_x = \nabla^2\omega_y = 0$. 既然 ω_z 是任意的, 所以我们也可以令 $\nabla^2\omega_z = 0$. 当 $\boldsymbol{r}$ 很大时, $\boldsymbol{\omega}$ 为零, 则 $\boldsymbol{\omega}$ 的普遍形式可以写为

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\alpha} r^{-1} + \boldsymbol{\beta} \cdot \nabla(r^{-1}) + \cdots$$

式中 $\boldsymbol{\alpha}$ 是矢量, $\boldsymbol{\beta}$ 是并矢; $\boldsymbol{\alpha}$ 和 $\boldsymbol{\beta}$ 都与 $\boldsymbol{r}$ 无关; 然而, 它们取决于颗粒的取向. 现在我们证明 $\boldsymbol{\alpha}$ 直接与颗粒作用在向列相上的力矩 $\boldsymbol{\Gamma}_t$ 有关. 既然向列相传递力矩, 所以我们可以在围绕颗粒的一个大曲面 Σ 上对 (3.115) 式求积分来计算 $\boldsymbol{\Gamma}_t$, 并且在足够远处利用 $\delta\boldsymbol{n}$ 或 $\boldsymbol{\omega}$ 的渐近式. 如果精确到 $\delta\boldsymbol{n}$ 的一次项, 那么贡献只来自于 $\boldsymbol{\alpha}$ 项, 只保留 $\boldsymbol{\pi}$ 的贡献. 于是得到 [158]

$$\boldsymbol{\Gamma}_t = K\alpha \int_{(\Sigma)} \mathrm{d}\Sigma \cdot \nabla(r^{-1}) = 4\pi K\alpha$$

如果颗粒受到其他外力的作用 (重力、磁场等 †), 一般说来, 它将会受到这些力所施力矩 $\boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{ext}}$ 的作用, 它也受到向列相一个力矩 $-\boldsymbol{\Gamma}_t$ 的作用. 平衡时, 这两个力矩之和必须为零

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{ext}}/4\pi K$$

这样, 当 $\boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{ext}} \neq 0$ 时, 向列相中存在着长程畸变, 这个畸变只随 $1/r$ 关系而减小.

问题 (2): "魔术螺旋". 将向列相液体封闭在两个同心圆柱之间, 并具有下列边界条件: 在内圆柱上分子垂直于柱壁, 在外圆柱面上分子与柱壁相切. 于是一种可能的平衡构象就是如图 3.23 所示的螺旋. 显然, 当向列相达到平衡以后, 每个圆柱都不受

† 如果磁场 H 作用于颗粒上, 假定 H 很小, 或者 $\xi(H)$ 比我们感兴趣的距离 r 大: 在这种限制下向列相内部的畸变将不受到 H 的直接作用的影响.

到力矩的作用 (每个圆柱都能够旋转而不改变贮存在向列相中的能量). 另一方面, 分子的构象是弯曲的并且分子确实受到一些力矩的作用; 例如, 如果我们使内表面的边界条件稍微松弛一点, 那么分子将会立刻旋转以降低弯曲程度. 问题就是通过 Ericksen 方程来使上述两个方面一致起来. (这个问题是 R. Meyer 提出来的, 后来由 O. Parodi 解决了)

[159] 解: 我们引入柱坐标, r 和 θ, 并且设 ψ 为局域光轴和径向方向之间的夹角. 对于螺旋, ψ 只是 r 的函数. 作单一弹性常数近似, 沿 z 轴单位长度的自由能可以表示为

$$\int_{r_0}^{r_1} 2\pi r \mathrm{d}r \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right)^2$$

对 $\psi(r)$ 所有的变分求极小值, 得到方程

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) = 0$$

解为 (正确地适合边界条件)

$$\psi = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\ln(r/r_0)}{\ln(r_1/r_0)}$$

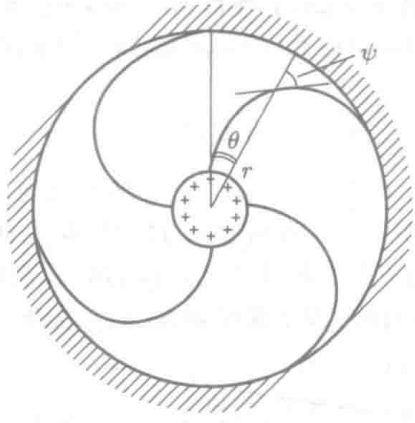


图 3.23 "魔术螺旋": 向列相夹在具有不同边界条件的同心圆柱内.

我们首先考虑 $\boldsymbol{\pi}$ 对作用在内圆柱表面元 $\mathrm{d}S$ 上的力矩的贡献, 由 (3.90) 式中 $\pi_{\beta\gamma}$ 的定义, 我们发现

$$\pi_{\beta\gamma}\mathrm{d}S_\beta = K\mathrm{d}S\frac{\partial n_\gamma}{\partial r}$$

根据 (3.115) 式, 相应的力矩因此为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}c_z(\boldsymbol{\pi}) &= K\mathrm{d}S\left(n_x\frac{\partial n_y}{\partial r} - n_y\frac{\partial n_x}{\partial r}\right)\\ &= K\mathrm{d}S\frac{\partial \phi}{\partial r}\end{aligned}$$

式中 $\phi = \theta + \psi$, 是指向矢和 x 轴之间的夹角. 力矩 $C(\boldsymbol{\pi})$ 完全是有限的; 沿 z 轴单位长度的力矩为

$$C(\boldsymbol{\pi}) = K2\pi r_0\left(\frac{\partial \phi}{\partial r}\right)_{r_0} = \pi^2 K/\ln(r_1/r_0)$$

然而, 我们也必须考虑公式 (3.115) 中 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 的贡献. 我们首先注意到标量压力 p ((3.107) 式) 具有柱状对称性, 因此对力矩没有贡献: 在应力中唯一有意义的一项是 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{d}}$. 利用 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{d}}$ 的 (3.99) 式, 我们发现

$$\sigma_{ij}^{\mathrm{d}} = -K\frac{\partial\phi}{\partial x_i}\frac{\partial\phi}{\partial x_j}$$

$(i,j)=(x,y)$.

作用在面积元 $\mathrm{d}S$ 上相应的力 $\mathrm{d}\boldsymbol{f}$ 为

$$\mathrm{d}f_i = \sigma_{ij}^{\mathrm{d}}\mathrm{d}S_j$$

或者更明确地写成

$$\mathrm{d}\boldsymbol{f} = -K\mathrm{d}S\frac{\partial\phi}{\partial r}\nabla\phi$$

矢量 $\nabla\phi = \nabla\psi + \nabla\theta$ 有一个径向分量 $\nabla\psi$ 对力矩没有贡献; 然而切向分量 $\nabla\theta$ 对力矩却有贡献, 并且给出 [160]

$$\mathrm{d}C_z(\boldsymbol{\sigma}) = -K\mathrm{d}S\frac{\partial\phi}{\partial r}\cdot\frac{1}{r}\cdot r = -K\mathrm{d}S\frac{\mathrm{d}\phi}{\partial r}$$

因此, 这两个力矩完全互相抵消, 即

$$\mathrm{d}C_z(\boldsymbol{\sigma}) + \mathrm{d}C_z(\pi) = 0$$

这个结果是令人满意的, 如果两个力矩不能抵消, 那么圆柱中的向列相液晶将永恒地运动!

问题 (3): 当向列相和一个各向同性相的界面上的易取向轴为连续简并时 (即, "倾斜" 锚定, 或 "切向" 锚定), 什么是施加在指向矢的 Frank 方程上的条件?

解: 当 (在界面上的) 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 相对界面法线 (z 轴) 发生微小旋转时, 体内自由能必须保持不变, 这是因为在这样的旋转中表面能不会变化. 于是从 (3.115) 式得到的条件为

$$\epsilon_{\alpha z\rho}n_\rho\pi_{z\alpha} = 0$$

或者, 更明确一点, 就是

$$n_x\pi_{zy} - n_y\pi_{zx} = 0$$

参考文献

1. Oseen, C. W. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
2. Zocher, H. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933).
3. Frank, F. C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
4. Ericksen, J. L. *Arch. ration. Mech. Analysis* **23**, 266 (1966).
5. See, for example, Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Theory of elasticity*, Section 10. Pergamon, London (1959). This is the section of hexagonal crystals (for the elastic coefficients, the symmetries C_6 and C_∞ are equal).

6. (*a*) Frederiks, V. and Zolina, V. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1933); (*b*) Frederiks, V. and Zvetkoff, V. *Sov. Phys.* **6**, 490 (1934); (*c*) Zwetkoff, V. *Acta Phys. Chem. USSR* **6**, 865 (1937); (*d*) Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A15**, 815 (1960); (*e*) Gruler, H., Scheffer, T., and Meier, G. Z. Naturforsch. **A27**, 966 (1972).

7. (*a*) Gruler, H. Z. *Naturforsch.* **A28** 494 (1973). (*b*) Gruler, H. and Meier, G. *Mol. Cryst.* **23**, 261 (1973).

8. Ericksen, J. L. *Arch. ration. Mech. Analysis* **10**, 189 (1962); see also Oseen, C. W. *Ark. Math. Asho. Phys. K. Svenska, Vetenskapsakademien* **A19**, 1–19 (1925).

9. See Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Electrodynamics of continuous media*, Section 39. Pergamon, London (1960).

10. Ericksen, J. L. *Trans. Soc. Rheol.* **11**, 5 (1967).

11. Mauguin, C. *Phys. Z.* **12**, 1011 (1911); *C.R. Acad. Sci., Paris* **156**, 1246 (1913).

12. Grandjean, F. *Bull. Soc. fr. Minér.* **29**, 164 (1916).

[161] 13. (*a*) This was noticed already by Lehmann, O. *Verh. Naturwiss. Vereins. Karlsruhe* **19**, Sonderdruck 275 (1906), but the precise recipe giving reproducible planar textures was established and utilized only much later by Chatelain, P. *Bull. Soc. fr. Minér.* **66**, 105 (1943). (*b*) Lanning, J. L. *Appl. Phys. Lett.* **21** (4), 15 August (1972).

14. (*a*) Haller, I. and Huggins, H. A. US Patent 3 656 834 (C1. 350/150; G02f) (1972); Haas, W., Adams, J., and Flannery, J. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1326 (1970). (*b*) Creagh, L. T. and Kmetz, A. R. *Mol. Cryst.* **24** (4), 15 August (1972). (*c*) Proust, J. E., Ter-Minassian, L., and Guyon, E. *Solid State Commun.* **11**, 1227 (1972).

15. Guyon, E., Pieranski, P., and Boix, M. *Lett. appl. Engng Sci.* **1**, 19 (1973); Urbach, W., Boix, M., and Guyon, E. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 479 (1974).

16. Bouchiat, M. and Langevin, D. *Phys. Lett.* **A34**, 331 (1971).

17. For a discussion of weak anchoring and magnetic field effects see Rapini, A. and Papoular, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **30** (Suppl. C4), 54 (1969).

18. Berreman, D. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).

19. Berreman, D. *Mol. Cryst.* **23**, 215 (1973); Wolff, U., Grubel, W., and Kruger, A. *Mol. Cryst.* **23**, 187 (1973).

20. Maier, W. and Meier, G. *Z. Naturforsch.* **A16**, 470, 1200 (1961); Gasparoux, H., Regaya, B., and Prost, J. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B272**, 1168 (1971); *J. Phys.* (*Paris*) **32**, 953 (1971); Rose, P. I. *Mol. Cryst.* **26**, 75 (1974).

21. Prost, J. and Gasparoux, H. *C.R. Acad. Sci., Paris* **C273**, 355 (1972).

22. Brochard, F. and DeGennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) **31**, 691 (1970).

23. (*a*) Gruler, H. and Meier, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **16**, 299 (1972). (*b*) Carr, E. F. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **7**, 279 (1969). (*c*) Carr, E. F. In *Ordered fluids and liquid crystals*, p. 76. American Chemical Society (1967).
24. Guyon, E., Pieranski, P., and Brochard, F. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B273**, 487 (1971); *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 681 (1972).
25. Mauguin, C. *Bull. Soc.fr. Minér.* **34**, 71 (1911).
26. Cladis, P. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1629 (1972).
27. Leslie, F. M. *Mol. Cryst.* **12**, 57 (1970).
28. Gerritsma, G., de Jeu, W., and van Zanten, P. *Phys. Lett.* **36A**, 389 (1971).
29. Shtrikman, S. *et al. Phys. Lett.* **37A**, 369 (1971).
30. Van Doorn, D. *Phys. Lett.* **42A**, 537 (1973).
31. See Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Fluid mechanics* Chapter 7. Pergamon, London (1959).
32. For a review, see Helfrich, W. *Mol. Cryst.* **21**, 187 (1973).
33. Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969).
34. Helfrich, W. *Mol. Cryst.* **26**, 1 (1974).
35. Schmidt, D., Schadt, M., and Helfrich, W. Z. *Naturforsch.* **A27**, 277 (1972).
36. Deuling, H. *Mol. Cryst.* **26**, 281 (1974).
37. Orsay Liquid Crystal Group. In *Liquid crystals and ordered fluids* (ed. J. Johnson and R. S. Porter), p. 195 Plenum Press, New York (1970).
38. Chatelain, P. *Acta Cristallogr.* **1**, 315 (1948).
39. De Gennes, P. G. *C.R. Acad. Sci., Paris* **266**, 15 (1968).
40. See, for example, Martin, P. In *The many-body problem* (ed. C. de Witt and R. Balian). Gordon and Breach, New York (1968).
41. Langevin, D. and Bouchiat, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 197 (1975). [162]
42. Moll and Ornstein *Proc. Acad. Sci., Amsterdam* **21**, 259 (1918).
43. Martinand, J. L. and Durand, G. *Solid State Commun.* **10**, 815 (1972).
44. Ericksen, J. L. *Arch. ration. Mech. Analysis* **9**, 371 (1972).
45. Forster, D., Lubensky, T., Martin, P., Swift, J., and Pershan, P. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1016 (1971).

第四章

[163] # 向列相的缺陷和织构

"有某些缺点, 如果好好地利用, 会比德性本身更有光彩".

拉罗什福科

4.1 观　　察

在第 3 章, 我们只考虑了向列相中指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 连续变化的畸变, 但是还有其他一些重要的物理问题, 其中 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 不是在所有点都是 $\boldsymbol{r}$ 的连续函数。下面举两个常见的例子来说明这种情形.

4.1.1 黑色丝状物

在较厚的向列相样品中, 不管是否使用正交偏光, 通常都能观察到一种柔软的黑色丝状物. 如第 1 章所述, 这种丝状结构是 "nematic" 名称的由来 (见图 4.4)。有些丝状物好像自由地飘浮在流体中, 其他的丝状物则其两端附着在器壁上, 有的几乎不动, 似乎完全粘在器壁上.

很早以前, Grandjean 就首先分析了这些丝状物的光学性质, G. Friedel 又作了更深入的研究 [1]. 他们两人都认识到这些丝状物并不是由于杂质或类似的东西所引起的, 而是分子排列的奇异线. 后来, Frank 为这些奇异线起了个名字, 称为 "向错"("disclination") [2].

4.1.2 "纹影结构"

如果玻璃片加在向列相的边界条件是连续简并的 (切向或锥形边界

条件, 在玻璃片的平面上, 没有任何择优轴), 则在界面上常常可以看到一种奇异点 (图 4.1). 当样品置于正交 Nicol 棱镜之间时, 可以看到这些奇异点都由一些黑色条纹所连接, 这些黑色条纹表示该区域的光轴 (在样品

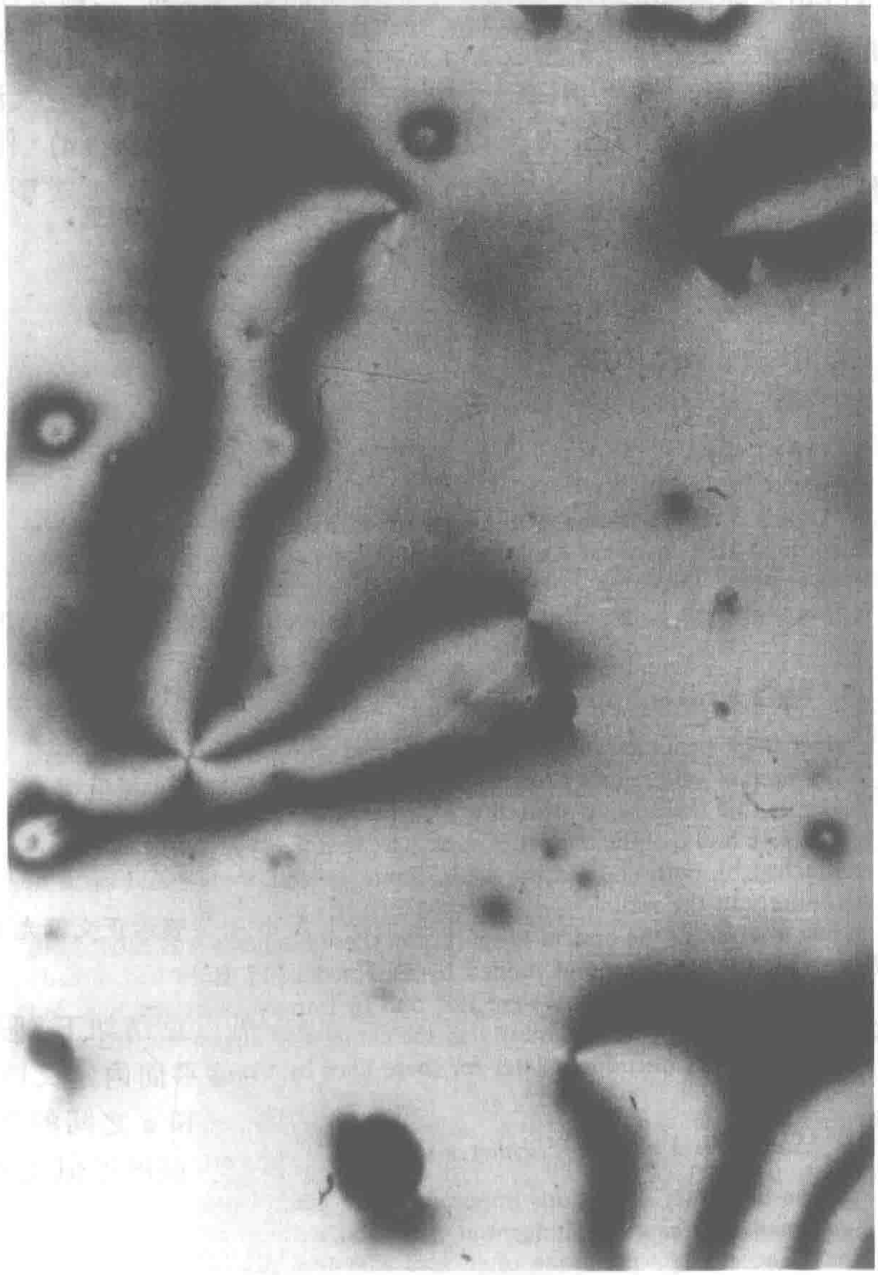


图 4.1　在正交 Nicol 棱镜之间所观察到的向列相纹影织构, 这里玻璃片具有切向边界条件 (承蒙 J. Dreyer 提供). 这张特殊的照片值得注意, 因为它也显示了样品内部连接 "核心" 的向错线 (白线). 注意所有周围有两条黑刷的 "核心" 都有一条向错线, 而周围有四条黑刷的 "核心" 则没有向错线. [164]

平面上的投影) 平行于两个正交 Nicol 棱镜中的任何一个. G. Friedel 把这
[165] 种奇异点称之为 "核心" ("noyaux"). 由这种奇异点组成的一般织构在德文文献中常称为 "Schlieren texture" (纹影织构).

可以用各种不同的方法来探查界面附近的分子排列. 一种方法是使用偏光显微镜, 实验原理如图 4.2 所示. 另外, 在界面上可能产生一些物理化学的变化, 如沉淀 [3] 或者形成气泡 [4], 所出现的微晶 (或者气泡) 展现了一种有取向的织构, 从而显示出局域光轴 (图 4.3 和图 4.4). 利用上述这些观察方法, 人们发现分子的排列有四种基本的 "核心" 类型, 如图 4.2 所示. 我们用指数 m 来区分这四种类型, m 的值取为

$$-1, \quad -\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}, \quad 1.$$

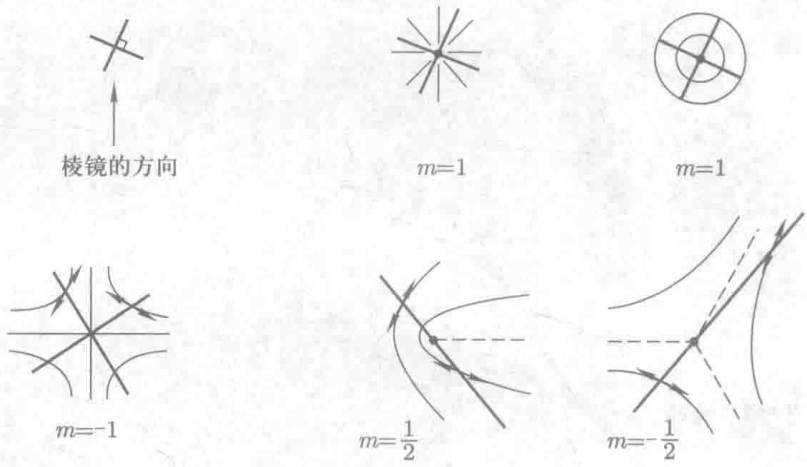


图 4.2 样品表面处 "核心" 周围分子的几何排列情形. 粗黑线表示正交偏光下的消光区域.

各种类型的二维结构 (在所观察的器壁平面内) 可以总结如下: 假定指向矢 $\boldsymbol{n}$ 位于器壁平面内 (切向边界条件), 并且在该平面内定义两个正交的轴 (x, y). 设奇异点和观察点之间的距离为 $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{r}$ 和 x 之间的夹角为 $\phi(\boldsymbol{r})(\tan\phi = y/x)$, $\boldsymbol{n}$ 和 x 之间的夹角为 $\theta(\boldsymbol{r})$, 于是有下面的近似关系

$$\theta(\boldsymbol{r}) = m\phi(\boldsymbol{r}) + \text{常数} \tag{4.1}$$

[166] 从对称性的观点来看, 这个关系是正确的. 因此, 如果我们沿一条包围奇异点的闭合回路旋转一周 ($\Delta\phi = 2\pi$), 那么就会发现此时指向矢转过了 $\Delta\theta = 2\pi m$ 的角度. 既然状态 $(\boldsymbol{n})$ 和 $(-\boldsymbol{n})$ 是不可区分的, 所以, 只有当 m 是整数或者是半整数时, 这个结论才成立.

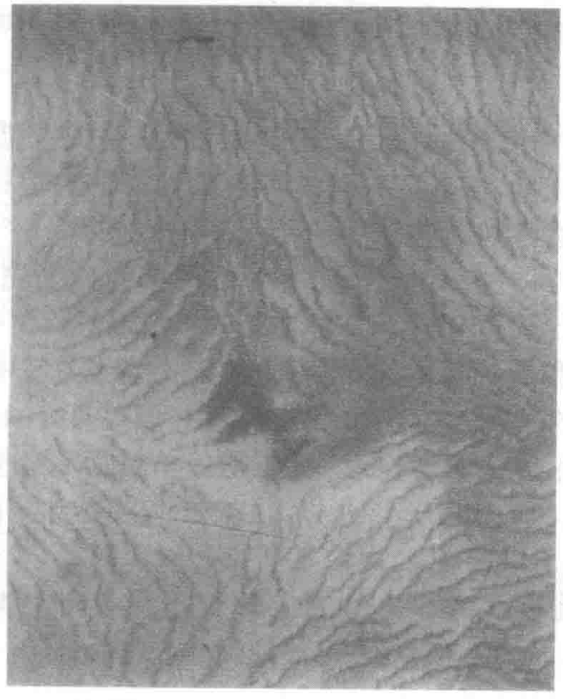


图 4.3　显示表面分子排列的微观缀饰技术 (承蒙 J. Rault 提供). 这个特殊的例子是一条 $m=-1$ 的向错线.

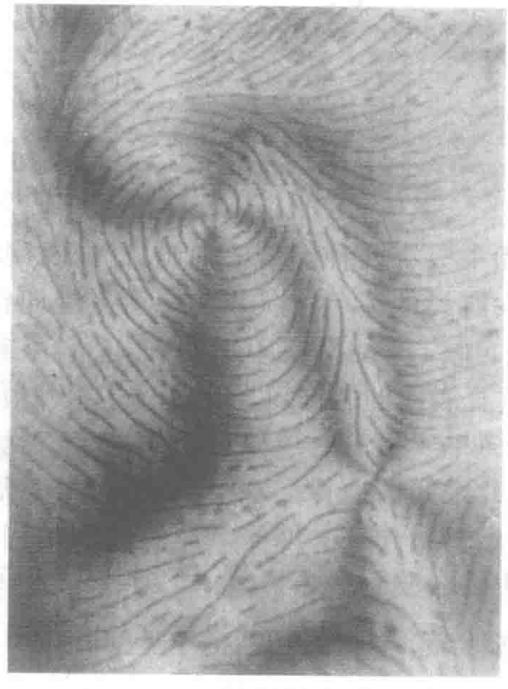


图 4.4　显示自由表面分子排列的气泡缀饰技术 (承蒙 P. Pieranski 提供) [4]. 在这个例子中我们看到在正交偏光下强度为 (+1) 和 (−1) 的两个奇异点.

4.1.3 缺陷的类型

4.1.3.1 向错

向错这个词是由 F. C. Frank 提出的 [2], 它是从希腊文 *kline* 即斜度的意思引申而来的. 向错是取向的不连续性, 即指向矢场 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的不连续性. 这种不连续性可以位于一个点、一条线或者一个面上, 分别叫做向错点、向错线和向错面. 然而, 容易看到向错面是完全不稳定的, 因此可以不加考虑. 从图 4.5 可以理解这种不稳定性. 在一个突变的奇异面 Σ 上, 单位面积所贮存的能量为 U/a^2 的数量级 (其中 U 是分子的键合能, a 是分子的平均尺寸). 如果我们用有限厚度 $e \gg a$ 内 $\boldsymbol{n}$ 的逐步变化来代替 Σ 面上 $\boldsymbol{n}$ 的不连续变化, 则每单位面积畸变能的数量级为 $(K/e^2)e = K/e \cong U/ea \ll U/a^2$. 这样, 从能量上来看奇异面具有自发消失的倾向. 所以, 除了可能在 Σ 面内某些点和线以外 †, 这种消失过程是能够实现的, 面不连续性将不复存在, 至多留下几条向错线.

[167]

[168]

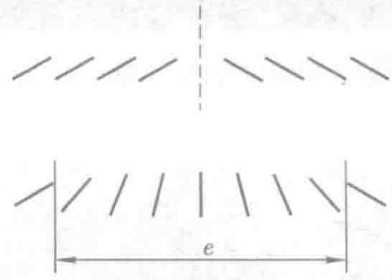


图 4.5 奇异面的自发消失.

因此, 在向列相中只有两种类型的向错: 即向错线和向错点. 已经充分证实了, 本节开头所说的黑色丝状物实际上就是向错线, 在第 4.2 节中将对它们进行讨论. "核心" 的意义不够明确, 它们可能是位于边界表面的向错点, 或者是垂直表面的向错线. 实际上, 这两种情形都是存在的. G. Friedel 引用的一个简单实验有时可以使我们决定究竟是哪一种情形. 假定在向列相和盖玻片之间的边界上观察到 "核心", 然后将盖玻片沿其所在的平面作一位移, 如果 "核心" 原先是垂直界面的向错线, 那么此时线就会倾斜, 在样品中就会看到一条黑线; 如果 "核心" 原先是向错点, 则不会产生这种现象. 据发现, 半整数指数的 "核心" $\left(m = \pm\dfrac{1}{2}\right)$ 总是向错线, 而整数指数的 "核心" 可能是向错线, 也可能是向错点. 在通常的材料中

† 例如在 Σ 和器壁的交线上, 如果后者施加一个确定的易取向方向, 那么在奇异面消失后, 这条交线可能成为一条向错线.

几乎总是后者, 我们将在第 4.2 节中再来讨论这个问题.

4.1.3.2 墙

我们看到奇异面总是倾向于转变成一定厚度的连续畸变区. 根据简单的讨论 (忽略所有的边界效应或磁场效应), 厚度 e 越大, 能量越小. 实际上, e 受到样品尺寸或者磁相干长度 $\xi(\boldsymbol{H})$ 的限制. 因此当向列相受到外场作用时, 有可能出现一面墙将样品分隔成两个区域, 在每个区域内分子 (即光轴) 均倾向于沿磁场 $\boldsymbol{H}$ 排列, 在第 4.4 节中我们将分析这些墙.

4.2 向 错 线

4.2.1 "强度" 的定义

在向列相单晶中产生一条闭合向错线 L (或 "回路") 的简单几何过程如下 (图 4.6): 选取一个由回路 L 所限定的曲面 (Σ), 沿 (Σ) 面将介质切开, (Σ) 的两岸分别称为 Σ^+ 和 Σ^-. 取与 Σ^+ 相接触的分子, 利用某种 "外力" 绕垂直于未受扰动晶体的光轴 $\boldsymbol{n}_0$ 的轴 (Ω) 旋转这些分子的指向矢, Ω 定义了旋转轴和旋转角度, 在另一岸 (Σ^-) 上, 未受扰动的指向矢 $\boldsymbol{n}_0$ 保持不变.

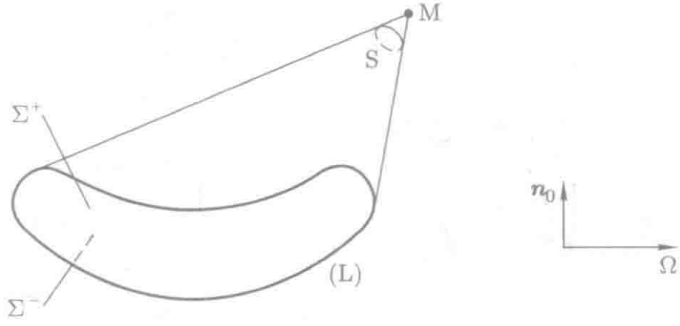


图 4.6 Volterra 过程所产生的向错环 L. M 是半径矢量处的观察点.

在离 (Σ) 有限距离处, 指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 将调整自身并随 $\boldsymbol{r}$ 连续变化, 所得到的组态除在 (Σ) 之外都是连续的. 一般说来, 在 (Σ) 上出现了面不连续性, 这种不连续性只有在外力作用下才能得以保持. 然而, 如果旋转角 Ω 使得割缝两岸的光轴重合, 那么我们就可以撤去外力并保留一种重要的组态. 得到这种组态的条件是 Ω 为 π 的整数倍 [169]

$$\Omega = 2\pi m \quad \text{是整数和半整数} \tag{4.2}$$

最后的组态除了在 L 线上以外到处都是连续的. 我们说 L 是 "强度" 为 m (根据 Friedel 和 Kleman 提出的记号 [5]) 的向错.

在图 4.7 和图 4.8 中我们表示了绕一条向错线直线部分的分子排列. [170] 这里有两种重要的特殊情形: 一种是 Ω 平行于向错线 (“楔向错”: 图 4.7); 另一种是 Ω 垂直于向错线 (“扭向错” 图 4.8).

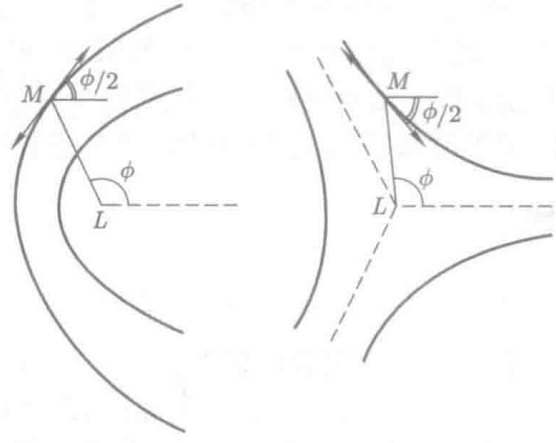


图 4.7 强度为 $m=\pm 1/2$ 楔向错的形状 (向错线 L 垂直于图面).

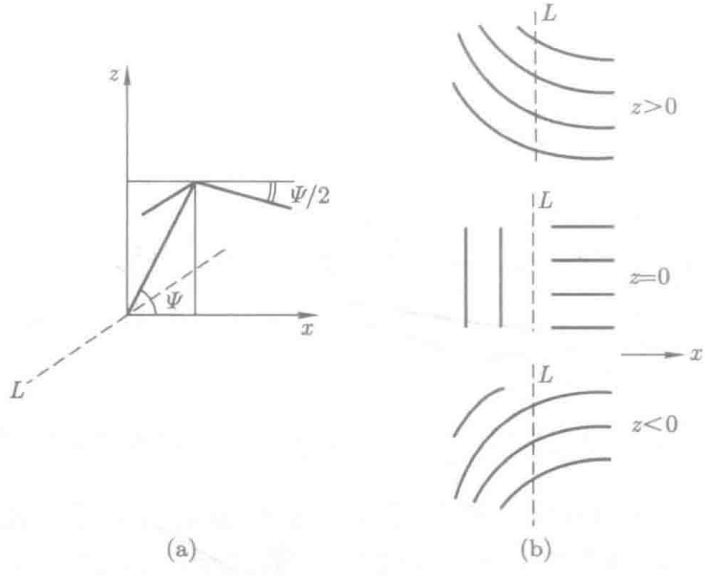


图 4.8 强度为 $\frac{1}{2}$ 的扭向错的形状. (a) 几何组态 (b) 分子排列图像: 分子总是沿水平面排列, 图中表示了在相连的三个水平面中分子排列的情形. 所示的分子图像只是一个特例, 为了得到其他可能的图像, 在每一个水平面内可以将分子旋转一个恒定的角度.

请注意, 一条弯曲向错线 L 的不同部分可能相继为楔型和扭型, 如图 4.6 所示. 真正表征每一条向错线并且沿整个向错线保持守恒的量是

强度 m.

4.2.2 向错线周围的畸变场

4.2.2.1 直向错线

正像固体中的位错一样, 计算向错线周围的畸变常常也是很困难的. 这里作为简化的第一步, 我们总是采用单一弹性常数近似来计算畸变能. 我们从简单的楔向错出发来进行计算 (图 4.7). 设向错线沿 z 轴, 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 位于 x, y 平面并与 x 轴成 $\theta(x, y)$ 角, 于是畸变能 ((3.17) 式) 化简为

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2 \tag{4.3}$$

对 $\mathscr{F}_{\mathrm{d}} = \int F_{\mathrm{d}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 求极小值就得到平衡条件 (首先是由 F. C. Frank 求出的 [2]):

$$\nabla^2\theta = 0 \tag{4.4}$$

(4.4) 式的解在 z 轴上是不连续的, G. Friedel 根据经验精确地得到了该解 [171]
的形式 (4.1). 在 "核心" 处, θ 是角 $\phi = \tan^{-1}(y/x)$ 的线性函数, 绕向错线旋转 2π 就使光轴回复到初始方向, θ 至多可能变化 π, 或 2π, $\cdots\cdots$ 因此, 系数 $m = \mathrm{d}\theta/\mathrm{d}\phi$ 必定是整数或者半整数.

为了验证 (4.1) 式确实是 (4.4) 式的解, 研究矢量 $\nabla\theta$ 可能较为方便. 根据 (4.1) 式, 这个矢量处处沿着切向, 其大小为

$$|\nabla\theta| = m/\rho \tag{4.5}$$

这里 $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ 是空间某点到向错线的距离. 很容易证明这样的矢量场其散度为零, 即 $\mathrm{div}\,(\nabla\theta) \equiv \nabla^2\theta = 0$.

现在我们来讨论 (每单位长度的) 畸变能 $\mathscr{T}$. 从 (4.3) 式和 (4.5) 式可以得到

$$\mathscr{T} = \int_a^{\rho_{\max}} 2\pi\rho\mathrm{d}\rho\frac{1}{2}Km^2/\rho^2 \tag{4.6}$$

我们将积分的下限取为 a (分子尺寸的数量级), 上限取为 $\rho_{\max}$, 它可能是向错线与容器壁之间的距离, 或者是该向错线与抵销掉畸变 ((4.5) 式) 的其他向错线之间的距离 —— 在这些距离中取最小的一个 [6]. $\rho_{\max}$ 的精确值并不很重要, 因为它只出现在对数中

$$\mathscr{T} = \pi Km^2\ln(\rho_{\max}/a) \tag{4.7}$$

因此, $\mathscr{T}$ 与平均弹性常数 K 成正比, (4.7) 式中对数因子的典型值约为 10, 所以 $\mathscr{T} \sim 30K$.

(4.7) 式并不包括 $\rho < a$ 的区域即 "芯" 区域的贡献, 这些贡献很难精确计算 (除了接近向列相–各向同性相的相变点以外), 但是我们可以估计其大小为 $U/a \sim K$ 的数量级, 这样在讨论对数时只需稍作改变就可以将这部分的贡献包括在 (4.7) 式中了.

问题: 计算两个强度相等、符号相反且相距为 d 的平行楔向错 (L_1 和 L_2) 的能量.
解: 如果楔向错的强度分别是 m 和 $-m$, 定义指向矢的角 θ 仍然满足 (4.4) 式并且可以取如下的形式:

$$\theta = m(\phi_1 - \phi_2) + \text{常数}$$

ϕ_1 和 ϕ_2 是相对于两条向错线的方位角 (见图 4.9). 为了对畸变能 ((4.3) 式) 进行积分, 使 θ 或 $\phi_1 - \phi_2$ 成为单值函数较为方便. 要做到这一点, 就必须在 L_1 和 L_2 之间切出一个割缝, 从下面穿过割缝将使 $\phi_1 - \phi_2$ 减少 2π (另一方面, 如果我们绕两条向错线作一个大回路, 并且该回路不穿过割缝, 当沿这个大回路绕一周后, $\phi_1 - \phi_2$ 就会恢复成原来的值), 利用分部积分可以将 (4.3) 式的能量进行积分:

[172]

$$\frac{1}{2}K\int(\nabla\theta)^2\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\frac{1}{2}K\int\theta\nabla^2\theta\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}K\int\theta\nabla\theta\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$$

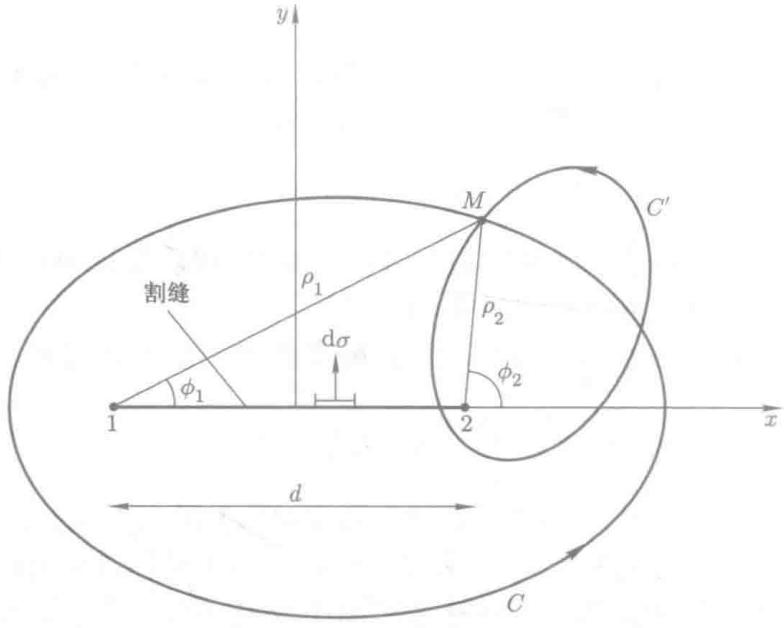


图 4.9 两个强度分别为 $\pm 1/2$ 的平行楔向错的组态, 如果观察点 M 不穿越割缝而绕 L_1 和 L_2 作一个闭合回路 C, 那么定义指向矢的角 θ 就保持不变; 如果回路 C' 穿越割缝, 那么 M 点每绕 C' 转一周, θ 就变化 π, 在单一弹性常数近似中, $\theta = (\phi_1 - \phi_2)/2$.

既然 $\nabla^2\theta = 0$, 所以等式右边等一个积分值为零, 第二个积分取在 (1) 一个很远的曲面上 (离开两条向错线的距离为 R), 很容易看出这部分的大小为 $R(1/R^2) = 1/R \to 0$;

(2) 割缝的表面上, 这里 θ 具有不连续性

$$\{\theta\} = 2\pi m$$

在割缝上, 矢量 $\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\nabla\theta$ 都平行于 y 轴, 并且

$$|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{\rho_2} = m\left\{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{d-\rho_1}\right\}$$

因此 (每单位长度向错线的) 畸变能就化为

$$\mathscr{F}_{12} = \frac{K}{2}\int_a^{d-a}\{\theta\}m\left\{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{d-\rho_1}\right\}\mathrm{d}\rho_1$$

(这里我们挖去了半径为 a 的芯区域). 于是便得到

$$\mathscr{F}_{12} = 2\pi K m^2 \ln\left(\frac{d}{a}\right) \qquad [173]$$

$\mathscr{F}_{12}$ 随 d 的增大而增加. 两个强度相等符号相反向错线之间的相互作用力是吸引力, 单位长度的吸引力是 $2\pi K m^2/d$.

问题: 一个强度为 m 的楔向错平行于一面墙壁, 并且与壁的距离为 h, 壁施加切向 (或法向) 边界条件. 求作用在向错线上的力有多大?
解: 在壁的另一边距向错线 $d = 2h$ 处引入一个像向错 (L_2) (图 4.10). 满足 (4.4) 式和边界条件的 θ 为

$$\theta = m(\phi_1 + \phi_2) + \theta_0$$

在壁上 $\phi_1 + \phi_2 = \pi$, 并且 θ 具有指定值 $\theta_{\mathrm{wall}} = m\pi + \theta_0$, 这样就定义了 θ_0. 为了计算能量, 我们再次利用方程

$$\mathscr{F} = \frac{1}{2}K\int\theta\nabla\theta\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}$$

周线如图 4.10 所示. 因为在壁上 $\theta = \theta_{\mathrm{wall}}$ 是一个常数, 而 $\nabla\theta$ 是 y 的奇函数, 所以积分沿壁的部分为零. 另外, 由于 $\nabla\theta$ 在大的半圆上都沿着切向, 所以沿大的半圆进行积分对能量也没有贡献. 最后我们只剩下割缝的贡献

$$\mathscr{F} = \frac{1}{2}K\{\theta\}\int_a^{\rho_{\max}} m\left[\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho+2h}\right] = \pi m^2 K\left[\ln\frac{\rho_{\max}}{a} + \ln\frac{\rho_{\max}}{2h}\right] \qquad [174]$$

$$\mathscr{F} = \mathscr{T} - \pi m^2 K \ln\frac{2h}{a}$$

因此, 向错线受到壁的排斥, 每单位长度的排斥力为

$$-\frac{\delta\mathscr{F}}{\delta h} = \frac{\pi K m^2}{h} = \frac{2\pi K m^2}{d}$$

这个力叫做像力.

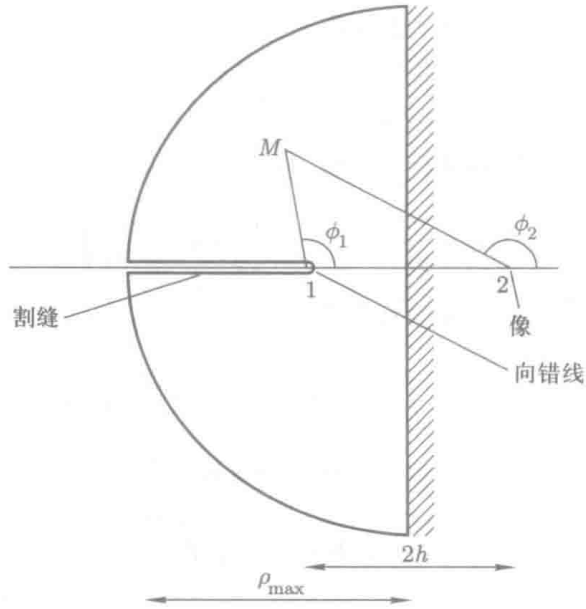


图 4.10 向列相中, 一个楔向错 (1) 平行于壁. 此向错被它的像 (2) 所排斥, 用来计算系统弹性能的周线也示于图中.

问题: 一个磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿水平方向施加在向列相的自由表面上, 讨论这个自由表面的形状, 包括边界上可能出现的向错线 [7].

解: 正如在图 3.18 所示的例题中所描述的那样, 单位面积的表面自由能是

$$F_{\text{surf}} = \frac{1}{2}A\left\{\left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}\right)^2 + \left(\frac{\zeta}{\lambda}\right)^2\right\} \pm \frac{K}{\xi}\sin\psi\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}$$

式中 $\zeta(x)$ 为表面的垂直位移 (并且假定只在 x 方向上变化),

A—— 表面张力,

$\lambda = \sqrt{A/\rho g}$,

ρ—— 接触两相之间的密度差,

ψ—— 指向矢与表面平面之间的夹角,

(±) 号——表面之下两种可能的畸变类型.

选择一个适当的不等于零的 $\mathrm{d}\zeta/\mathrm{d}x$ 的值, 只要它不使得重力项 $(\zeta/\lambda)^2$ 的值太大, 能量 F_{surf} 就会降低. 正如在前面的例题中所看到的, 如果畸变的类型处处一样, 并且表面的尺寸远大于 λ, 这一项就会迫使表面保持平坦. 另一方面, 如果我们交替利用两种类型的解, 如图 4.11(a) 所示的, 就可以从 F_{surf} 的最后一项受益, 同时保持小的 ζ 值; 具有不同畸变类型的区域将由位于表面且平行于 y 轴的向错线所分隔开.

从局部上来说, 在所有规则分布的点, F_{surf} 的极小值仍然给出通常的方程 $\lambda^2(\mathrm{d}^2\zeta/\mathrm{d}x^2) = \zeta$, 对于相距为 L 的规则排列的向错线来说, 其解为

$$\zeta(x) = \epsilon\frac{\sinh(x/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)} \quad -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$$

$$\zeta(x+L) = -\zeta(x)$$

式中 2ϵ 是向错线上的尖峰角.

我们可以从自由能的极小值, 或者更有物理意义地, 根据毛细力的讨论来求出 ϵ (图 4.11(b)). 在尖峰一边, F_{surf} 中最后一项的积分对能量的贡献为 $-(K/\xi)(\sin\psi)$. 在尖峰的另一边, 力的大小增加一倍. 当这些力与表面张力达到平衡时, 便可以得到 [175]

$$\epsilon = \frac{K}{\xi A}\sin\psi$$

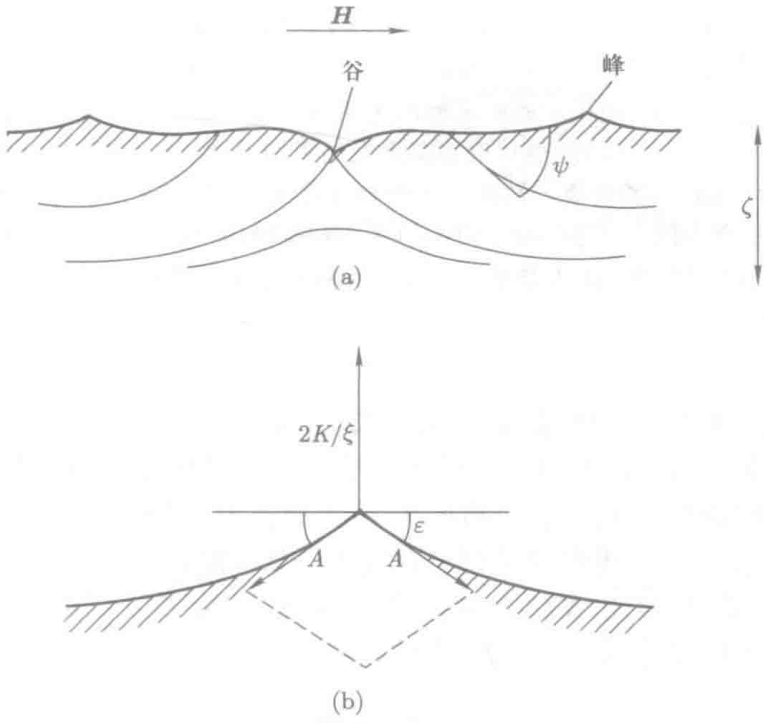


图 4.11 (a) 一个水平方向的磁场作用在一个锥形或法向边界条件的向列相自由表面上所产生的谷和峰; (b) 确定靠近尖峰的斜度 ϵ (ϵ 的典型值约为 10^{-3}).

由这个解得到单位面积的自由能为

$$\overline{F} = -\frac{\lambda A\epsilon^2}{L}\tanh u + \frac{\mathscr{T}}{L}$$
$$u = \frac{L}{2\lambda}$$

式中 $\mathscr{T}$ 是尖峰处向错线的能量. 在这一例题中我们可以这样来粗略地估计 $\mathscr{T}$ 的值: 令一个楔向错的强度为 1, 畸变限制在半空间, 在厚度 ξ 内计算能量 $\mathscr{T}$:

$$\mathscr{T} \simeq \frac{1}{2}K\int_a^{\xi}\pi\rho\mathrm{d}\rho\frac{1}{\rho^2} = \frac{\pi}{2}\ln\frac{\xi}{a}K = c_1K$$

其中 $c_1 \sim 10$, 并且几乎与磁场 H 的大小无关. 最后我们必须写出 $\overline{F}$ 随 L 变化的极小值, 这就给出了条件

$$\left(\frac{H_1}{H}\right)^2 = \tanh u - \frac{u}{\cosh^2 u}, \quad H_1 = \left(\frac{c_1}{\chi_a}\right)^{\frac{1}{2}} (\rho g A)^{\frac{1}{4}}$$

[176] 这两个式子隐含地定义了 u 和 L 是 H 的函数, 第一式的等式右边总是小于单位 1, 所以磁场 H_1 是一个阈值场强, 超过这个阈值, 具有峰和谷的解在热力学上比平坦的自由表面更稳定. H_1 的典型值是 10^4G. 当 H 增加到超过 H_1 时, L 就由 ∞ 减小到零, 但是其典型值为 λ 的数量级, Williams 在 PAA 中确实观察到水平方向磁场所产生的畴结构 [8a], 向错线之间的距离为几个毫米. 如果接触角 ψ 不为零时, 这些畴结构很可能是上面问题中所描述的情形 (通常认为 PAA 和空气界面的接触角 $\psi = 0$, 不过也知道在类似的情形中 ψ 对化学污染物可能十分敏感).

最近一些小组对 MBBA 的研究倾向于支持上述效应 [8b], 并且提出了解释.

利用干涉技术 (牛顿环) 也可能检测出上述模型所预言的表面轻微形变 (竖直方向的位移为 1 μm 的数量级). 然而为了获得有意义的结果, 重要的是利用垂直于磁场方向 (即垂直于图 4.11 的平面) 偏振的光. 对于这种特殊的偏振, 液晶的折射率恒等于 "寻常光" 折射率 n_0, 而且垂直光束的光程并不因为界面下发生指向矢场的形变而变得复杂.

4.2.2.2 任意形状向错线的 "平面" 畸变 [9]

现在我们来讨论稍微更一般的向错线结构的畸变形状 (不过总是采用单一弹性常数近似). 假定指向矢 $\boldsymbol{n}$ 在所有的点都平行于同一个平面 (令其为 x, y 平面), 我们保留同样的记号, 仍然称 $\theta(\boldsymbol{r})$ 为 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 与 x 轴之间的夹角. 这样, (4.3) 式和 (4.4) 式仍然成立. 首先可以证实 (4.4) 式的解确实给出了所允许的组态, 分子场为

$$\boldsymbol{h} = K\nabla^2 \boldsymbol{n}$$

其具体形式为

$$\begin{aligned} h_x &= -K\nabla^2\theta \sin\theta - K(\nabla\theta)^2 \cos\theta = -K(\nabla\theta)^2 \cos\theta \\ h_y &= +K\nabla^2\theta \cos\theta - K(\nabla\theta)^2 \sin\theta = -K(\nabla\theta)^2 \sin\theta \\ h_z &= 0 \end{aligned} \tag{4.9}$$

因此, $\boldsymbol{h} = -K(\nabla\theta)^2\boldsymbol{n}$ 准确无误地与 $\boldsymbol{n}$ 共线, 我们把这些 $n_z \equiv 0$ 的组态叫做 "平面" 组态.

现在我们只限于考虑平面组态的情形. 作一个任意形状的回路 (L), 其强度为 m (见图 4.6), 我们希望描写这样一个回路周围的平面畸变, 这就意味着我们必须找到一个具有下列性质的函数 $\theta(\boldsymbol{r})$:

1. $\theta(\boldsymbol{r})$ 满足方程 $\nabla^2\theta=0$, 并且除了在周线 L 上以外都是连续分布的;

2. $\theta(\boldsymbol{r})$ 在远离回路时并不发散;

3. 如果从点 $\boldsymbol{r}$ 出发, 绕 L 线转一周又回到点 $\boldsymbol{r}$, 那么 $\theta(\boldsymbol{r})$ 将增加 $2\pi m$. [177]

这个问题可以和磁学进行直接的类比: 我们可以把 $\nabla\theta$ 当作为电流 $I=m/2$ 通过一个回路 L 所产生的磁场 $\boldsymbol{b}$†, θ (即相当于磁势) 的解为

$$\theta(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}mS(\boldsymbol{r}) \tag{4.10}$$

式中 $S(\boldsymbol{r})$ 是半径矢量 $\boldsymbol{r}$ 处的观察点 M 对回路所张的立体角 (见图 4.6). 如果我们绕 L 线转一周, 那么 S 就将增加 4π, 于是条件 3 便得到满足. (4.10) 式常常有助于观察回路周围分子排列的情形.

这种与磁学类比的主要意义在于将畸变能与磁回路的自感系数 L_{S} 联系起来, 表示 L_{S} 值的公式与表格适用于各种形状的回路. 这种联系由下面的方程给出

$$\frac{1}{2}L_{\mathrm{S}}I^2=\int\frac{b^2}{8\pi}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{4.11}$$

因此, 令 $\boldsymbol{b}=\nabla\theta, I=m/2$, 便得到

$$\frac{1}{2}K\int(\nabla\theta)^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\frac{\pi}{2}KL_{\mathrm{S}}\mathrm{m}^2 \tag{4.12}$$

例如, 一个半径为 R 的圆环 (其芯半径为 a) 的自感系数为

$$L_{\mathrm{S}}=4\pi R\log(R/a) \tag{4.13}$$

值得注意的是 (除了对数因子产生的微小差别外), 从 (4.12) 式和 (4.13) 式所求出的能量等于线张力 ((4.7) 式) 与环的长度 $2\pi R$ 的乘积.

问题: 讨论在均匀扭曲向列相中向错环的能量 [9].

解: 设扭曲的螺旋轴沿 z 轴, 考虑 $n_z\equiv 0$ 的平面解, 沿用同样的记号, 则满足方程 $\nabla^2\theta=0$ 适合的解 $\theta(\boldsymbol{r})$ 为

$$\theta(\boldsymbol{r})=qz+\frac{1}{2}mS(\boldsymbol{r})=\theta_0+\theta_1$$

式中 q 是扭曲率. 能量为

$$\mathscr{F}=\mathscr{F}_0+K\int\nabla\theta_0\cdot\nabla\theta_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}K\int(\nabla\theta_1)^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

† 我们采用的是 c.g.s. 电磁单位.

第一项为不存在向错时的能量, 最后一项由 (4.12) 式给出, 交叉项可以用分部积分求得:

$$\int \nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int \{\theta_1\}\nabla\theta_0 \mathrm{d}\boldsymbol{\sigma} - \int \theta_1 \nabla^2\theta_0 \mathrm{d}r$$

[178]

等式右边的体积分为零; 面积分是在环 L 所限制的割缝表面 (Σ) 上进行的, 穿过 (Σ) 的不连续性 $\{\theta_1\}$ 等于 $m\pi$, 这就给出了

$$\mathscr{F} - \mathscr{F}_0 = \pi K m \left\{\frac{1}{2} D_{\mathrm{S}} m - q\Sigma\right\}$$

式中 Σ 是环面在 x, y 平面上的投影 †. 例如, 对于一个半径为 R, 强度为 $m = \frac{1}{2}$ 且平行于 x, y 平面的圆环, 有

$$\mathscr{F} - \mathscr{F}_0 = \frac{1}{2}\pi^2 K\{R\log(R/a) - qR^2\}$$

$\mathscr{F}$ 首先随 R 的增加而增大, 当 $R = R^* \sim (1/4q)\log(1/qa)$ 时 $\mathscr{F}$ 达到极大值, 然后又减小, 因此大的向错环所需的能量反而低, 故有利于形成, 不过环成核时需要翻越很高的位垒 (K/q 的数量级). 实际上, 从未在体内发生过成核过程, 只是在器壁表面的缺陷处可能成核, 等.

4.2.3 线张力的概念

对于一根具有任意形状的向错线来说, 所产生的畸变可能是平面的或非平面的, 这时能量的计算变得棘手得多. 然而, 在单一弹性常数近似的情形下, 结果就是 (4.7) 式的简单推广, 向错线的能量 E 与其长度 L 有关:

$$E/L = \mathscr{T} = \pi K m^2 l \tag{4.14}$$

式中 l 是对数因子, 它与向错线的尺寸和形状几乎无关, 因此我们也可以在对数的精度内将上式改写成

$$\delta E/\delta L = \mathscr{T}$$

$\mathscr{T}$ 的这后一个定义与通常线张力的定义是一致的, 例如线张力被用于与振动弦有关的问题中. 我们在高中所学过的许多有关振动弦的概念都可以套用到向错线上. 例如, 一根弯曲向错线的两端所受到的力就可以从图 4.12 所示的阐释求出.

线张力可以测量, 这里我们描述 R. B. Meyer 在文献 [10] 中所使用的一套典型装置. 在两块经过定向摩擦处理的玻璃板之间有一层厚度为 D 的向列型液晶, 两块玻璃板的易取向轴互成直角. (设 x 为下板的易取向

† 这个方程类似固体中应力作用下位错的经典定理.

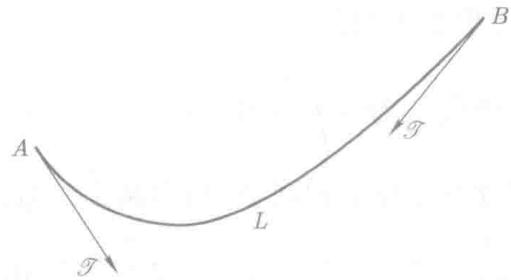


图 4.12 线张力概念的典型应用. 一条向错线 L 被钉扎在样品边界的 A、B 两点, 利用某些外力 (如流动) 将向错线推向图的下方, 由于向错线产生形变, 所以在 A、B 两点上所受到的作用力如图所示, 它们的大小相等并且都等于线张力 T.

方向, y 为上板的易取向方向.) 这就形成了在第 3 章中所提到的 "扭曲盒", 很久以前 Mauguin 首先观察到了这个现象. 在盒内有一个均匀的扭曲, 它可以用角度 [179]

$$\theta(z) = \pm\pi z/2D \tag{4.15}$$

来表示, 式中 z 表示从下板量起到某一水平面的距离. 两种符号的扭曲具有相同的能量. 有些 "面" 的符号是 (+), 有些 "面" 的符号是 (-), 两个 (+) 和 (-) 的区域是由强度为 1/2 的向错线 (大约位于 $z = D/2$) 所隔开, 这些向错线大部分都闭合成环.

如果不采取特别的措施, 向错环将会收缩 (以减少它的线能量 $2\pi R\mathscr{T}$) 并且很快地消失. 然而, 如果在显微镜下观察到一个向错环, 就可以用下述方法使它稳定: 假定环的内部为 (+), 为了避免环收缩, 可以加一个弱磁场, 其方向与 x 轴成 θ_H 角, 并使得 $0 < \theta_H < \pi/2$, 这样 (+) 的区域便稍微扩大, 适当地选取 θ_H (实际上可以通过在固定的磁场中旋转样品来实现) 可以达到磁场效应和向错线效应之间的严格平衡, 于是环便不动了, 此时可以精确地测量环的半径 R.

让我们写出相应的方程, 假定磁场很弱 ($\xi(H) \gg D$), 使得在每一个 (+) 或 (-) 的区域内局部扭曲并不变化, 并且环的半径比 D 大. 那么, 每一个 (+) 或 (-) 区的大小都是宏观尺度, 其在 x, y 平面内每单位面积的磁能为

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{mag}} &= -\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\int_0^D \mathrm{d}z\cos^2(\theta(z)-\theta_H) \\ &= -\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2D\{\overline{\cos^2\theta(z)}\cos^2\theta_H + \overline{\sin^2\theta(z)}\sin^2\theta_H \\ &\quad +\frac{1}{2}\sin 2\theta_H\overline{\sin 2\theta(z)}\} \end{aligned} \tag{4.16}$$

横杠代表对层厚取平均值. 对于一个 (+) 或一个 (-) 区来说 $\cos^2\theta$ (或 $\sin^2\theta$) [180]

的平均值是相同的, 但是平均值

$$\overline{\sin 2\theta(z)} = 1/D \int_0^D \mathrm{d}z(\pm \sin \pi z/D) = \pm 2/\pi \tag{4.17}$$

对于两种符号的扭曲其值是不相同的. 所以两个区域之间的磁能之差为

$$\Delta F_{\mathrm{mag}} = F_{\mathrm{mag}}^{(-)} - F_{\mathrm{mag}}^{(+)} = -(\chi_{\mathrm{a}} H^2 D/\pi) \sin 2\theta_H. \tag{4.18}$$

现在考虑半径为 R 的向错环, 它包围 (+) 区的面积为 πR^2, 故总能量为

$$\mathscr{F} = -\pi R^2 \Delta F + 2\pi R \mathscr{T} + \text{常数} \tag{4.19}$$

当 $\partial \mathscr{F}/\partial R = 0$ 时, 或者

$$\mathscr{T}/R = \Delta F_{\mathrm{mag}} \tag{4.20}$$

时, 这个环将处于平衡.

(4.20) 式也可以用已知的振动弦规律来求出. $\mathscr{T}/R$ 是一条弯曲线 (每单位长度) 向内的恢复力, 这个力被磁力 ΔF_{mag} 所平衡. 因此, 如果测出了 R, 并且知道了磁场参数 (H、θ_H、χ_{a}) 的话, 就能从 (4.20) 式求 $\mathscr{T}$. 关于这些测量的更详尽的讨论, 参见文献 [10].

注: 线张力 $\mathscr{T}$ 的各向异性. 如果考虑 K_1、K_2、K_3 之间的差别时, 那么扭向错和楔向错将有不同的线张力. 假如 $\mathscr{T}$ 的这种各向异性非常强, 那么就可能在向错线上出现角尖峰 †. 然而实际上在向列相中似乎还没有观察到这种尖峰, 或许 $\mathscr{F}$ 与角度的相关性太弱了.

4.3 向错点

4.3.1 整数强度向错线的不稳定性定理

整数强度 ($m = \pm 1, \pm 2, \cdots$) 向错线周围的畸变总是可以连续转变成无奇异线的光滑结构. 这种奇异线消失过程的典型例子如图 4.13(a, b) 所示. 样品是圆柱形, 其半径 R 比较大, 并且具有法向边界条件. 图 4.13(a) 表示了最简单的分子排列方式, 其中指向矢在各处均沿径向, 形变是纯展曲型. 在圆柱的轴上有一条强度为 $m \pm 1$ 的向错线, 每单位长度的线能量很容易计算出来为

$$\mathscr{T} = \pi K_1 \ln(R/a). \tag{4.21}$$

† 这是 J. Friedel 向 de Gennes 教授指出来的.

[181]

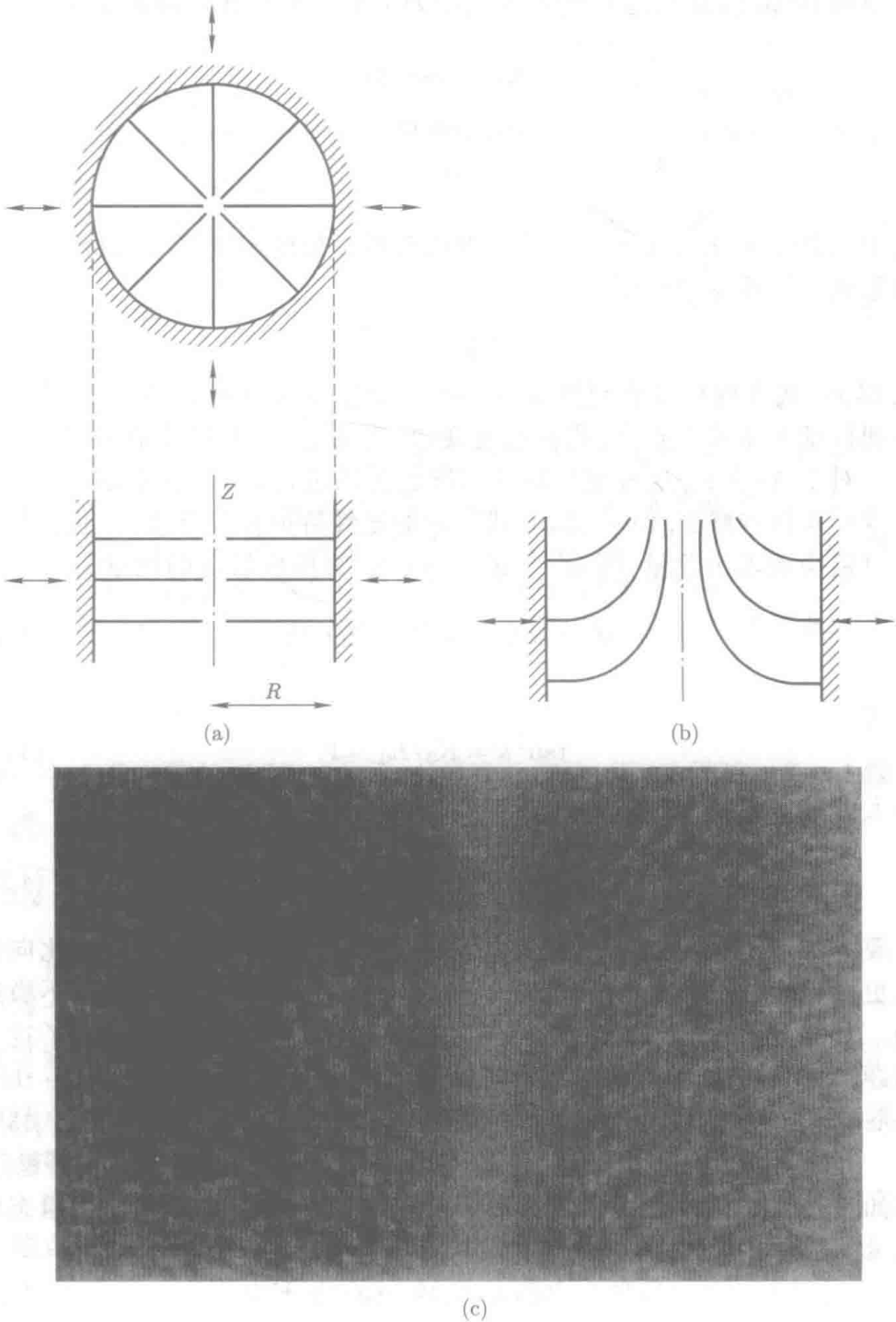


图 4.13 (a) 一个圆柱体中强度为 +1 的楔向错, 靠近中心的分子排列具有不连续性, 因而必然包含一个芯; (b) 向错向第三个方向 "逸散", 现在分子排列是连续的 (没有芯); (c) 在毛细管中所见到 "逸散" 之后的排列情形 (承蒙 C. Williams 提供).

[182] 图 4.13(b) 表示了另一种可能的组态, 其中包括了展曲和弯曲. 如果采用柱坐标 (ρ, ϕ, z), 那么这种组态可以用如下形式的指向矢场来描写

$$\begin{aligned} n_z &= \cos u(\rho) \\ n_\rho &= \sin u(\rho) \\ n_\phi &= 0 \end{aligned} \tag{4.22}$$

式中 $u(R) = \pi/2, u(0) = 0$. 在单一弹性常数近似的情形下, 可以证明 $u(\rho)$ 的形式非常简单 [11, 12]:

$$\tan \frac{1}{2} u = \rho / R \tag{4.23}$$

从 (4.23) 式我们可以看到当 $\rho \to 0$ 时, u 线性地减小到零, 并且 $\boldsymbol{n}$ 的梯度在圆柱轴上不是奇点, 因此在这种展曲-弯曲解中, 向错线消失了.

对于 $K_1 \neq K_3$ 这种更实际的情况也可以进行计算, 不过要对 $u(\rho)$ 的函数形式作些修正, 但是 (4.23) 式所示的定性特征并没有改变, 我们仍然可以精确地求出能量, 例如, 当 $K_3 > K_1$ 时, 每单位长度的能量为 [12]

$$\mathscr{T}' = \pi(2K_1 + K_3(k/\tan k)) \tag{4.24}$$

其中

$$\tan^2 k = K_3/K_1 - 1 \tag{4.25}$$

在大多数实际情形中 K_3/K_1 近似等于 1, 所以

$$\mathscr{T}' \cong 3\pi K \tag{4.26}$$

只要 $\ln(R/a) > 3$ 或 $R > 20a \sim 40$ nm 时, 那么展曲-弯曲组态就比向错线更容易形成. 因此, 对于所有的宏观尺寸 R 来说, 向错线都是不稳定的. R. B. Meyer [11] 以及 Cladis 和 Kléman [12] 分别独立地研究了这个问题. Meyer 把这种效应称作 "向第三个方向逸散" ("escape in the third dimension"). 在实验上 Rault 很早就在胆甾相中建立了 "逸散规则" [13].

如果 K_1 比 K_3 (以及 K_2) 小很多的话, 那么向错线就能够变得稳定. 例如, 在 (4.24) 式中考虑极限情形 $K_3 \gg K_1$, 于是 $k \to \pi/2$, "逸散" 组态的能量变成

$$\mathscr{T}' \to \frac{1}{2}\pi^2 (K_3 K_1)^{\frac{1}{2}} \quad (K_3 \gg K_1) \tag{4.27}$$

将此式与 (4.21) 式比较, 我们看到, 如果

[183]
$$\ln(R/a) < \frac{1}{2}\pi (K_3/K_1)^{\frac{1}{2}} \tag{4.28}$$

向错线可能变得稳定.

我们在后面第 10 章中将会看到, 有一种情形——即在向列相转变到近晶相的相变点附近, 比值 K_3/K_1 可能变得很大. 例如, 若 $K_3/K_1 = 16$, 则条件 (4.28) 式将给出 $R \lesssim 400a \simeq 1\mu\text{m}$. 因此在这种情形下, 利用很细的毛细管, 可能得到稳定的整数强度的向错线. 但是, 除了这种极端情形外, 实际上我们看到向错线将会逸散.

这种讨论可以推广到其他类型的 "逸散"(包括扭曲) 和其他类型的向错线中去. 在所有的情形中, 如果弹性常数相差不太大, 就会发现整数强度向错线都是不稳定的. 这个定理对于我们讨论 "核心" 问题是很重要的.

另一方面, 半整数强度的向错线 $\left(m = \pm\dfrac{1}{2}\right)$ 是稳定的. 理由很简单, 因为半整数强度向错线无法逸散成连续结构而又保持强度 m 不变. 如果我们从指向矢为 $\boldsymbol{n}(A)$ 的 A 点出发, 沿一个包围畸变区的闭合回路 C 转一周, 这样我们又回到了 A 点, 不过此时的指向矢却变成了 $-\boldsymbol{n}(A)$. 现在如果我们将回路收缩, 那么必然在某一个时刻回路收缩成一点 I, 在这点上 $\boldsymbol{n}$ 是不连续的. 这些点 I 的轨迹就定义了一条向错线. 不管我们作何种努力, 这些向错线总是存在的.

从侧视图上看, $|S| = \dfrac{1}{2}$ 向错线和 $|S| = 1$ 向错线的光学形态上存在着一个十分显著的区别. $|S| = \dfrac{1}{2}$ 向错线是细线, 而 (逸散的) $|S| = 1$ 线是粗线. Williams 和 Bouligand 强调了这个区别 [14].

4.3.2 "核心" 的解释

在第 4.1 节中我们提出了 "核心结构" 或 "纹影织构" 的概念. 我们看到每一个 "核心"(结点) 都有一个特征强度 m, 它可能是整数 ($m = \pm 1$), 也可能是半整数 $\left(m = \pm\dfrac{1}{2}\right)$. 我们也注意到可以用两种不同的模型来解释结点, 它们或者是向错点, 或者是垂直于液晶薄层平面的向错线. 现在我们能够对这个问题进行更加充分的讨论了.

既然所有的整数向错线都是不稳定的, 那么 $m = \pm 1$ 的结点必定是向错点, 这种点的典型几何组态如图 4.14 所示. 由于不可能用连续形变的方法消去 $m = \pm\dfrac{1}{2}$ 的向错线 (在上一段末尾作了解释), 所以任何 $m = \pm\dfrac{1}{2}$ 的结点必定是具有相同强度向错线的端点.

G. Friedel 并没有意识到两类结点之间这种十分基本的区别, 主要是 R. B. Meyer[11] 的工作才区分了这种差异. 所有已进行的观察似乎都和上

述结论相吻合. 图 4.1 是一张典型照片, 它显示了两类结点, 图中仅显现强度为 ±1/2 的向错线.

[184] ### 4.3.3 在其他情形中对点缺陷的观察

4.3.3.1 界面上的向错点

在向列相的自由表面上, 或者在向列相和各向同性相的界面上, 只要界面的边界条件是切向的或是锥形的, 都可以观察到许多在几何上类似于整数强度 ($m = \pm 1$) "核心" 的向错点, 典型的几何组态如图 4.14 和图 4.15 所示. R. B. Meyer 对这些向错点进行了详尽的研究 [7a].

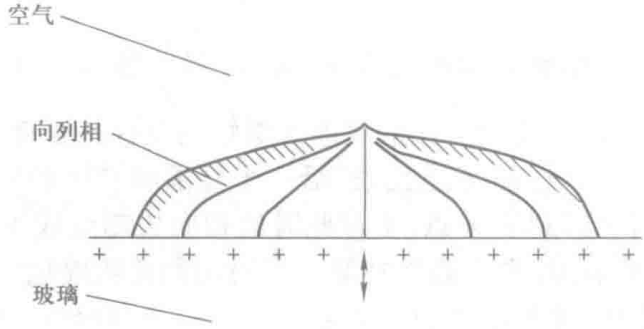


图 4.14 在扁平的向列相液滴的自由表面上有一个奇异点. 边界条件: 在玻璃片和向列相的接触面上是法向的, 在向列相和空气的界面上是切向或锥形的.

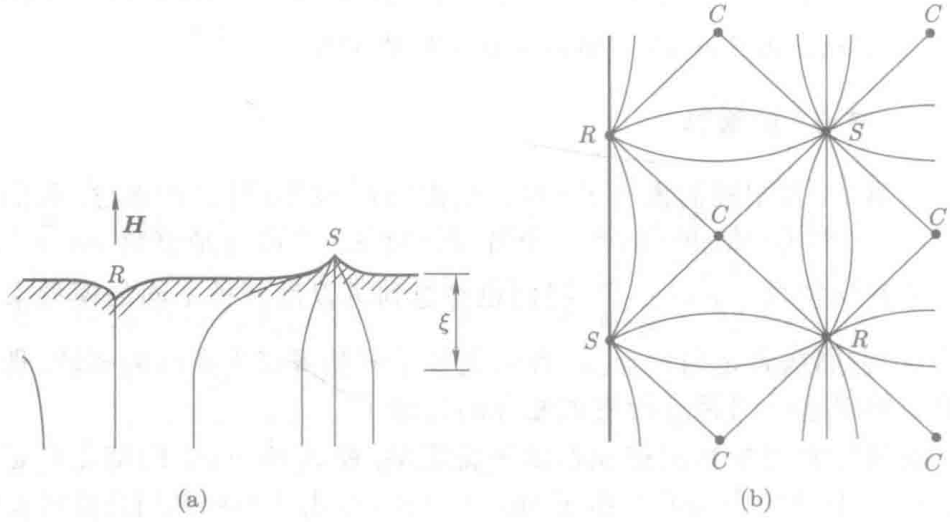


图 4.15 向列型液晶自由表面上向错点的理想排列: (a) 在竖直平面内观察; (b) 水平面上的图案——一种可能格子图案 (方格), S 为峰, R 处为凹洞, C 为鞍点. 实际上, 迄今为止只观察到无序分布的向错点.

在大多数情形下, 表面下产生的畸变将会对表面本身的形状起反作

用 [7b]. 奇异点对应于表面上的峰 (或谷), 这些峰虽然很小 (典型高度为 1μm 的数量级), 但是与峰有关的表面张力和重力势能对奇异点的能量却有很大的贡献.

4.3.3.2 体内的向错点

如果一条 $m=1$ 的向错线, 比如像图 4.13(a) 中的楔向错向第三个方向逸散, 它可以有两种方式 (即 "向上" 或 "向下") 来实现这种逸散. 向上的部分和向下的部分由一个奇异点所连接, 如图 4.16 所示. Nabarro 对奇异点进行了系统的分类 [15].

初看起来, 体内存在一个奇异点的最简单的几何形式就是飘浮在各向同性液体中的向列相液滴, 此时在界面上具有法向边界条件. 对于这个问题, 最容易想到的解就是向列相中各处的指向矢都沿径向, 奇异点位于液滴的中心, 形变是展曲型的 [16a]. 然而, 这种组态通常却观察不到, 倒是一种在中心区域具有强烈扭曲的复杂得多的组态反而容易产生 [16b], 这或许是由于在典型的向列相中 K_2 比 K_1 小得很多的缘故 (图 4.17) †. [185]

4.4 磁场作用下的墙

在第 4.1 节里我们看到向列相中奇异面是不稳定的, 但是在磁场作用下, 却允许存在弥散墙, 现在我们就来更详细地讨论这些墙. 首先从一个简单的例子出发——不过遗憾的是它很难在实验上实现——然后讨论更为实际的情形.

4.4.1 180° 墙 [187]

4.4.1.1 墙的结构

在磁场 $\boldsymbol{H}$ 的作用下, 向列相的指向矢 $\boldsymbol{n}$ 平行或者反平行于 $\boldsymbol{H}$ 排列. 物理上这两种情形是等价的, 并且具有相同的能量. 可能会出现这样的情形, 即在一个畴内 $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 是平行的, 而在另一个畴内它们是反平行的, 因此两个畴之间的边界就叫做 180° 墙. 这种墙类似于单轴各向异性铁磁体中的 Bloch 畴壁, 铁磁体中的磁化方向类似于向列相的指向矢.

Helfrich 首先考虑了向列相中的这种墙 [17]. 墙表面可能垂直或者平 [188]
行于 $\boldsymbol{H}$, 在后一种情形中扭曲是仅有的形变方式. 既然在通常的材料中 K_2 是最小的弹性常数, 所以从能量上来看扭曲墙的能量最低. 另外扭曲墙的计算也最简单, 因此我们将只考虑这种类型.

† 接近向列相–近晶 A 相的相变点时, 预料比值 K_2/K_1 将会增加, 因此很可能得到指向矢沿径向分布的解.

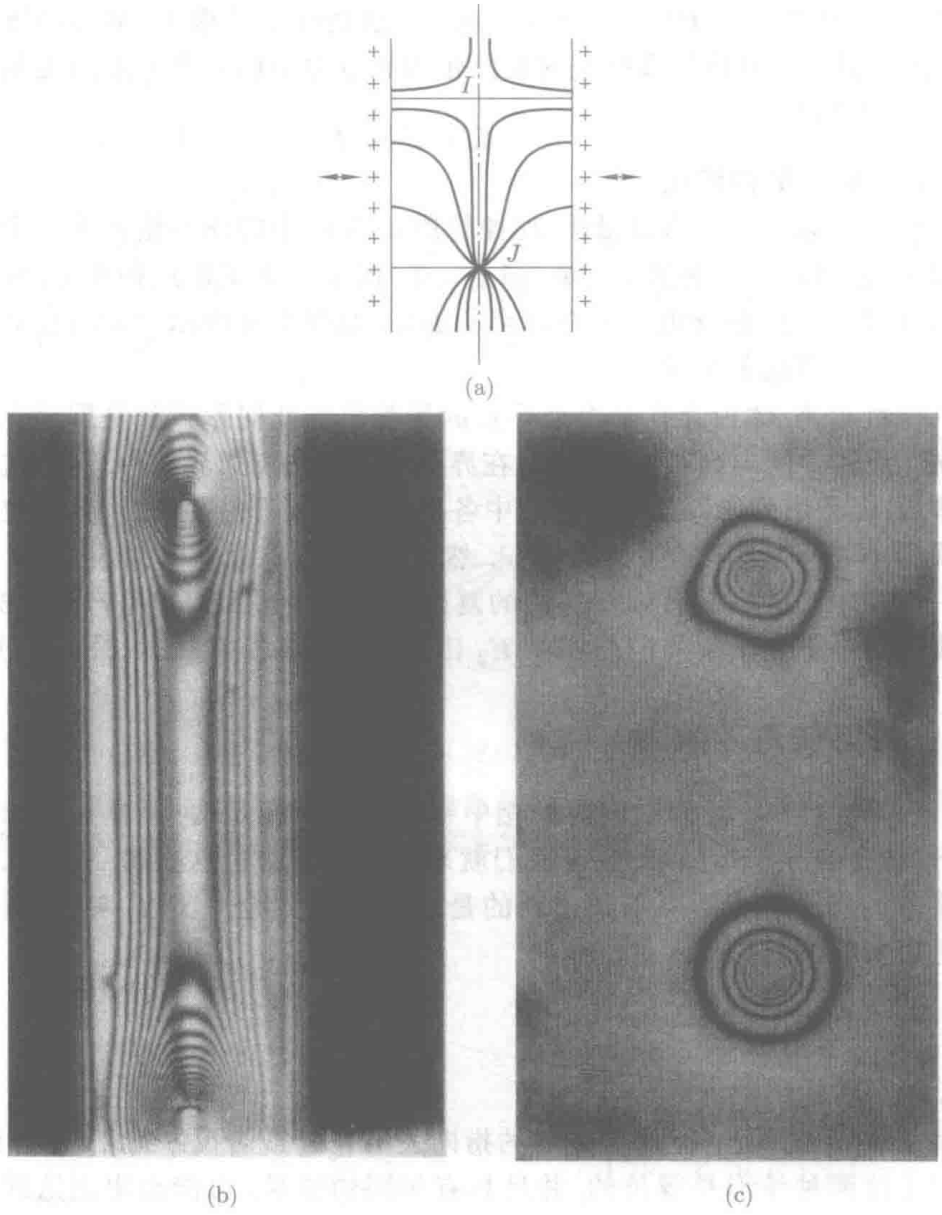


图 4.16 (a) 在具有法向边界条件毛细管中的奇异点. 该图只是一张简图, 在点 I 和 J 点附近, 更加复杂的畸变可能发生, 如图 4.17 所示; (b) 毛细管中一对点缺陷的光学形态 (正交 Nicol 棱镜与毛细管轴成 45°), 指向矢场对应 (a) 的情形 (承蒙 H. Gruler 和 T. Scheffer 提供); (c) 在具有法向边界条件的 MBBA 中的奇异点 (承蒙 R.B.Meyer 提供), 利用图 4.16(a) 可知 J 点是一个同心圆环, I 点是一个同心椭圆环 (用正交圆偏振光观察).

设磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿 x 轴, 并且假定指向矢 $\boldsymbol{n}$ 仅与 y 有关, 其分量形式为

$$n_x = \cos u(y)$$

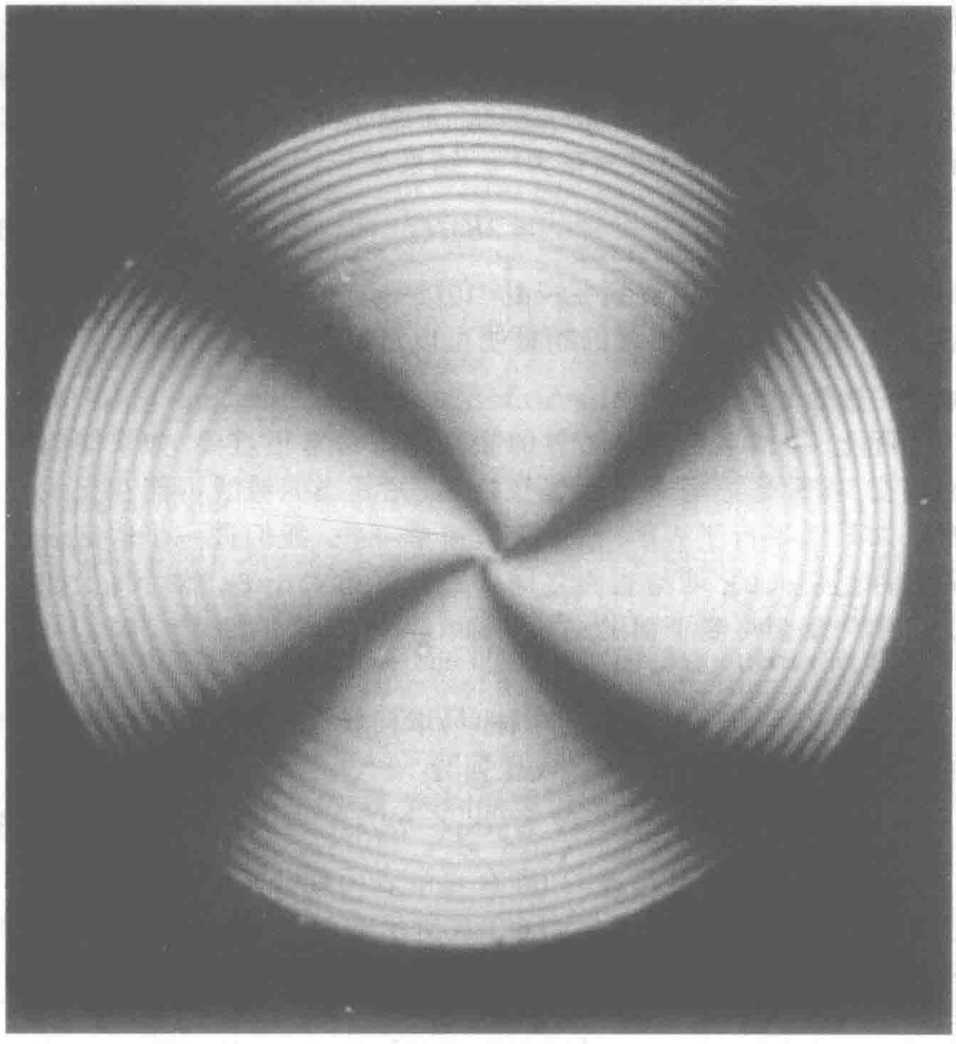


图 4.17 向列相液滴中心的点缺陷 (承蒙 S. Candau 提供). 液滴具有法向 (或者近似法向) 的边界条件. 这里没有发现分子的径向排列 (如图 4.16 中所示的 J 点的类型), 而是一种扭曲的排列. 从正交棱镜中所观察到的黑色交叉条纹可以清楚地表明分子具有这种排列.

$$n_z = \sin u(y) \tag{4.29}$$
$$n_y = 0$$

在 $y = +\infty$ 处, 令 $u = 0$; 在 $y = -\infty$ 处, 令 $u = \pi, u(y)$ 的计算与前面第 3 章中描述的一样 ((3.50)—(3.56) 式), 要引入一个相干长度的概念. 在畴内只有 y 变化, 因此 $u(y)$ 的隐函数方程为

$$\tan\frac{1}{2}u = \exp(-y/\xi_2(H)) \tag{4.30}$$

式中 ξ_2 照例定义为 $(K_2/\chi_a)^{1/2}H^{-1}$. 我们可以验证 (4.30) 式是满足边界条件的. u 的大部分变化发生在中心为 $y=0$ 处厚度为 $2\xi_2$ 的区域内. 取典型值 $H=5000\text{G}$, 则 $2\xi_2 \sim 10\ \mu\text{m}$. 从 (3.47) 式和 (3.54) 式可以求出每单位面积墙的能量, 或者 "表面张力" σ, 结果是

$$\sigma = 2K_2/\xi_2 \tag{4.31}$$

根据上面的 H 值, 可以得到 $\sigma \sim 4\times 10^{-3}\text{erg cm}^{-2}$. 因此墙是一种十分平滑的结构, 并且只需要很低的能量便可以形成.

4.4.1.2 边界效应

实际上, 搞清墙与样品边界的相互作用常常很重要. 如果墙与边界表面相交, 这种情形通常是相当复杂的 (尤其当向错线可能在交线处成核时). 如果墙平行于表面, 情形稍微简单一些. 我们进一步假定表面的边界条件是切向的, 墙与表面之间的距离 d 远大于 ξ_2, 然后将上面的计算进行推广就会得到下面的结果 [18].

1. 如果边界表面经过定向摩擦, 易取向轴平行 $\boldsymbol{H}$, 那么墙便受到表面的排斥, 每单位面积的斥力, 或压强为

$$p = 8\chi_a H^2 \exp(-2d/\xi_2) \tag{4.32}$$

[189] 2. 如果边界条件是简并的 (即在自由表面处分子沿切向排列), 那么墙便受到表面的吸引, 压强与 (4.32) 式所示的值大小相等, 符号相反. 在这两种情形下, 压强都可以理解为是墙和距墙为 $2d$ 远的像之间的相互作用的结果.

原则上, 根据情形 1, 在两块经过表面处理的玻璃片之间的墙, 由于受到玻璃片的斥力, 可能会处于稳定的状态. 人们可能考虑下列产生墙的过程: (a) 在无外场时, 从平面排列出发, 将两块玻璃片中的任意一块旋转 180°, 这样就产生了一个 "扭曲盒"; (b) 沿玻璃片的易取向轴施加磁场 $\boldsymbol{H}$, "扭曲盒" 就会在液晶层的中分面上收缩成一面墙. 但是, 实际上, 一旦我们将玻璃片扭曲超过 90° 时, 一些向错环就会在液晶层的表面成核, 并且弛豫了扭力. 因此操作 (a) 只能在一个很短的瞬间进行 (我们将在第 5 章再来讨论这些瞬态效应).

4.4.2 由 Frederiks 转变形成的墙

我们在第 3.2 节中已经讨论过了 Frederiks 转变. 在所有这些转变中, 我们垂直于单畴向列相的光轴施加一个磁场, 当超过某个阈值场强 H_c

时, 便观察到了畴变. 对于一个给定的 $H > H_c$, 系统可以产生两种不同的 (然而是等价的) 畸变方式: 一个例子即如图 4.18 所示. 这种情况对应于各种 Frederiks 转变分类中的情形 1, 即从平面排列转变成垂直排列.

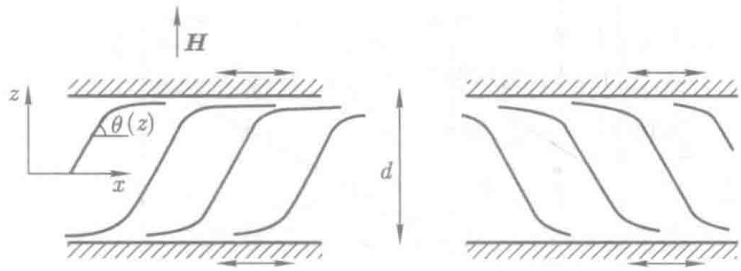


图 4.18 当场强超过 Frederiks 临界值时所形成两种类型的畴.

当 $H > H_c$ 时, 向列相中出现了许多畴, 这些畴相应于两种畸变方式中的一种. 具有相反畸变状态的两个畴之间的边界就是墙 †. Brochard 对这些墙的结构进行了理论分析 [19], 它们和上面描述的 Helfrich 墙的结构有显著的区别.

此外, 墙可能平行或垂直于易取向轴, 我们选择平行情形 (扭曲墙) 来进行讨论. 当 H 接近 H_c 时, 墙的厚度很大, 为 $2\kappa_2^{-1}$ 的量级, 这里倒易长度 κ_2 定义为 [190]

$$\xi_2^2\kappa_2^2 = 1 - (H_c/H)^2 \quad (H \to H_c)$$

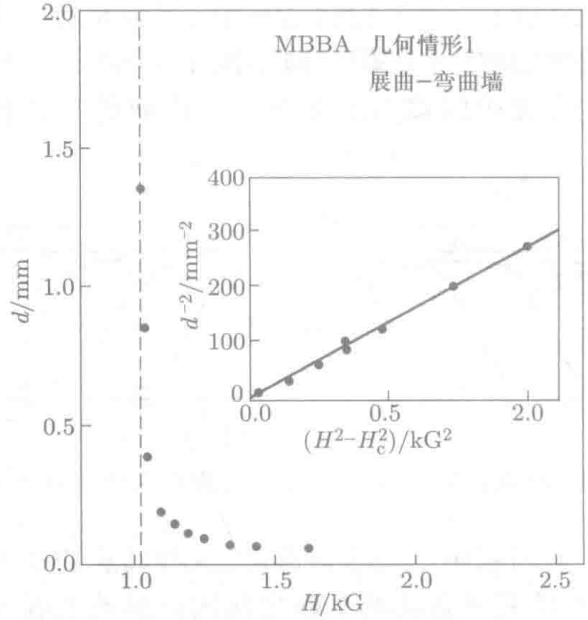
从一般相变理论的观点来看, 当 $H \to H_c$ 时, κ^{-1} 的发散是很自然的. Frederiks 转变是二级转变, 而接近通常二级相变点时相干长度会发散 [20]. 图 4.19 表明 $H \to H_c$ 时墙厚度的增加.

当突然施加一个 $H > H_c$ 的磁场时, 样品中会出现许多畴. 过了一会儿, 许多小的畴收缩以至消失, 只剩下几个大的环. 如果使磁场方向稍许倾斜一点, 那么环内的能量可能降低, 因此可以使环保持不动 (如同 Meyer 在研究向错时所使用的技术). 由于墙平行于易取向轴的部分 (扭曲墙) 比墙垂直于易取向轴的部分 (第 3.2 节情形 1 中的弯曲墙) 的能量小, 所以环不是圆形的. 因此根据对环的椭圆离心率的研究, 就可以推知两个弹性常数之比. L. Léger 作了这种类型的实验 (不过是按第 3.2 节中图 3.13 分类中的情形 1 和情形 3 来进行的 ‡) [21].

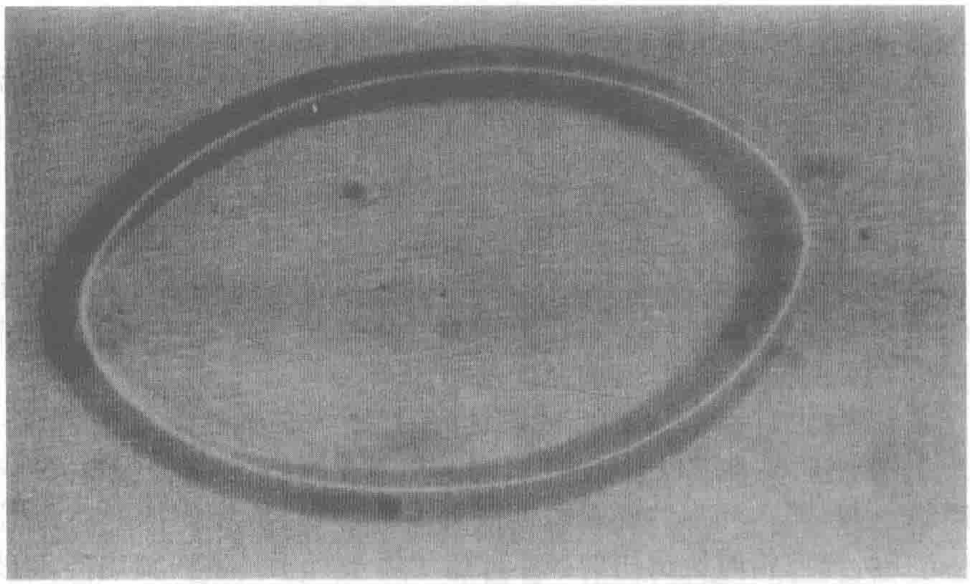
† 至少对于 H 不是太大时是这样, 当场很大时, 情形要复杂得多, 本节后面将讨论这个问题.

‡ 译者注: 原书中说 Léger 的实验是按第 3.2 节中的情形 2 来进行的, 实际上, Léger 在其博士论文中对第 3.2 节中三种几何情形都进行了实验, 不过在正式发表时只提到情形 1 的情形 3.

[191]



(a)



(b)

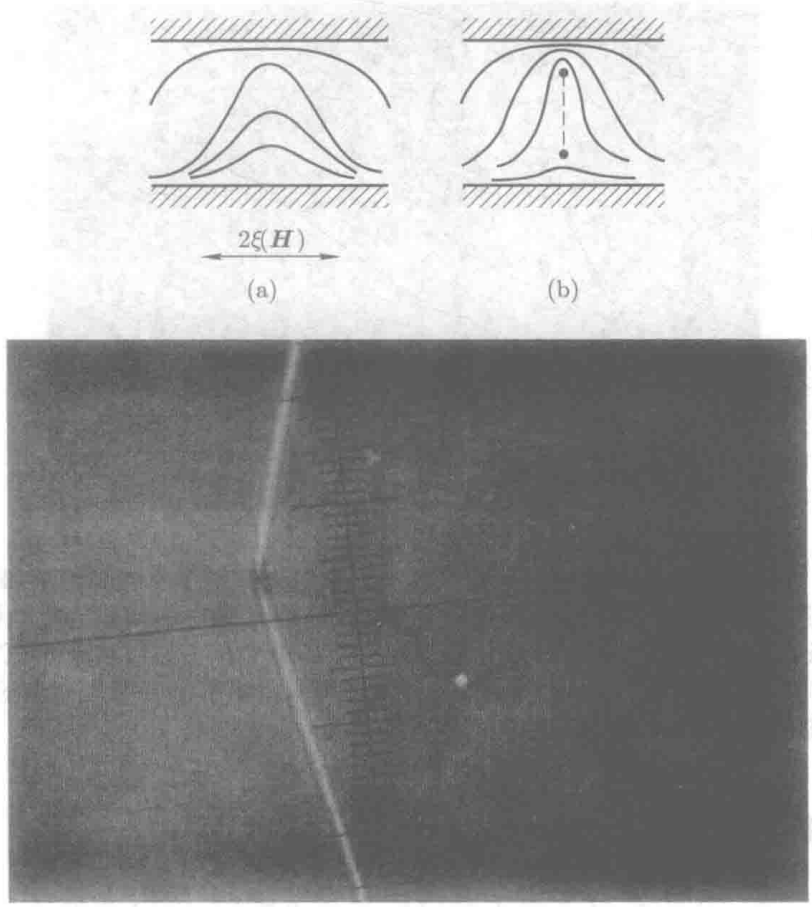
图 4.19 (a) 墙的厚度 d 是磁场 $\boldsymbol{H}$ 的函数 (从垂直入射单色光的干涉条纹可以求出 d), 请注意, d 在 Frederiks 阈值 ($H/H_c \to 1$) 时是发散的 (承蒙 L. Léger 提供); (b) 在垂直排列向平面排列的转变中所形成的一个闭合的墙, 椭圆长轴沿着磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向.

总之, 墙最令人感兴趣的特征 (与向错线正相反) 在于利用连续体理论可以很好地分析它所有的性质——而对于向错线来说, 芯效应常常是不可忽略的. 例如, 墙在表面所形成的核很大 (为墙的厚度的数量级), 因

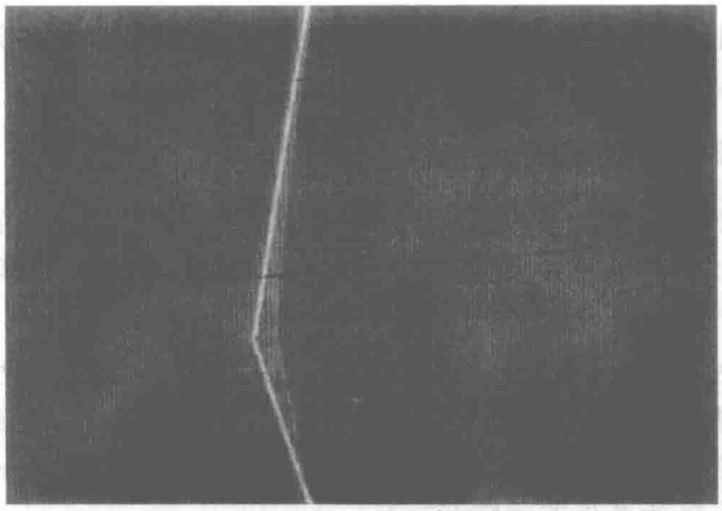
此对表面上的原子缺陷很不敏感; 而另一方面, 向错线是在分子尺度上成核, 所以不容易控制.

4.4.3 从墙到向错线的转变 —— "箍缩"

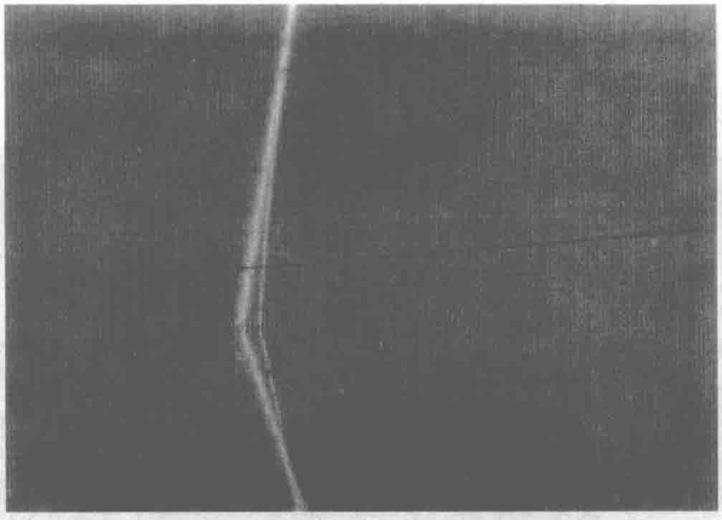
考虑图 4.20 中的墙, 如果我们增大磁场 H, 那么墙区域的畸变也逐渐增大 (κ^{-1} 减小), 最后当磁场达到某一个值 H' 时, 就会出现一对向错线 (强度分别为 $m=-\frac{1}{2}$ 和 $m=+\frac{1}{2}$). Y. Bouligand 把这个过程叫做 "箍缩". 磁场 H' 与所选择的系统有关, 不过其典型值为 $2H_c$ 的数量级. 这种从墙到向错线的转变首先是由 R. B. Meyer 观察到的 (私人通讯), Rault 在胆甾相中 (墙的结构要复杂得多) 发现了类似的转变 [22], Freiburg 小组还研究了电场所产生的箍缩 [23]. [192]



[193]



(d)



(e)

图 4.20 "箍缩": 墙 (a) 转变成向错线系统 (b). 在白光照射下所看到的墙如 (c) 所示; 在 (d) 中所观察的区域和 (c) 相同, 不过磁场 H 更大些, 图中的像是将显微镜聚焦在上面一条向错线, 下面一条向错线是模糊的; 在 (e) 中像是将显微镜聚焦在下面一条向错线, 为了避免两条向错线完全叠在一起, 利用弯曲墙就能方便地做到这点 (承蒙 L. Léger 提供).

[194]

4.5 脐点

另一类 Frederiks 转变由于能够产生光滑缺陷, 所以也是令人感兴趣的. 将负介电各向异性的材料制备成垂直排列织构, 当样品受到一个垂直于玻璃片的电场 $\boldsymbol{E}$ (沿 z 方向), 就能产生这种转变 (图 4.21). 当电场超过某一个 Frederiks 阈值场强 E_c 时, 液晶层中分面上的分子就要倾斜, 不过它们可以向 x, y 平面内的任何一个方向倾斜, 我们用单位矢量 $\boldsymbol{c}$ 来定

义所选定的倾斜方向. 若用垂直光束来观察时, 沿 $\boldsymbol{c}$ 倾斜的区域就像一层双折射材料, 其中一条中性线平行于 $\boldsymbol{c}$. 然而必须注意 $\boldsymbol{c}$ 和 $-\boldsymbol{c}$ 是不等价的.

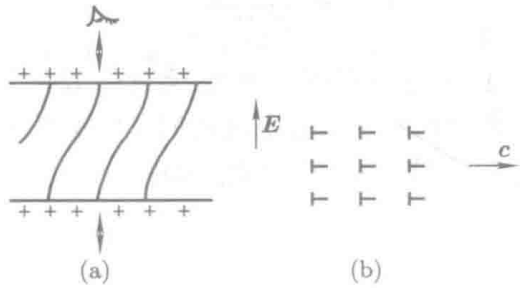


图 4.21　具有垂直排列边界条件的负介电各向异性 $\varepsilon_a < 0$ 的向列相在电场 $\boldsymbol{E}$ 的作用下, 产生了 "简并" 的 Frederiks 转变 (假定所有的电流体动力学效应都不存在). 当电场超过阈值场强 E_c 时, 分子向液晶层平面内任意方向 $\boldsymbol{c}$ 倾斜. (a) 侧视图; (b) 观察者透过玻璃片所看到的分子排列.

在一个理想的样品中, $\boldsymbol{c}$ 与 x 和 y 应该无关, 但是实际上侧面边界条件使 $\boldsymbol{c}$ 矢量场产生了一些畸变. 事实上对这个问题我们可以建立一个二维的 Frank 弹性理论, 它包括两个弹性常数 ("$\boldsymbol{c}$ 展曲" 和 "$\boldsymbol{c}$ 弯曲"), 同时在 $\boldsymbol{c}$ 矢量场中也能发现奇异点 (图 4.22). Orsay 小组把这些奇异点称为

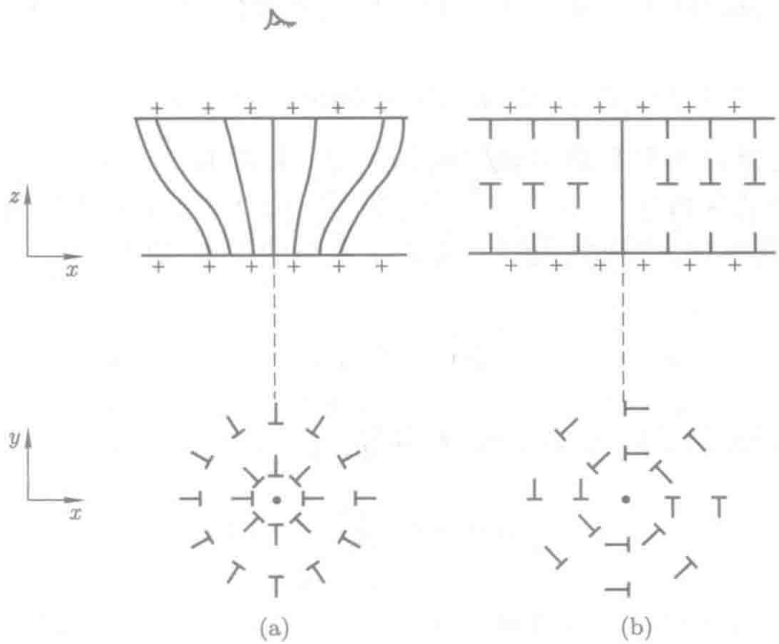


图 4.22　图 4.21 的简并情形中得到的 "脐点". (a) 芯处以展曲为主; (b) 芯处以扭曲为主.

"脐点"[24], 它们只可能有整数强度 (±1). 脐点有一个有趣的特征, 就是 (至少对于场强 E 不是不太大时) 它们的芯是连续的; 芯的大小基本上等于

$$\kappa^{-1} = \frac{DE_{\mathrm{c}}}{\pi(E_{\mathrm{c}}^2 - E^2)^{\frac{1}{2}}}$$

(D 总是指样品厚度). 在芯内指向矢 $\boldsymbol{n}$ 连续变化 [24]: 因此可以精确计算脐点的静力学和动力学性质. 在切变流动时 (上板平行于下板运动) 脐点表现出显著的畸变和运动 (见参考文献 [25]).

4.6 表面向错

M. Kleman 和 C. Williams [26] 对附着在固体–向列相界面上向错线的特殊性质特别进行了观察. 最近 M. Kleman 和 G. Ruschenkow 又作了进一步的研究 [27]. 这些向错线是不动的, 它们的形状对固体的微观匀整性常常很敏感. 这些向错线很容易与样品内部的向错线区别开来.

Vitek 和 Kleman 对这些向错线的结构进行了详细的分析 [28], 早些时候 Meyer 所作的一些工作 [11] 也与这个问题有关. 向错线的结构主要与锚定能的大小有关, 锚定能使得表面形成一个择优的特殊取向. 如果锚定能较小, 或者换句话说, 如果图 3.8 所定义的外推长度 b 很大, 则表面向错线将在数量级为 b 的距离上弥散开, 这可以从下面的讨论中看出.
[195] 例如, 在 x, y 平面内考虑一个具有切向边界条件的界面, (每平方厘米的) 锚定能为

$$f_{\mathrm{surf}} = \frac{1}{2} A \sin^2\theta \tag{4.33}$$

式中 θ 为指向矢与易取向轴之间的夹角. 采用单一弹性常数近似, 在整
[196] 个向列相的区域中 ($z > 0$), 平面畸变 (第 4.2.2.2 节中所述的类型) 仍由 $\nabla^2\theta = 0$ 所决定. 表面的边界条件表示力矩的平衡, 故有

$$\frac{\partial f_{\mathrm{surf}}}{\partial \theta} = K \left.\frac{\partial \theta}{\partial z}\right|_{z=0}$$

或者利用外推长度 b [(3.33) 式] 表示为

$$\frac{1}{b}\sin\theta\cos\theta - \left.\frac{\partial\theta}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \tag{4.34}$$

根据 (4.4) 式的讨论可以得到解 $\theta(x, y, z)$. 对于一条平行于 y 轴的向错线, 解为 [11, 28]

$$\tan\theta = \frac{z+b}{x} \tag{4.35}$$

容易验证, 边界条件 (4.34) 式正确地被满足了. 在界面处 ($z=0$) 所精确取定的 (4.35) 式表明当 x 从 $-\infty$ 变到 $+\infty$ 时, θ 从 0 变到 π, 主要的变化是在间隔 $2b$ 内发生.

令人感兴趣的是, 既然在许多实际的条件中 b 为微米数量级, 因此对 $\theta(z=0)$ 进行仔细的光学测量, 就可以确定 b, 或者更一般地, 测量出锚定能.

参考文献

1. Friedel, G. *Ann. Phys., Paris* **19**, 273 (1922).
2. Frank, F. C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
3. Rault, J. *C.R. Acad. Sci., Paris* **272**, 1275 (1971).
4. Cladis, P., Kleman, M., and Pieranski, P. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B273**, 275 (1971).
5. Friedel, J. and Kleman, M. In *Fundamental aspects of the theory of dislocations*, National Bureau of Standards Special Publication no 317, Vol. I, p. 607. National Bureau of Standards, Washington DC (1970); Kleman, M. and Friedel, J. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 43 (1969). For a more recent analysis see: Kleman, M. *Points, lignes, parois*, Vols I and II. Les Editions de Physique (1977).
6. Detailed studies on groups of disclinations have been carried out by Ericksen, J. L. In *Liquid crystals and ordered fluids* (ed. J. Johnson and R. S. Porter), p. 181. Plenum Press, New York (1970); Dafermos, C. *Quart. J. Mech. appl. Math.* **33**, 49 (1970).
7. (*a*) Meyer, R. B. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **16**, 355 (1972); (*b*) de Gennes, P. G. *Solid State Commun.* **8**, 213 (1970).
8. (*a*) Williams. R. *J. chem. Phys.* **50**, 1324 (1969). The optical rotations observed by Williams are due to his use of a binocular microscope with beams tilted from the vertical. When such a beam propagates, for example, in the y, z-plane, it enters [197] into the thickness ξ below the surface through regions where the optical axis is progressively rotating. (*b*) Williams, R. *et al. J. Appl. Phys.* **43**, 3685 (1972).
9. Friedel, J. and de Gennes, P. G. *C.R. Acad. Sci., Paris* **258**, 257 (1969).
10. Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969); unpublished D.Phil. thesis, Harvard University (1969).
11. Meyer, R. B. *Phil. Mag.* **27**, 405 (1973).
12. Cladis, P. and Kleman, M. *J. Phys. (Paris)* **33**, 591 (1972).
13. Rault, J. Unpublished D.Phil. thesis, Orsay (1971).
14. Williams, R. and Bouligand, Y. *J. Phys. (Paris)* **35**, 589 (1974).
15. Nabarro, F. R. N. *J. Phys. (Paris)* **33**, 1089 (1972).

16. (*a*) Dubois Violette, E. and Parodi, O. *J. Phys.* (*Paris*) **30** (Suppl. C4), 57 (1969); (*b*) Candau, S., LeRoy, P., and Debeauvais, F. *Mol. Cryst.* **23**, 283 (1973); Press, M. and Arrot, A. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 177 (1975); (*c*) Saupe, A. *Mol. Cryst.* **21**, 211 (1973); (*d*) Williams, C., Cladis, P., and Kleman, M. *Mol. Cryst.* **21**, 355 (1973).

17. Helfrich, W. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1518 (1968).

18. de Gennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) **32**, 789 (1971).

19. Brochard, F. *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 607 (1972).

20. See, for example, Stanley, H. E. *Introduction to phase transitions.* Oxford University Press, Oxford (1971).

21. Léger, L. *Mol. Cryst.* **24**, 33 (1973).

22. Rault, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **16**, 143 (1972).

23. Stieb, A., Baur, G., and Meier, G. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* 36 (Suppl. C1), 185 (1975).

24. Rapini, A. *J. Phys.* (*Paris*) **34**, 629 (1973).

25. Rapini, A., Léger, L., and Martinet, A. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 194 (1975).

26. Kleman, M. and Williams, C. *Phil. Mag.* **28**, 725 (1973); see also Williams, C. Thèse 3e cycle, Orsay (1973).

27. Ruschenkov, G. Thèse 3e cycle, Orsay (1975). Ruschenkov, G. and Kleman, M. *J. Chem. Phys.* **64**, 23 (1976).

28. Vitek, B. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) **36**. 59 (1975).

第五章

向列相的动力学性质 [198]

"在我们前面深色的浊流滚滚向前. 它仰起了脸在跟我们喃喃而语呢. 这说话声嘁嘁喳喳绵延不绝."

威廉 · 福克纳

5.1 向列相动力学方程

5.1.1 取向和流动之间的耦合

向列相的流动与分子尺寸差不多的通常的有机液体十分相像, 然而流动方式要复杂得多, 并且由于下列原因实验研究也要比各向同性的液体困难得多.

平移运动和内部分子的取向运动会发生耦合. 在大多数情形下, 流动搅乱了分子排列; 反之, 在许多情形中向列相分子排列的变化 (例如, 受到一个外场的作用) 也会引起流动.

为了定量地测量这些效应, 对流动的局部形态进行光学观察将是极其有用的. 遗憾的是向列相是混浊的液体 (其原因并不是偶然的, 见第 3.4 节). 所以实际上, 只能对薄样品 (厚度小于 300μm) 进行光学研究. 这样, 测量黏滞性的常规设备 (基于毛细管、落球、旋转圆柱体等) 都不适于光学观察. 另外, 边界 (如毛细管的内壁) 没有得到处理, 所以向列相分子的排列状态是未知的. 由于这些原因, 因此文献中许多现有的数据都不能用来进行定量的分析.

不过, 利用外场迫使分子定向排列, 或者选用更加精密的检测方法,

如声切变波衰减、非弹性光散射等 (我们将在第 5.2 节中根据向列相动力学来讨论这些实验) 有可能改善这种状况.

从理论的观点看来, 取向和流动之间的耦合是一个非常棘手的问题. 近来主要有两个小组对这个问题进行了分析, 它们代表了两种很不相同的学派:

[199] 1. 一个小组是 Ericksen [1]、Leslie [2] 和 Parodi [3] 等人 (以后用 ELP 表示), 他们根据经典力学建立了一套宏观方法, 大部分现有的数据都是用这种语言来进行分析的.

2. 另一个是 Harvard 小组, 最近他们根据相关函数的研究建立了一套微观方法 [4a], 然后又直接用宏观方法重写了所得到的结果, 并且推广到其他的中间相中去 [4b].

两种方法在内容上基本是相同的. 这里我们将介绍 ELP 理论 (稍微作了点修正), 然后稍许改变一下变量, 来说明如何能得到 Harvard 小组的公式.

5.1.2 动力学变量的选择

ELP 方法的第一个假设是在向列型液晶中动力学状态必须用下面两个变量来表征:

1. 给出物质流动的速度场 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$;
2. 描写分子排列局域态的单位矢量 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ (指向矢).

Harvard 小组在早期的工作中就对此提出了疑问 [5]. 他们提出了一个完全不同的理论, 在这个理论中, 假定只用速度场 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$ 就足以表征液晶的形态, 而指向矢并不是一个独立的变量, 它的取向可以从 $\boldsymbol{v}$ 的梯度求得. 因此, 在这种图像中光轴的旋转只可能在有宏观 (非均匀的) 流动的情形下产生.

实际上, 在适当的几何条件下, 利用外场使指向矢 $\boldsymbol{n}$ 旋转而又不产生分子的宏观位移 ($\boldsymbol{v} \equiv 0$), 这在实验上是可能实现的. 纯扭曲的平面畸变就是发现这种性质的一个很好的例子 (图 5.1). 对两块经过定向摩擦的玻璃片之间的向列相单晶施加一个磁场 $\boldsymbol{H}$, 该磁场的方向与玻璃片平行, 并与未受扰动的光轴形成夹角 $\psi\left(<\dfrac{\pi}{2}\right)$. 若 H 足够大 [$\xi(H)$ 比样品厚度 d 小很多], 则位于液晶层中间部分的分子将旋转 ψ 角. 为了搞清分子

旋转是否产生回流 (backflow), 我们观察飘浮在向列相中的灰尘粒子来判断液晶是否在流动 [Y. Galerne, 未出版], 结果是否定的. 在这种几何条件下, 光轴的旋转并未产生任何宏观位移. 有人利用非弹性光散射对这个问题又作了更精密的实验 [6], 并且得到了同样的结论: 用参考文献 [5] 中所提出的状态参量来描写向列相的状态是不够的, 而 ELP 的参量选择是合适的.

我们也应该在指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的使用上加一个词, 即恒定长度 ($\boldsymbol{n}^2 \equiv 1$). 当然, 正如在静态连续体理论中 (第 3.1 节) 所提到的那样, 在畸变状态时, 双折射的大小稍微要作些修正. 然而在低于向列相–各向同性相的相变点 T_c 的所有温度时这个效应都是很小的. 另一方面, 在有序相中, 与序参数大小的变化相关的特征频率很高, 因此对于流体动力学来说就用不着作修正, 所以我们必须忽略这些变化 †. [200]

5.1.3 流动向列相的熵源

5.1.3.1 损耗的本质

我们希望在空间变化缓慢和低频的极限 ("流体动力学极限") 条件下写下变量 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{n}$ 的运动方程. 第一步是建立一个公式, 这个公式给出流体中所有摩擦过程所产生的耗散, 或者称之为熵源. 为简单起见, 我们只考虑等温过程 (不存在温度梯度), 然后我们将会发现两种类型的耗散损失: 一种是通常的黏滞效应, 另一种是光轴相对于背景流体的旋转所引起的损失.

我们这里推导熵源的方法与 de Groot 和 Mazur[7] 在研究各向同性流体时所使用的方法十分相近. 向列相所贮存的自由能具有如下的形式

$$\int \left\{ \frac{1}{2}\rho v^2 + F_0 + F_\mathrm{d} + F_\mathrm{m} \right\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

第一项代表动能 (ρ 是密度), F_0 是内部自由能, 它与密度有关, F_d 是畸变引起的 Frank 自由能, F_m 代表指向矢与外磁场 $\boldsymbol{H}$ 之间的耦合. 注意, 在自由能中并不包括任何表面项, 这意味着我们只考虑强锚定情形.

在下面所有的讨论中, 我们假定 (如同在第 3 章中那样) $\boldsymbol{H}$ 在空间中是均匀的. 另外, 为了简单起见, 在讨论中不考虑电场的作用, 或者像重力这样的体力效应.

对于等温过程, 耗散 $T\dot{S}$ 等于所贮存的自由能的减少

$$T\dot{S} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int \left\{ \frac{1}{2}\rho v^2 + F_0 + F_\mathrm{d} + F_\mathrm{m} \right\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{5.1}$$

† 温度超过 T_c 时. 情形就完全不同了, 在第 5.4 节中我们再来讨论这个问题.

现在我们来具体写出 (5.1) 式中各个变量的贡献. 动能项可以从局部的加速度方程求得, 内部自由能可以直接引用第 3 章中流体静力学的讨论结果.

[201] **5.1.3.2 总应力和黏滞应力的定义**

流体的加速度方程可以写成

$$\rho\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v_\beta = \partial_\alpha\sigma_{\alpha\beta} \tag{5.2}$$

式中 $\sigma_{\alpha\beta}$ 称为应力张量. 必须强调 $\sigma_{\alpha\beta}$ 不是唯一地由 (5.2) 式来定义. 若作变换 $\sigma_{\alpha\beta}\to\sigma_{\alpha\beta}+g_{\alpha\beta}$, 只要 $\partial_\alpha g_{\alpha\beta}=0$, 那么加速度并不因此而改变.

将 (5.2) 式代入 (5.1) 式, 然后分部积分, 便得到

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int\sigma_{\alpha\beta}\partial_\alpha v_\beta\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \text{表面项} \tag{5.3}$$

现在来求 $F_0+F_\mathrm{d}+F_\mathrm{m}$ 对熵源的贡献, 这可以从 (3.101) 式得到 (令 $F_\mathrm{g}=0$), 并等于

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\{F_0+F_\mathrm{d}+F_\mathrm{m}\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int(-\sigma^\mathrm{e}_{\alpha\beta}\partial_\alpha v_\beta + \boldsymbol{h}\cdot\dot{\boldsymbol{n}})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \text{表面项} \tag{5.4}$$

式中 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{e}$ 是 *Ericksen* 应力 [(3.100) 式], $\boldsymbol{h}$ 是分子场 [(3.89) 式], 并且

$$\dot{\boldsymbol{n}} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\boldsymbol{n}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{n} \tag{5.5}$$

是 $\boldsymbol{n}$ 的物质导数 (运动分子单位时间内 $\boldsymbol{n}$ 的变化).

将 (5.3) 式和 (5.4) 式的贡献加起来, 我们就得到

$$T\dot{S} = \int\{(\sigma_{\alpha\beta}-\sigma^\mathrm{e}_{\alpha\beta})\partial_\alpha v_\beta + \boldsymbol{h}\cdot\dot{\boldsymbol{n}}\}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \text{表面项} \tag{5.6}$$

实际应力 $\boldsymbol{\sigma}$ 和平衡应力 $\boldsymbol{\sigma}^\mathrm{e}$ 之差叫做黏滞应力 $\boldsymbol{\sigma}'$

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} - \sigma^\mathrm{e}_{\alpha\beta} \tag{5.7}$$

5.1.3.3 黏滞应力的反对称部分

一般说来, 张量 $\sigma'_{\alpha\beta}$ 不是对称张量. 为了表征该张量的反对称部分, 我们引入一个矢量 $\boldsymbol{\Gamma}$:

$$\Gamma_z = -\sigma'_{xy} + \sigma'_{yx}, \text{ 等} \tag{5.8}$$

现在我们的第一个任务就是求出 $\boldsymbol{\Gamma}$ 的具体表达式. 首先考虑积分

$$\dot{L} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}\times\rho\boldsymbol{v} \tag{5.9}$$

这代表样品角动量的变化率, 即作用在液体上的总力矩. 这里 $\dot{L}$ 包括下列贡献: [202]

(1) 磁矩

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H} \tag{5.10}$$

式中 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ 是向列相的局域磁化强度 [见 (3.45) 式和 (3.48) 式];

(2) 外应力 $(\boldsymbol{\sigma})$ 作用在样品边界上所产生的力矩

$$\int \boldsymbol{r}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\sigma}) \tag{5.11}$$

式中 $\mathrm{d}\boldsymbol{S}$ 是边界上的面元矢量 (从流体内部指向外部), 并且 $(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\sigma})_\alpha = \mathrm{d}S_\beta\sigma_{\beta\alpha}$;

(3) 边界处作用在指向矢上的力矩. 对于平衡情形, 这种力矩已经在第 3 章中讨论过了 [(3.115) 式], 并且得到

$$\int \boldsymbol{n}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\pi}) \tag{5.12}$$

式中 $\pi_{\alpha\beta}$ 由 (3.90) 式定义. 这里我们仅讨论 "强锚定" 情形, 因为在这种情形下表面上没有特别的损失, 因此即使不处于平衡时, 用 (5.12) 式表示表面力矩也是正确的.

将 (5.10)—(5.12) 式的贡献加起来, 就得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int(\boldsymbol{r}\times\rho\boldsymbol{v})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int\{\boldsymbol{r}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\sigma}) + \boldsymbol{n}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\pi})\} \tag{5.13}$$

现在我们利用 (5.2) 式将 (5.13) 式中等号的左边进行变换, 并将所得到的结果进行分部积分, 便有

$$\int(\sigma_{yx}-\sigma_{xy})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int(\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H})_z\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int\{\boldsymbol{n}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\pi})\}_z \tag{5.14}$$

我们把 (5.14) 式中等号的左边写成 $\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}+\boldsymbol{\sigma}'$. $\boldsymbol{\sigma}'$ 的贡献简单就是 $\Gamma_{z'}$, $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 的贡献在 (3.110) 式中已经计算过了 †, 于是

$$\int(\sigma^{\mathrm{e}}_{yx}-\sigma^{\mathrm{e}}_{xy})\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int\{\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}-\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{h}\}_z\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int\{\boldsymbol{n}\times(\mathrm{d}\boldsymbol{S}:\boldsymbol{\pi})\}_z \tag{5.15}$$

† (3.110) 式中出现的是另一个张量 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{d}}$, 不过 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{d}}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 有相同的反对称部分 [见 (3.100) 式].

把这些结果代入 (5.14) 式, 我们看到磁场项和 $\boldsymbol{\pi}$ 项为零, 只剩下

$$\int \{\boldsymbol{\Gamma} - \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{h}\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{5.16}$$

[203] 因此我们得到

$$\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{h} \tag{5.17}$$

物理上我们可以说 $\boldsymbol{\Gamma}$ 是内部自由度 $(\boldsymbol{n})$ 作用在流动上每单位体积的力矩. 既然从第 3 章中得知在平衡时 $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{h}$ 共线, 所以只有在不平衡时这个力矩才不等于零. 张量 $\boldsymbol{\sigma}'$ [(5.8) 式] 缺少对称性简单地反映了存在这些体力矩的事实.

5.1.3.4 熵源的最后表达式

现在让我们再回到给出耗散的 (5.6) 式. 将速度梯度张量 $\partial_\alpha v_\beta$ 写成一个对称部分和一个反对称部分较为方便, 对称部分为

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha) \tag{5.18}$$

而反对称部分与矢量

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v} \tag{5.19}$$

有关.

同样地, 我们将 $\boldsymbol{\sigma}'$ 的对称部分称为 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$. 利用这些定义以及 (5.8) 式 $\boldsymbol{\Gamma}$ 的定义, 可以将 (5.6) 式作变换并且得到

$$T\dot{S} = \int \{\boldsymbol{A} : \boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}} - \boldsymbol{\Gamma} \cdot \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{h} \cdot \dot{\boldsymbol{n}}\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{5.20}$$

然后将 $\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{h}$ [(5.17) 式] 代入这个结果中, 得到

$$T\dot{S} = \int \{\boldsymbol{A} : \boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}} + \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{N}\} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{5.21}$$

式中

$$\boldsymbol{N} = \dot{\boldsymbol{n}} - \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{n} \tag{5.22}$$

矢量 $\boldsymbol{N}$ 代表指向矢相对于背景流体的变化速率. (5.21) 式是向列相动力学的基本方程, 它表示了我们在本节开头所说的两种耗散类型: 切变流动耗散和光轴旋转耗散.

有趣的是对于刚性旋转, 熵源为零, 即: 如果分子和指向矢都绕某一个轴以相同的角速度旋转, 那么我们就有 $A_{\alpha\beta} = 0$, 以及 $N_\alpha = 0$. 因此, 根据 (5.21) 式, $T\dot{S} = 0$. 有时认为这个性质是明显的, 所以又把它作为导出

(5.21) 式的出发点. 比这里所用的更为详尽的 (和费力的) 推导基本上是根据 (5.15) 式进行的. 正如在第 3 章中所解释的那样, 这个方程完全表明畸变自由能 F_{d} 是一个标量 [即 $\operatorname{div}\boldsymbol{n}, \boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$ 和 $(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2$ 的函数]. 因此在两种推导中物理内容是相同的.

5.1.4 摩擦定律 [204]

5.1.4.1 通量和力的定义

在研究不可逆过程时, 习惯上将每一项对熵源的贡献写成 "通量" 和 "共轭力" 的乘积 (关于这些概念的一般介绍, 我们再次建议读者去查阅 de Groot 和 Mazur 的著作 [7]). 这里, 熵源由 (5.21) 式给出, 我们把对称张量的分量 $A_{\alpha\beta}$ 和矢量的分量 N_μ 选作为通量 †. 张量 $\boldsymbol{A}$ 有六个独立分量, 矢量 $\boldsymbol{N}$ 有三个独立分量 ‡. 根据 (5.21) 式, 于是我们可以说

$$\begin{aligned}&\sigma^{\mathrm{s}}_{xx} \text{ 是 } A_{xx} \text{ 的共轭力}\\&2\sigma^{\mathrm{s}}_{xy} \text{ 是 } A_{xy} \text{ 的共轭力, 等等}\\&h_\alpha \text{ 是 } N_\alpha \text{ 的共轭力}\end{aligned} \tag{5.23}$$

非对角元素中的因子 2 表示像 $\sigma^{\mathrm{s}}_{xy}A_{xy}$ 这样的项在熵源表达式 (5.21) 中出现两次.

5.1.4.2 摩擦系数

现在我们可以着手写出一套用通量表示力 (或者反过来) 的唯象方程. 在现阶段我们假定分子尺度上的通量很小——例如, 由 $\boldsymbol{N}$ 所描写的旋转速度比一个分子的旋转频率特征要慢得多, 这种缓慢运动极限正是所有的流体动力学理论所需要的.

在通量很小的条件下, 力是能量的线性函数. 我们把这个关系写成下面的形式.

$$\sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta\gamma\delta}A_{\gamma\delta} + M_{\alpha\beta\gamma}N_\gamma \tag{5.24}$$

$$h_\gamma = M'_{\alpha\beta\gamma}A_{\alpha\beta} + P_{\gamma\delta}N_\delta \tag{5.25}$$

所有的系数 L、M、M'、P 都具有黏滞率的量纲, 即 $M\times L^{-1}\times T^{-1}$. 为了看清这一点, 只要注意到 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 具有单位体积能量的量纲, $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 具有频率的量纲就足够了.

† 根据这种选择, 在时间反演操作下所有的通量都是奇函数, 而所有的力都是偶函数.

‡ $\boldsymbol{N}$ 的分量由 $N_\mu n_\mu = 0$ 所联系, 然而通量之间的线性相关并没有使 Onsager 关系失效, 见 de Groot 和 Mazur [参考文献 [7] 第 6.3 节].

对于感兴趣的抗磁性材料, 磁场 $\boldsymbol{H}$ 对摩擦系数的影响完全可以忽略不计, 这样就使问题大为简化.

Onsager 定理提供了另一种简化 [7], 该定理证明矩阵 M 和 M' 是相等的

[205]

$$M_{\alpha\beta\gamma} = M'_{\alpha\beta\gamma} \tag{5.26}$$

为了验证 (5.26) 式中确实包括了 (5.23) 式力的定义中的因子 2, 读者可以这样考虑, 例如, 当力为 $2\sigma^{\mathrm{s}}_{xy}$ 时的表达式 [由 (5.24) 式给出] 中 N_γ 的系数, 该系数等于 $2M_{xy\gamma}$, 现在在 h_γ 的表达式 (5.25) 中, A_{xy} 的系数等于 $2M'_{xy\gamma}$, 根据 Onsager 定理, 这两个系数必须相等, 这个结果与 (5.26) 式相一致.

最后, 矩阵 L、M、P 的结构必须与向列相的局域对称性 ($D_{\infty h}$) 相一致, 因此在 L、M、P 的定义中可能出现的唯一矢量只有局域指向矢 $\boldsymbol{n}$. 另外, 正如我们反复所指出的, 当 $\boldsymbol{n}$ 变成 $-\boldsymbol{n}$ 时, 所有可测量的性质都必须保持不变. 在这样的变换中, $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$ 保持不变, 而 $\boldsymbol{N}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 是奇函数. 满足这些要求的 (5.24) 和 (5.25) 式最一般的形式是

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} = {} & \rho_1\delta_{\alpha\beta}A_{\mu\mu} + \rho_2 n_\alpha n_\beta A_{\mu\mu} + \rho_3\gamma_{\alpha\beta}n_\gamma n_\mu A_{\gamma\mu} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} \\ & + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(\alpha_5+\alpha_6)(n_\alpha A_{\mu\beta} + n_\beta A_{\mu\alpha})n_\mu \\ & + \frac{1}{2}\gamma_2(n_\alpha N_\beta + n_\beta N_\alpha)\end{aligned} \tag{5.27}$$

$$h_\mu = \gamma'_2 n_\alpha A_{\alpha\mu} + \gamma_1 N_\mu \tag{5.28}$$

另外, 所有的系数 $(\rho_{\mathrm{s}}, \alpha_{\mathrm{s}}, \gamma_{\mathrm{s}}, \gamma'_{\mathrm{s}})$ 都具有黏滞率的量纲. Onsager 关系 (5.26) 式给出

$$\gamma'_2 = \gamma_2 \tag{5.29}$$

所以, 在一般情形下, 向列相动力学方程 [(5.27) 和 (5.28) 式] 中有八个独立的系数. 然而, 在大多数实验中所涉及的运动与声波相比要慢得多, 于是可以把流体当作是不可压缩的, 现在我们就只限于考虑这种情形.

5.1.4.3 不可压缩的向列相: Leslie 表述

若流体的密度为常数, 则张量 A 的迹为零

$$A_{\mu\mu} = \operatorname{div}\boldsymbol{v} = 0 \tag{5.30}$$

因此 (5.27) 式中的 (ρ_1) 和 (ρ_2) 项便可以去掉了. 由于 (ρ_3) 项可以化为三个相等的对角线分量, 所以它对熵源 (5.21) 式也没有贡献, 这样就可以把它并到标量压强 p 中去, 从而从方程中略去 (回想一下不可压缩流体的

情形, p 不是从状态方程中得出, 而是一个未知量, 在计算结束时由恒定密度条件来确定).

对于现在的应用, 出发点是加速度方程 (5.2) 式. 把 (5.27) 式变换成一个完全黏滞应力 σ' 的方程较为方便. 由 (5.8) 和 (5.17) 式, 利用分子场 $\boldsymbol{h}$ 可以具体地给出 σ' 的反对称部分, 然后再把分子场 $\boldsymbol{h}$ 写成 (5.28) 式. 综合这些结果, 我们便得到下列方程 [206]

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha \tag{5.31}$$

$$h_\mu = \gamma_1 N_\mu + \gamma_2 n_\alpha A_{\alpha\mu} \tag{5.32}$$

以及如下关系

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \tag{5.33}$$

$$\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 \tag{5.34}$$

系数 α_i 通常叫做 Leslie 系数, 共有六个, 并由一个关系式 (5.34) 所联系 (首先是由 Parodi 得到这个关系式的 [3]). 因此, 不可压缩向列相的动力学实际上只有五个独立的系数, 而且所有的系数都具有黏滞率的量纲. 目前从几个得到数据的例子来看, 五个系数的大小差不多, 典型数值都在 10^{-2} 到 10^{-1}P 之间. 表 5.1 给出了 MBBA 的黏滞率的数值.

5.1.4.4 通量和力的另一种选择

在前几段中, 我们从熵源 (5.21) 式出发, 定义了 $A_{\alpha\beta}$ 和 N_α 为通量 (在时间反演操作下这些量都是奇函数), 而 $\sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta}$ 和 h_α 为力 (在时间反演操作下这些量都是偶函数).

然而, 有时候作另一种选择较为方便, 即将 $\sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta}$ 和 N_α 定义为通量, 而将 $A_{\alpha\beta}$ 和 h_α 定义为力. 这种选择在研究向列相单晶中的微小运动时可以得到非常简洁的公式. 这些公式首先是 Harvard 小组提出来的 [4], 现在我们把它们写出来.

让我们将注意力集中到小振幅运动的问题上. 设未受扰动的指向矢 $\boldsymbol{n}_0$ 沿 z 轴, 已受扰动的指向矢在 x 和 y 方向上有小的分量 $n_x(\boldsymbol{r}), n_y(\boldsymbol{r})$. 我们只讨论应力为 n_x 和 n_y 的一级近似的情形. 前面已经解释过了, 可以任意选取沿 $\boldsymbol{n}$ 的 $\boldsymbol{h}$ 分量. 对于现在的问题, 我们可以假定 h_z 同样为零, 于是将熵源写成

$$T\dot{S} = \sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} + h_x N_x + h_y N_y \tag{5.35}$$

这样就具体地表示出 $\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 仅有的独立分量 (h_z, h_y 和 N_x, N_y). 现在让我们写出一套用 A 和 h 表示 σ^{s} 和 N 的线性关系式, 对于不可压缩的流体来说, 最一般的形式是

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} &= 2\nu_2 A_{\alpha\beta} + 2(\nu_3-\nu_2)(A_{\alpha\mu}n^0_\mu n^0_\beta + A_{\beta\mu}n^0_\mu n^0_\alpha)\\ &\quad +2(\nu_1+\nu_2-2\nu_3)n^0_\alpha n^0_\beta n_\mu A_{\mu\rho}n_\rho - \frac{1}{2}\lambda(n^0_\alpha h_\beta + n^0_\beta h_\alpha) \qquad (5.36)\\ N_i &= h_i/\gamma_1 + \lambda A_{iz} \quad (i=x,y) \qquad (5.37)\end{aligned}$$

[207] 这里需要作一些说明以帮助读者便于理解.

参数 ν_1, ν_2, ν_3 都具有黏滞率的量纲. 如果具体地写出 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$ 分量, 就能更清楚地说明为什么在这种理论中要选择这些量作为基本参数. $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$ 的分量为

$$\begin{aligned}\sigma^{\mathrm{s}}_{xx} &= 2\nu_2 A_{xx}\\ \sigma^{\mathrm{s}}_{xy} &= 2\nu_2 A_{xy}\\ \sigma^{\mathrm{s}}_{xz} &= 2\nu_3 A_{xz} - \frac{1}{2}\lambda h_x\\ \sigma^{\mathrm{s}}_{zz} &= 2\nu_1 A_{zz}\\ \sigma^{\mathrm{s}}_{yz} &= 2\nu_3 A_{yz} - \frac{1}{2}\lambda h_y\end{aligned} \qquad (5.38)$$

参数 λ 是一个无量纲数. 对于一个通量系统, 在时间反演操作下, 一组量是奇函数 (即 $\boldsymbol{A}$), 而另一组量 ($\boldsymbol{h}$) 是偶函数, Onsager 关系要求交叉项系数反号 (见 de Groot 和 Mazur[7]), 这就是为什么我们在 (5.36) 式取 $(-\lambda)$ 而在 (5.37) 式取 $(+\lambda)$ 的原因.

(5.36) 和 (5.37) 式在内容上必须与 Leslie 公式的 (5.31) 和 (5.32) 式相同. 比较这两套关系式 [并且利用恒等式 (5.33) 和 (5.34) 式] 就得到

$$\begin{aligned}2\nu_2 &= \alpha_4\\ 2\nu_3 &= \alpha_4 + \beta\end{aligned} \qquad (5.39)$$

其中 $\beta = \alpha_6 + \alpha_3\lambda = \alpha_5 + \alpha_2\lambda$
以及

$$\lambda = -\gamma_2/\gamma_1 \qquad (5.40)$$

利用能量 A 和 h 可以将熵源表示成

$$T\dot{S} = 2\nu_1 A^2_{zz} + 4\nu_2(A^2_{zx} + A^2_{zy}) + 2\nu_3(A^2_{xx} + A^2_{yy}) + (h^2_x + h^2_y)/\gamma_1 \qquad (5.41)$$

耗散并不包括 λ: 由于这个原因, Harvard 小组将参数 λ 归为 "反应参数" [4]. 熵增加 ($T\dot{S} > 0$) 的条件 (对于不可压缩的流体, 由约束 $A_{\alpha\alpha} \equiv \operatorname{div} \boldsymbol{\nu} = 0$ 求出) 要求 ν_1, ν_2, ν_3 和 γ_1 都是正值.

现在我们讨论在畸变和流动的向列相中 (每单位体积的) 体力的方程, 它是由 (5.2) 式所定义的, 即

$$\rho \frac{\mathrm{d}v_\beta}{\mathrm{d}t} = \partial_\alpha \{\sigma^{\mathrm{e}}_{\alpha\beta} + \sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(n_\beta h_\alpha - n_\alpha h_\beta)\} \tag{5.42}$$

这里 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 是 Ericksen 应力, 并且 [从 (3.100) 式可以看出] 它是 n_x, n_y 的二阶导数. 因此, 在微小运动的近似下, 它完全可以忽略. $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$ 由 (5.36) 式或 (5.38) 式定义. (5.42) 式中的最后一项代表 σ' 的反对称部分, 这是从 (5.8) 和 (5.17) 式中求出来的. 在这一项中, 取 n_x, n_y 的一级近似, 并且用 $n^0_\beta h_\alpha$ 代替 $n_\beta h_\alpha$ 等, 最后我们得到体力为 [208]

$$\rho \frac{\mathrm{d}v_\beta}{\mathrm{d}t} \cong \partial_\alpha \sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(n^0_\beta \partial_\alpha h_\alpha - n^0_\alpha \partial_\alpha h_\beta) \tag{5.43}$$

正如在本章开头所指出的那样, 导致这个体力的应力张量并不是唯一的. Harvard 小组利用这一点, 建立了一个对称应力张量 $\sigma^{\mathrm{H}}_{\alpha\beta}$, 只要 $H = 0$ (体内无外力矩), 就可以得到同样一套体力. Harvard 应力 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{H}}$ 定义为

$$\sigma^{\mathrm{H}}_{\alpha\beta} = \sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\{-n^0_\mu \partial_\mu \pi_{\alpha\beta} - n^0_\mu \partial_\mu \pi_{\beta\alpha} + n^0_\alpha \partial_\mu \pi_{\beta\mu} + n^0_\beta \partial_\mu \pi_{\alpha\mu}\} \tag{5.44}$$

相应的力为

$$\partial_\alpha \sigma^{\mathrm{H}}_{\alpha\beta} = \partial_\alpha \sigma^{\mathrm{s}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\{-n^0_\mu \partial_\mu h_\beta - n^0_\mu \partial_\mu \partial_\alpha \pi_{\beta\alpha} + n^0_\alpha \partial_\alpha \partial_\mu \pi_{\beta\mu} + n^0_\beta \partial_\mu h_\mu\} \tag{5.45}$$

式中我们利用了分子场 $\boldsymbol{h}$ 的方程. 在这里 ($H = 0$), 该方程简化为 $h_\alpha = \partial_\mu \pi_{\mu\alpha}$[†]. (5.45) 式中括号内的第二项和第三项抵消了, 所以 (5.45) 式看上去和 (5.43) 式相同.

对于与向列相单晶微小畸变的有关的许多应用来说, 用 Harvard 应力张量来进行计算会稍许简单些——尤其是因为 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$ 的形式很简单. 另一方面, 对于内力矩等问题则利用 ELP 方法可以得到更详尽的信息.

5.1.4.5 对方程和未知量的总结

现在我们来总结一下在研究不可压缩向列相的运动时有哪些未知量, 有哪些方程.

[†] h_α 由 (3.89) 式定义, 在这个方程中, $\partial F_{\mathrm{d}}/\partial n_\alpha$ 是 n_x, n_y 的二阶导数, 因此在这里可以被略去.

• 未知量

(1) 速度场 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r},t)$

(2) 指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r},t)$

(3) 压强 $p(\boldsymbol{r},t)$

既然 $\boldsymbol{n}$ 是单位矢量, 它只包括两个独立参数, 因此, 整个未知量的数目就是 $3+2+1=6$.

• 方程 (为确定起见, 我们只用 ELP 表述):

(1) 加速度方程 [(5.2) 式], 其中对于可逆部分 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{e}}$, 应力由 (3.100) 式定义; 对于黏滞部分, 应力由 (5.31) 式定义.

[209] (2) 在 (5.32) 式中, 由速度梯度和分子场 $\boldsymbol{h}$ 可以求出指向矢的变化速率, 而从 (3.89) 式又可以由指向矢具体给出分子场 $\boldsymbol{h}$. 初看起来, 既然一个矢量有三个分量, 那么对于 (5.32) 式, 我们就应该有三个方程, 然而必须记住, 既然变换

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{r},t) \to \boldsymbol{h}(\boldsymbol{r},t) + \lambda(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r},t)$$

使得力矩 $\boldsymbol{\Gamma}$ [(5.17) 式] 保持不变, 并且只有 $\boldsymbol{\Gamma}$ 才可观察到, 因此分子场 $\boldsymbol{h}(\boldsymbol{r},t)$ 只由这个变换所定义. 由于有了这个自由度, 所以从 (5.32) 式我们只能得到两个条件.

(3) 不可压缩条件 (5.30) 式.

从上面我们看到, 方程的数目等于 3+2+1=6, 正好等于未知量的数目. 原则上我们有足够的条件来研究宏观运动, 但是实际上有许多困难.

1. 这些方程是十分复杂的——只有对于非常简单的宏观流动, 或是相对于分子整齐排列的状态有微小偏离的情形, 才能得到结果.

2. 这种描写并没有考虑到向错线 (或点) 的影响. 实际上, 向错线在某些耗散流动性质方面可能起着十分重要的作用. 这就表明, 只有从样品中仔细地消除全部的向错线, 那么为检验 ELP 方程而设计的所有流体动力学实验才是有意义的.

5.2 测量 Leslie 系数的实验方法

现在已经有许多关于向列相 (具有可控制的边界条件和排列场的条件) 流动性质的定量研究, 下面我们只列举一些实验方法, 其解释是很简单的.

5.2.1 强取向场作用下的层流

在这类实验中, 分子受到一个恒定磁场 $\boldsymbol{H}$ 的作用而确定地沿一个方向排列 †. "确定" 这个词对应于下列条件:

1. 限制流动的侧壁可能会迫使分子沿不同于磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向的某个择优方向排列. 为了避免这种情形, 流动区域的直径 D 必须远大于在第 3 章中所定义的相干长度 ξ. 于是, 由于侧壁效应所产生的不同于磁场方向的排列只限制在界面附近厚度为 ξ 的一个薄层内, 因此可以忽略: [210]

$$\xi \ll D \quad 或 \quad H \gg \sqrt{\left(\frac{K}{\chi_{\mathrm{a}}}\right)}\frac{1}{D} \tag{5.46}$$

2. 流动本身会破坏分子排列, 在有速度梯度 A 存在的情况下, 一般说来, 将产生一个作用在分子上的流体动力学力矩. 这个力矩可以从 (5.17) 和 (5.32) 式求得, 并具有 (每 cm^3) γA 的数量级, 此处 γ 是 γ_1 和 γ_2 的某个平均值. 这个力矩必然被磁场所产生的恢复力矩所平衡. 恢复力矩的大小是 $\chi_{\mathrm{a}}H^2\sin\theta$, θ 是 $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 之间的夹角 [关于这个力矩的讨论, 见第 3 章 (3.48) 式], 因此 $\sin\theta \sim \gamma A/\chi_{\mathrm{a}}H^2$. 若 $\theta \ll 1$, 或者

$$A \ll \chi_{\mathrm{a}}H^2/\gamma \tag{5.47}$$

则分子排列基本上不受影响.

现在假定两个条件 (5.46) 和 (5.47) 式都满足了, 我们来讨论层流可能有的类型: 根据不同的磁场 $\boldsymbol{H}$ 的相对取向、速度 $\boldsymbol{v}$ 以及速度梯度, 我们发现简单切变有三种典型的几何形式. 图 5.1 中的 (a)、(b)、(c) 表示了这三种可能性. Miesowicz 利用缓慢运动的平板来产生切变, 从而测量了相应的黏滞率 (图 5.2) [8]. 他研究了 PAA 并且发现在 122°C 时其黏滞率的值为 ‡

$$\eta_a = 3.4 \times 10^{-2}\mathrm{P}$$
$$\eta_b = 2.4 \times 10^{-2}\mathrm{P}$$
$$\eta_c = 9.2 \times 10^{-2}\mathrm{P}$$

所测量 η_a、η_b、η_c 的值是如何与 Leslie 系数相联系的? 为了找到这个答案, 我们回到 (5.31) 式, 该式利用切变速率张量 $A_{\alpha\beta}$ 和有效指向矢速度

† (若材料具有正的介电各向异性的话), 也可以用电场 $\boldsymbol{E}$ 迫使分子定向排列, 不过用这种方法需要特别当心, 以避免产生所有可能的电流体动力学不稳定性 (见第 5.3 节).

‡ η_a 的值是从不同温度时的数据外推而得.

$\boldsymbol{N} = \mathrm{d}\boldsymbol{n}/\mathrm{d}t - (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{n})$ 给出了黏滞应力. 在现在的情形下, 沿每一条流线, 都有 $\mathrm{d}\boldsymbol{n}/\mathrm{d}t = 0$, 利用速度梯度可以简单地表示出 $\boldsymbol{\omega} = \dfrac{1}{2}\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}$.

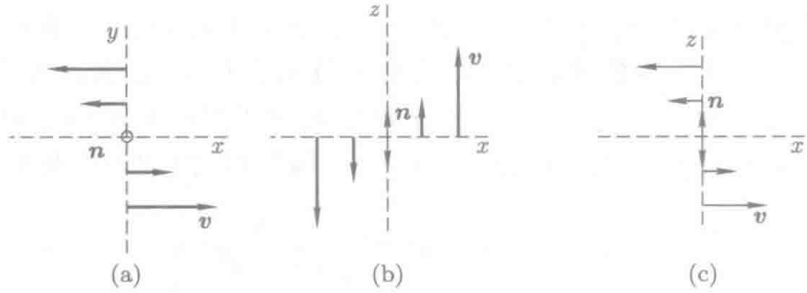


图 5.1 在取向一致的向列相 (指向矢为 $\boldsymbol{n}$) 中测量黏滞率的三种基本几何形式.

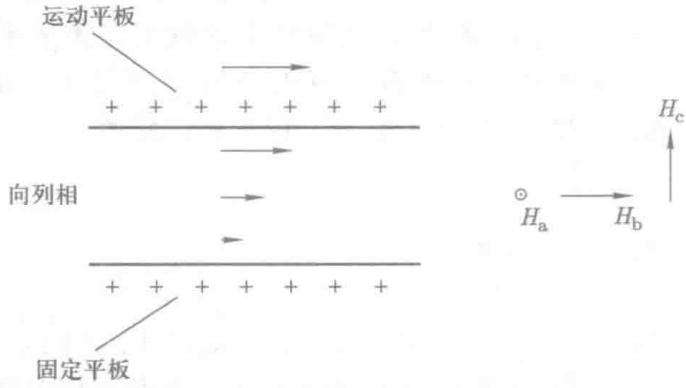


图 5.2 Miesowicz 实验的原理. 迫使分子排列的磁场沿三个基本方向 a、b、c 中的一个, 运动的平板以很低的频率振动, 从振动的衰减可以求出黏滞率.

如果 β 是 $\boldsymbol{v}$ 的方向, α 是速度梯度的方向, 我们就必须求出在垂直于 α 的平面上单位面积沿 β 方向的黏滞力. 利用下标顺序惯例 [见 (5.2) 式], 这个力由应力张量的分量 $\sigma'_{\alpha\beta}$ 给出. 如果已知 $\sigma'_{\alpha\beta}$, 就可以利用下面的方程求出有效黏滞率 η

$$\eta = \frac{\sigma'_{\alpha\beta}}{2A_{\alpha\beta}} \tag{5.48}$$

[211]

现在让我们具体考虑图 5.1 中的三种情形, 各个轴的方向如图所示 (分子和磁场 $\boldsymbol{H}$ 总是沿 z 轴).

对于这三种情形, 我们分别得到

(a)

$$A_{yx} = \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial y}$$

$$\sigma'_{yx} = \alpha_4 A_{yx} \tag{5.49}$$
$$\eta_a = \frac{\sigma'_{yx}}{2A_{yx}} = \frac{1}{2}\alpha_4$$

(b) [212]

$$\begin{aligned} A_{zx} &= \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial x} \\ N_x &= -\omega_y = A_{xz} \\ \sigma'_{xz} &= \alpha_3 N_x + (\alpha_4 + \alpha_6) A_{xz} \\ \eta_b &= \frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) \end{aligned} \tag{5.50}$$

(c)

$$\begin{aligned} A_{zx} &= \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial z} \\ N_x &= -\omega_y = -A_{zx} \\ \sigma_{zx} &= \alpha_2 N_x + (\alpha_4 + \alpha_5) A_{zx} \\ \eta_c &= \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) = \eta_b - \gamma_2 \end{aligned} \tag{5.51}$$

适当应用 (5.39) 和 (5.40) 式, 也可以将这些结果用 Harvard 系数 $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \gamma_1, \lambda)$ 来表示

$$\begin{aligned} \eta_a &= \nu_2 \\ \eta_b &= \nu_3 + \frac{1}{4}\gamma_1(1-\lambda)^2 \\ \eta_c &= \eta_b + \lambda\gamma_1 \end{aligned} \tag{5.52}$$

因此, 从简单切变流动的实验中, 我们可以得到五个摩擦系数之间的三个关系式.

迄今为止, 我们的讨论都限制在简单切变流动的情形. 在水平压强梯度下两块水平板之间所发生的 Poiseuille 流动也是令人感兴趣的. 图 5.3 表示了这种情形, 流动的方向沿 y 轴, z 轴垂直于这两块平板.

如果强磁场 $\boldsymbol{H}$ 的方向平行于三个主要方向的一个 (x, y 或 z), 我们就又测量了一套 Miesowicz 黏滞率. 如果磁场倾斜, 那么所产生的效应更为显著 [9]. 假定 $\boldsymbol{H}$ (以及沿 $\boldsymbol{H}$ 排列的指向矢 $\boldsymbol{n}$) 位于 x, y 平面内, 并且与流线的夹角为 ϕ. 现在我们沿流线方向加上一个驱动梯度 $\partial p/\partial y$, 若沿 y 轴测量压强 (用简单的压力计技术), 我们就会发现为了维持流动必须保持一个横向的压强梯度 $\partial p/\partial x$. 比值 $\partial p/\partial x : \partial p/\partial y$ 仅由 ϕ 决定并且是 ϕ 的奇函数, 当 $\phi = 0$ 和 $\phi = \pi/2$ 时, 比值均等于零. 正如 Pieranski 和 Guyon

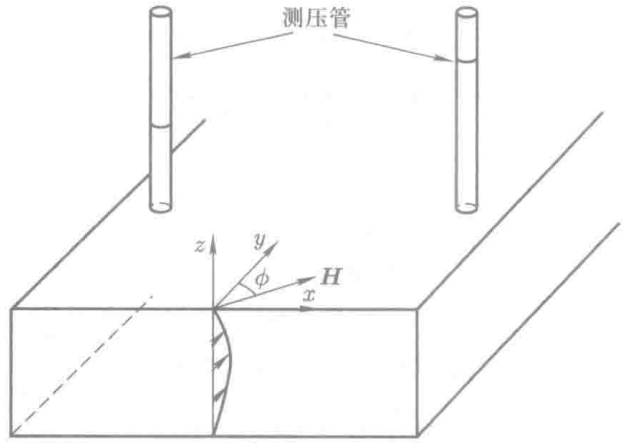


图 5.3 在一个倾斜强磁场作用下的 Poiseuille 流动. 在这个例子中, 分子倾向于使流动偏向右边, 不过由于右边 ($x > 0$) 的压强较高, 所以这个效应被横向压强梯度所平衡.

指出的 [9], 这个效应是 Leslie 应力张量的简单结果. 如果利用 (5.31) 式计算流动场 $\nu_y(z)$ 的黏滞力, 就会发现

$$F_y = (\eta_a \sin^2\phi + \eta_b \cos^2\phi)\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}z} = \eta(\phi)\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}z},$$
$$F_x = (\eta_b - \eta_a)\sin\phi\cos\phi\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}z}$$

[213] 式中 $s = \mathrm{d}v_y/\mathrm{d}z$ 是局部切变速率. 在各向同性流体中, 横向力 F_x 没有对应力, 在速率稳定的流动中, F_x, F_y 必须由压强梯度所平衡, 因此必然有

$$\frac{\partial p}{\partial x} : \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\eta_b - \eta_a}{\eta(\phi)}\sin\phi\cos\phi$$

在 MBBA 中, 这个比值的实验数据与从 Gahwiller 的测量结果所得到的 η_a 和 η_b 的值吻合得很好 (表 5.1).

5.2.2 超声切变波的衰减

最近 Candau 和 Martinoty 用这种实验方法来研究向列相的动力学性质 [10a], 其原理如图 5.4 所示. 一个频率为 ω 的超声切变波在晶体中传播, 当遇到向列相时稍微穿透一点, 然后又反射回来, 由此可以测量反射系数. 在参考文献 [10a] 中 (由于实用上的原因), 入射波是倾斜的. 在目前的分析中, 为了简单起见, 我们只考虑如图 5.4(b) 所示的垂直入射的情形.

图 5.4(b) 所示的实验装置与振动板在流体中运动的 Miesowicz 实验 (图 5.2) 之间有明显的相似之处, 然而也存在一些根本的区别:

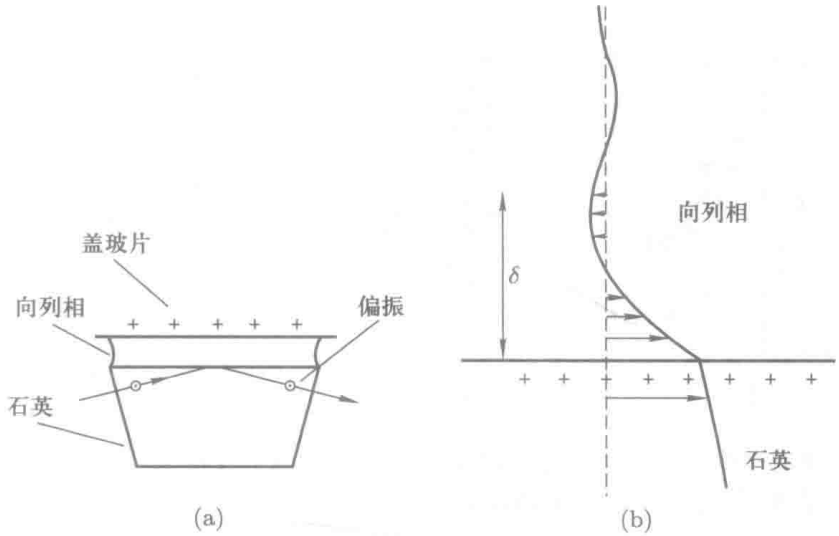


图 5.4 切变波在向列相中衰减的 Candau-Martinoty 实验. (a) 实验装置 (b) 波在向列相中穿透的情形, 穿透厚度 δ 为微米数量级.

1. 频率范围 在高频超声实验中, 只在振动固体附近很薄的一层向列相中产生切变. 对于黏滞率为 η、密度为 ρ 的普通流体, 已知穿透厚度 δ 为 [11] [214]

$$\delta = \left\{ \frac{\eta}{\rho\omega} \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{5.53}$$

我们将看到, 这个结果对于向列型流体也是正确的, η 是 Leslie 系数的某种组合, 若取典型数值 $\rho = 1, \omega/2\pi = 10, \eta = 0.1\text{P}$, 则 $\delta = 4\mu\text{m}$. 另一方面, 在 Miesowicz 的实验中, 平板振动得很慢 ($\omega \to 0$), 厚度 δ 比样品尺寸大, 所以向列相中各点的速度梯度都相同.

2. 取向作用 在 Miesowicz 实验中, 分子受到强磁场 $\boldsymbol{H}$ 的作用而定向排列; 而在超声实验中, 易取向方向是由晶体–向列相界面处的边界条件所确定的 (三种典型情形如图 5.5 所示).

然而, 我们将看到, 不管界面的取向效应如何, 一般说来超声切变总是使得光轴产生一个不可忽略的倾斜角. 由于这个原因, 所以从超声实验求出的有效黏滞率与 Miesowicz 黏滞率 η_a、η_b、η_c 不同.

现在我们用一个例子来说明 "超声黏滞率" $\tilde{\eta}_a$、$\tilde{\eta}_b$、$\tilde{\eta}_c$ 如何与摩擦系数相联系. 我们不考虑图 5.5(a) 中的情形 (这是一种非常特殊的情形, 光轴并不倾斜), 而把注意力集中到 (b) 的情形, 这种情形更有说服力. 我们称 [215]

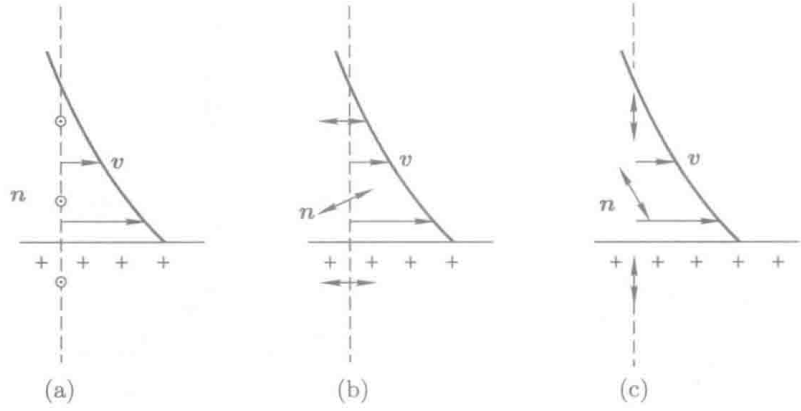


图 5.5 利用声学方法测量切变黏滞率所用的三种基本几何形式, 注意在 (b) 和 (c) 中由于存在流动, 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 明显地倾斜.

垂直于界面的轴为 x, 器壁的易取向方向为 z, 流动速度 $v(x)$ 也平行于 z, 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 几乎平行 z, 但在 (x,z) 平面内稍微倾斜 ($n_z \sim 1, n_x \ll 1, n_y = 0$). 切变速率张量 $A_{\alpha\beta}$ 有一个非零分量 $A_{xz} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial v}{\partial x}$, 并且局域旋转矢量 $\boldsymbol{\omega}$ 化简为 $\omega_y = -\dfrac{1}{2}(\partial v/\partial x)$. 我们对应力分量 σ_{xz} 感兴趣, 由它可以求出 (y,z) 平面上每单位面积 (沿 z 轴) 的力. 利用 Leslie 方程 (5.31) 式可以把它写成

$$\sigma_{xz} = \eta_b \frac{\partial v}{\partial x} + \alpha_3 \mathrm{i}\omega n_x \tag{5.54}$$

从 (5.32) 式可以求出指向矢的倾斜, 即为

$$\gamma_1 \mathrm{i}\omega n_x = h_x - \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)\frac{\partial v}{\partial x} \tag{5.55}$$

根据 (3.23) 式, 分子场 h_x 的数量级为 $K\nabla^2 n_x \sim K n_x/\delta^2$, 其中 δ 由 (5.53) 式定义, 这样

$$\begin{aligned} h_x &\sim \frac{K\rho\omega}{\eta} n_x \\ \frac{h_x}{\gamma_1 \omega n_x} &\sim \frac{K\rho}{\eta\gamma_1} \sim \frac{K\rho}{\eta^2} \end{aligned} \tag{5.56}$$

[216] 在上式中我们没有区分 γ_1 和平均黏滞率 η. 参数

$$\mu = \frac{K\rho}{\eta^2} \tag{5.57}$$

是一个无量纲的量, 在许多与向列相有关的动力学问题中它起着重要的

作用 †. 在所有已知的情形中 μ 很小. 若取典型数值 $K = 10^{-6}\mathrm{dyn}, \rho = 1\mathrm{g/cm}^3, \eta = 10^{-2}\mathrm{P}$, 则 $\mu = 10^{-2}$. η 的值越大, μ 的值就越小. (5.56) 式中数量级的估计表示在 (5.55) 式中 h_x 可以忽略不计. 将 (5.55) 式中 $\mathrm{i}\omega n_x$ 的值代入 (5.54) 式中, 便得到 $\sigma_{xz} = \widetilde{\eta}_b(\partial v/\partial x)$, 其中有效黏滞率 $\widetilde{\eta}_b$ 为

$$\widetilde{\eta}_b = \eta_b - \alpha_3 \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\gamma_1} \tag{5.58}$$

人们之所以对根据 Leslie 方法所得到的这种偏离感兴趣, 主要在于它清楚地表明光轴发生了倾斜 ($n_x \neq 0$). 另一方面, 如果仅对最后的结果 (5.58) 式感兴趣, 那么利用 Harvard 公式可以更简洁地把这个结果推导出来. 从 (5.38) 式我们得到

$$\sigma^{\mathrm{s}}_{xz} = 2\nu_3 A_{xz} - \frac{\lambda}{2} h_x$$

如上所述, h_x 可以忽略不计, 而完全的 Harvard 张量 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{H}}$ [(5.44) 式] 和 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{s}}$ 之差也是 h 的数量级, 所以也可以略去. 因此我们得到

$$\widetilde{\eta}_b = \nu_3 \tag{5.58$'$}$$

事实上此式与 (5.58) 式是相同的, 但是在符号上要简单得多. 对于情形 (a)(b)(c), 重复这样的讨论就得到

$$\begin{aligned} \widetilde{\eta}_a &= \eta_a = \nu_2 \\ \widetilde{\eta}_b &= \widetilde{\eta}_c = \nu_3 \end{aligned} \tag{5.59}$$

$\widetilde{\eta}_b$ 等于 $\widetilde{\eta}_c$ 首先是 A. Rapini 对用 Leslie 公式所表示的方程 [如 (5.58)] —— 这些方程已经由 Candau 和 Martinoty 推导出来了 [10]‡ —— 作了仔细的研究后发现的. 在 Harvard 公式中这种相等是明显的 (P. Martin 首先指出了这点), 既然变量是 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{h}$, 而且 h 可以忽略, 所以很清楚这个公式对于超声问题更加适合. 另一方面, 在 Miesowicz 问题中, 因为 $\boldsymbol{n}$ 被磁场所固定, 所以选择 Leslie 变量 ($\boldsymbol{A}$ 和 $\dot{\boldsymbol{n}}$) 更适合. [217]

最后可以证明, 对于所有相关的力学参数 (声阻抗、波反射系数等) 来说, 向列相的行为应该完全像黏滞率为 $\widetilde{\eta}_a$ (或 $\widetilde{\eta}_b$、$\widetilde{\eta}_c$, 这主要取决于几何条件) 的普通流体. 细心的读者也许对这个简单的结果有些奇怪 —— 他

† μ 可以被解释为两个扩散常数之比: $\mu = D_{\mathrm{n}}/D_{\mathrm{v}}$ 其中 D_{v} 表示涡旋扩散. 在各向同性流体中, 已知 $D_{\mathrm{v}} = \eta/\rho$, 另一个常数 D_{n} 表示取向扩散, $D_{\mathrm{n}} = K/\eta$, D_{n} 的公式在后面 [(5.70)—(5.72) 式] 将会得到证明.

‡ 经典力学专家 (Ericksen、Truesdell 等人) 认为在流体动力学中应用 Onsager 关系时需要特别谨慎. Rapini 等式正是与这些关系的有效性有关, 因此在这方面它提供了一个直接的实验验证的方法.

会认为由 (5.55) 式和 $h_x \simeq 0$ 所求出的 $n_x(x)$ 并不满足强锚定的正确边界条件 ($n_x(0)=0$). 然而, 当 μ (由 (5.57) 式定义) 很小时, 这个缺陷并不严重. 可以证明在靠近晶体表面的一薄层向列相中 (厚度为 $\mu^{1/2}\delta$), h_x 不可能被忽略, 并且 n_x 将加以调整以满足边界条件. 但是这一层太薄了, 所以对流体的力学性质不起什么作用.

Candau 和 Martinoty 在几何形式 (a) 和 (b) 情形中对石英和 MBBA 界面处的反射强度进行了测量 [10a]. 我们非常希望也能对几何形式 (c) 的情形进行测量, 这样就可以把 Rapini 等式 ($\widetilde{\eta}_b = \widetilde{\eta}_c$) 与实验数据作比较了.

初看起来, 人们也许会想到如果在一个平行于界面上易取向轴的强磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下重复超声实验, 那么光轴的倾斜就可以忽略不计, 于是就能用那套 Miesowicz 黏滞率 n_a、n_b、n_c 来表示有效黏滞率了. 然而实际上, 这是行不通的. 为了明白这个原因, 我们来考虑几何形式 (b) 的情形, 并且把磁场的贡献代进 (5.55) 式. 当 μ 很小时, 有

$$\left(\mathrm{i}\omega + \frac{\chi_{\mathrm{a}} H^2}{\gamma_1}\right) n_x = -\frac{\gamma_1+\gamma_2}{2\gamma_1}\frac{\partial v}{\partial x}$$

为了显著地减小 n_x, 就应该使 $\chi_{\mathrm{a}} H^2/\gamma_1 > \omega$ 或 $H > (\gamma_1\omega/\chi_{\mathrm{a}})^{1/2}$, 取 $\gamma_1 = 0.1\mathrm{P}$, $\frac{1}{2}\omega/\pi = 10^7$ 以及 $\chi_{\mathrm{a}} = 10^{-7}$c.g.s 单位, 这就要求磁场的数量级为 10^8G!

另一个在向列相中产生切变波的方法是基于在向列相-空气界面上传播的表面张力波, 这些波可以用机械方法产生. 实际上, 用非弹性光散射观察表面的自发热涨落较为方便 [10b].

乍看之下, 人们可能会想到在向列相中会产生与这些波相关的两个新效应:

1. 当表面使分子排列产生起伏 (其波矢为 $\boldsymbol{q}$) 时, 表面以下 (厚度为 q^{-1} 的范围内) 产生了畸变, 因此有效表面张力 $\widetilde{A}$ 可能要修正. 事实上, 我们定性地得到

$$\widetilde{A} - A = Kq^2\frac{1}{q} = Kq$$

[218] 式中 A 是自然表面张力, K 是 Frank 弹性常数. 对于感兴趣的长波长 ($\geqslant 10\mu\mathrm{m}$) 来说, 相对偏离 $(\widetilde{A}-A)/A$ 是很小的 (qa 的数量级), 所以这个效应可以忽略不计.

2. 表面张力波的阻尼与 Leslie 系数有关, 特别是当界面处为切向 (或锥形) 边界条件时, 阻尼取决于波的传播方向 ($\boldsymbol{q}$) 和指向矢 ($\boldsymbol{n}$) 之间的

夹角.

Kastler 小组在 MBBA 中仔细地研究了这些摩擦效应 [10b], 他们确实给出了某些 Leslie 系数的组合 (见表 5.1).

5.2.3 无外场时的层流

在毛细管中或是在旋转圆柱体之间研究通常的各向同性流体的层流 (后一种情形又称 "Couette" 流动) 是测量黏滞率最直接的方法. Porter、Johnson 及其合作者对向列相也进行了这种测量 [12]. 然而, 正如在本章引言中所提到的, 解释这些早期的实验是很困难的, 这是因为:

1. 器壁处的边界条件没有得到控制;
2. 向错线所可能起的作用还没有搞清楚.

最近 Fisher 和 Wahl 在具有垂直排列边界条件的两块平行板之间的简单切变流动的情形中进行了更精确的实验 [13a,b]. 在这些实验中, 所测量的不是力学性质, 而是用光学方法检测出流动所引起分子排列的畸变. 这些畸变的方式主要决定于参数 $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$.

1. 若 $|\lambda| > 1$, 则在 $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{v}$ 之间存在一个临界角 (由 $\cos 2\theta = 1/\lambda$ 所定义). 在这种情形下, 流体动力学力矩 $\boldsymbol{\Gamma}$ (由 (5.17) 和 (5.32) 式给出) 为零. 于是在远离器壁处, 分子倾向于精确地沿这个角度排列; 在器壁附近, 由于分子必须调整自身以满足边界条件, 所以它们的取向连续地改变, 这样就形成了一个厚度为 $e \sim \{K/\eta s\}^{\frac{1}{2}}$ 的 "过渡层", 其中 K 是弹性常数, η 是平均黏滞率, s 是切变速率. 简单切变流动的这种行为如图 5.6(a) 所示. 两块固定板之间的层流稍许更复杂一些, 如图 5.6(b) 所示.

2. 若 $|\lambda| < 1$, 对于所有的分子取向, 流体动力学力矩 $\boldsymbol{\Gamma}$ 都不等于零†, 这表明向列相结构产生了强烈的形变. 对于两板之间最简单的切变流动 [219]
的情形, 当观察者从一块板运动到另一块上, 他会发现指向矢旋转了许多圈, 然而常常发现这种特殊的方式对三维畸变是不稳定的.

在大多数向列相中, $|\lambda|$ 稍大于 1. 在比较厚的向列相样品中, 分子倾向沿流动的方向排列 (θ 接近于零). 例如, Wahl 和 Fisher 发现 MBBA 在

† 除了图 5.1(a) 所示的组态之外, 确实都是如此. 在图 5.1(a) 所示的组态里, 由于对称性的缘故, 流体动力学力矩等于零.

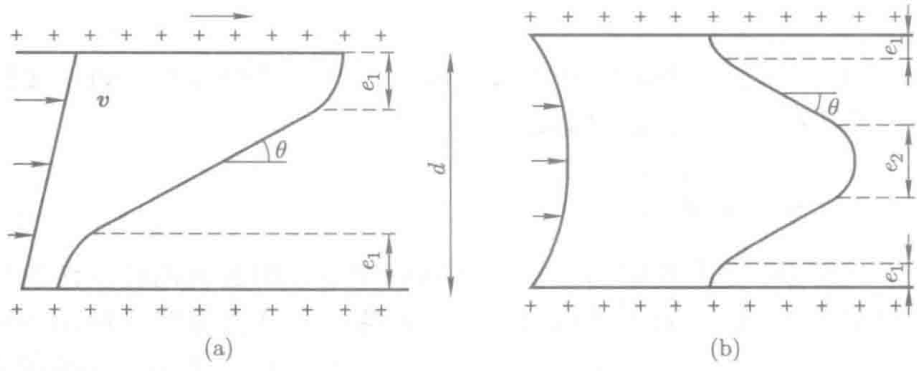


图 5.6 在一层向列型液晶中层流所引起的畸变. 假定两块板均具有垂直强锚定的边界条件: $|\lambda| > 1$. (a) 简单切变流动: 当切变速率足够高时, 除了在厚度为 $e_1 \cong (K/\eta s)^{1/2}$ 的两个边界层外, 向列相分子与流线之间将形成固定的夹角 θ, (b)Poiseuille 流动: 现在有两个区域, 其中分子与流线的夹角均为 θ, 这两个区域被一个厚度可调整的层所隔开, 该层厚度为 $e_2 = d^{1/3}e_1^{2/3}$, e_1 和 e_2 之间的差别是由于在中心区域局部切变 $\partial v/\partial z$ 很小的缘故所造成的.

22°C 时 [13]

$$\theta = 8^\circ, \quad |\lambda| = +1.04$$

如果 $\theta \sim 0$, 那么我们就自动得到图 5.1(b) 的情形. 只要 λ 接近于 1, 我们预料通过测量粗毛细管中体黏滞率可以得到有效黏滞率 η_b. 在一些情形中这一点确实近似地得到了证实.

参考文献 [14a] 列举了对流动引起的畸变所做的详尽的理论计算. 至于谈到力学性质, 这些畸变所产生的最重要的结果就是表观黏滞率 η_{app} 变成了切变速率 s 的函数. Ericksen 纯粹根据量纲的讨论证明了 [14b]

$$\frac{\eta_{\text{app}}(s)}{\eta_{\text{app}}(0)} = f\left(\frac{e_1}{d}\right) = f\left[\left(\frac{K}{\gamma_1 s}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{d}\right]$$

在这个公式中, e_1 是图 5.6(a) 定义的边界层厚度, d 是流动区域的直径, 函数 f 是无量纲的, 并且只取决于:

[220] (1) 各个 Leslie 系数之间的比, 如 λ.

(2) 所研究的特殊层流 †.

Ericksen 定律对所有 (无向错的) 具有强锚定边界条件的层流都适用, 并与现有的数据吻合得很好 [14c]. 为了认识这个定律的重要性, 把它与

† 在图 5.6(b) 中, 我们发现了两种特征长度 e_1 和 e_2. 不过, 它们的比值只是 e_1/d 的函数, 而且标度性质保持不变.

适用于稀聚合物溶液的标度定律

$$\frac{\eta(s)}{\eta(0)} = f(s\tau)$$

相比较可能是有益的, 式中 τ 是一个大分子的弛豫时间, 它与流动区域的大小 d 无关.

最后, 必须强调, 以上的讨论都是限于稳定流动的情形. 事实上, 在层流区域 (即保持 Reynolds 数很小时) 确实有时也会发现由于取向和流动之间的耦合所引起的不稳定性. 例如, 在图 5.2 的情形 (a) 中若超过某一个临界切变速率时, 简单切变流动就会变得不稳定 [15].

5.2.4 变化的外场

适当的随时间变化的外场可能引起向列型流体的运动. 这些运动可能是指向矢的旋转 (即光轴的旋转), 也可能是分子重心的运动 (即流体的流动), 或者二者兼而有之. 外场可以是电场, 或者是磁场. 然而在大多数实际情形中, 向列相和电场之间的耦合涉及非常特殊的电荷输运过程, 由于这个原因, 所有的电场效应将在本章后面另外讨论 (第 5.3 节). 现在我们只考虑施加磁场 $\boldsymbol{H}(t)$ 这种比较简单的情形, 同时我们也假定 $\boldsymbol{H}$ 在空间的分布是均匀的. 这些限制对许多可能的方案仍然是允许的, 而这些方案在确定某些 Leslie 系数或者是产生某些显著的磁光效应方面都是令人感兴趣的. 这里, 我们简要地讨论几个典型的例子.

5.2.4.1 交变磁场

例如, 考虑一层具有一个自由表面的向列相液晶, 如图 5.7 所示. 在液晶层的底部, 分子受到经过定向摩擦的玻璃表面的强烈锚定作用 (易取向方向沿 x 轴), 此外, 在同一方向加上一个静磁场 $\boldsymbol{H}_0$, 在自由表面上, 假定边界条件是切向的.

对于这个系统我们再施加一个小的交变磁场 $\boldsymbol{H}_1$ (其角频率为 ω), 磁场方向沿 y 轴 (即在液晶层的平面内, 但与 $\boldsymbol{H}_0$ 相垂直), 于是假定分子稍许被扭曲地排列, 不过在所有的地方指向矢仍然位于 x, y 平面内, 但与未受扰动的方向 (x 轴) 形成一个小的角度 $\phi(z,t)$. 至少有两个方法可以检测出这个畸变 ϕ: [221]

1. *磁学检测*† 液晶中的磁化强度由 (3.45) 式给出

$$\boldsymbol{M} = \chi_\perp \boldsymbol{H} + \chi_a(\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{n}$$

† 这个方法首先是 D.Johnson 博士 (Kent 州立大学) 在给作者的私人通讯中描述的.

式中 $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_0+\boldsymbol{H}_1$. 我们感兴趣的横向分量 (由于频率为 ω 的 H_1 的调制作用) 为

$$M_y=\chi_\perp \boldsymbol{H}_1+\chi_{\mathrm{a}}\boldsymbol{H}_0\phi \tag{5.60}$$

正如我们将看到, 在高频时 ϕ 项可以略去, 所以通过与频率的关系可以将这项分开, 最后所测量的是 ϕ 对样品体积的平均值. 由于 M_y 的抗磁响应很小, 所以只能在相当大的样品中才能测量出来.

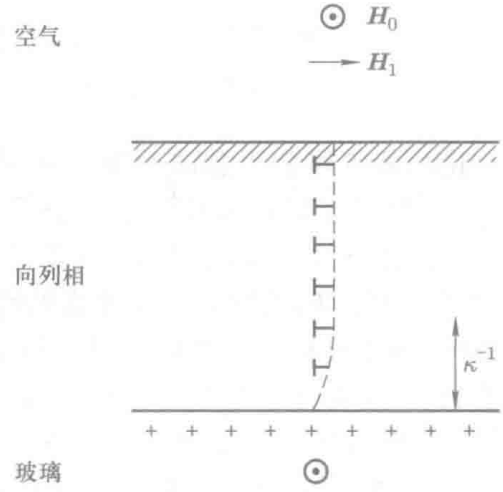


图 5.7 一个具有切向边界条件的向列相液滴受到一个大的静磁场 $\boldsymbol{H}_0$ (垂直于纸面) 和一个小的交变磁场 $\boldsymbol{H}_1$ 的共同作用. 这里, 我们使用 Friedel–Kleman 图示符号来表示倾斜的分子: 每一个 "钉子" 代表一个分子在纸面上的投影, 其钉尖指向纸面外的观察者.

[222] 2. 光学检测 一个垂直向上的平面波从下面进入向列相层, 最初的偏振方向沿 x 轴. 在数量级为 λ (光波长) 的距离内, 扭曲角 ϕ 的变化很小, 因此在向列相薄层中光波绝热地沿着光轴方向偏振, 当光波从自由表面出来时, 它的偏振面旋转了角度 $\phi(z_s)$ (z_s 是表面平面), 因此, 用这个方法就可以检测分子在自由表面的旋转.

从理论上说, 这种交变扭曲的情形特别简单. 根据 Leslie 方程 (5.31) 和 (5.32) 式可以证明不存在流体的流动 ($v\equiv 0$), 所以从 (5.17) 和 (5.32) 式推导出来的力矩方程可以化为

$$\Gamma_z=\gamma_1\frac{\partial\phi}{\partial t}=K_2\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}+\chi_{\mathrm{a}}H_0(H_1-H_0\phi) \tag{5.61}$$

在 (5.61) 式中我们只保留 H_1 或 ϕ 的一次项. 加在 ϕ 上的边界条件是

$$\begin{aligned} &\phi = 0 \text{ 在玻璃-向列相的界面处} \\ &\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \text{ 在自由表面上} \end{aligned} \tag{5.62}$$

(后一个条件是表面力矩为零的条件). 用 $\mathrm{i}\omega$ 代替 (5.61) 式中的 $\partial/\partial t$, 然后解之, 便得到

$$\phi = \frac{H_1}{H_0}\frac{1}{1+\mathrm{i}\omega\theta}\left\{1 - \frac{\cosh(\kappa z)}{\cosh(\kappa d)}\right\} \tag{5.63}$$

在 (5.63) 式中, θ 是特征时间, 定义为

$$\theta = \frac{\gamma_1}{\chi_\mathrm{a} H_0^2} \tag{5.64}$$

若取典型数值, $\gamma_1 = 10^{-1}\mathrm{P}, \chi_\mathrm{a} = 10^{-7}$ 以及 $H = 10^3\mathrm{G}$, 则 $\theta \sim 10^{-2}\mathrm{s}$. (5.63) 式中坐标 (z) 的原点取在自由表面, d 是向列层的厚度, κ^{-1} 是一个复数长度, 定义为

$$\kappa^2 = \frac{\chi_\mathrm{a} H_0^2 + \mathrm{i}\omega\gamma_1}{K_2} = \frac{1}{\xi_2^2}(1+\mathrm{i}\omega\theta) \tag{5.65}$$

ξ_2 是磁相干长度.

实际上感兴趣的频率是 $\omega \sim 1/\theta$, 因此 κ^{-1} 的大小与 ξ 差不多. 当 $\kappa d > 1$ 时, (5.63) 式表示除了靠近锚定边界厚度为 κ^{-1} 的薄层外, 响应 ϕ 基本上等于

$$\phi_\mathrm{bulk} = \frac{H_1}{H_0}\frac{1}{1+\mathrm{i}\omega\theta} \tag{5.66}$$

利用 (5.66) 式, 并且测量在不同频率 ω 时 ϕ 的振幅和相位角, 我们就可以求出 θ. 最后, 若已知各向异性磁化率 χ_a, 就可以通过 (5.64) 式求出摩擦系数 γ_1. [223]

类似的考虑应该适用于更复杂的几何形式. 如果一块大样品受到一个静磁场 H_0 再加上一个与之正交的交变磁场 H_1 的作用, 那么预料在液晶层内能测量到光轴的倾斜, 其值仍然由 (5.66) 式给出. 另外由于下面的普遍原因, 我们应该观察不到流体的流动 (除了靠近样品外表面很薄的一层中可能有流动): 在磁场 $\boldsymbol{H}$ 和磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 均匀分布的区域中, 不存在引起流动的体磁力, 所以只在样品表面附近有驱动力. 但是当频率 ω 为一定值时, 这样的力只能在表面下面的一薄层内引起流动 [见 (5.53) 式].

5.2.4.2 旋转磁场

Tsvetkov 很早就对一个大的旋转磁场作用在向列相样品上的力矩进行了测量 [16], 但是后来才逐渐搞清楚在这种情形下器壁效应可能十分复杂. 我们再用图 5.6 所示的一面是锚定表面另一面是自由表面的向列相液晶层来说明这个问题, 不过现在磁场不是 $H_0 + H_1$, 而是在液晶层平面内加上一个旋转磁场 †

$$H_x = H\cos\omega t$$
$$H_y = H\sin\omega t$$

若 ω 很小 ($\omega\theta \ll 1$, 这里 θ 总是由 (5.64) 式定义) 并且液晶层的厚度 d 比磁相干长度 ξ 大得多, 则样品内的分子基本上与 H 同相位旋转. 然而这样不可能得到稳态方式, 因为在玻璃表面处分子被锚定住, 所以实际上在两个表面之间产生了一个扭曲, 它随时间而线性增加.

在向列相中必须有一个弛豫该扭曲的过程, 有许多方法可以做到这一点, 这里我们引用其中的两个:

1. 用向错环来弛豫扭曲, 这或许是最普通的方法了. 向错环将高扭曲区和低扭曲区分开, 然后扩张开去.

向错环是怎样产生的呢? 正如在第 4 章所解释的, 在样品内部向错环很难成核. 实际上, 人们观察到向错环常在所谓 "源" 处 (一粒灰尘, 或者玻璃表面上某些不平整处) 成核, 然后逐渐长大, 最后与源分离.

[224]

2. 用发射 180° 墙来弛豫扭曲. 这些墙从玻璃表面发出, 并且向着自由表面运动 ‡. 在平坦样品中已经观察到这个过程, 此时向错环不容易成核 [17].

这两个例子使我们想到 Tsvetkov 实验中所测量的耗散可能受到向列型结构的取向缺陷——向错线或墙的成核、移动以及湮灭的影响. 因此, 只有当界面处的锚定条件和所包含缺陷的类型受到很好的控制时, 这些实验才是有意义的.

然而实验上发现在低频时大块样品的边界效应并不很重要, 这或许意味着方法 1 起主要作用并且样品中取向受到向错线扰动的区域只占很小的一部分.

† 从实验上来说, 在固定磁场中旋转样品有时可能更为方便, 实际上这两种情形是等价的.

‡ 如不用厚度为 d 且有一个自由表面的样品, 而用两块经过定向摩擦的玻璃片其间厚度为 $2d$ 的样品, 那么这种过程是非常相似的, (相反扭曲的) 墙由两个玻璃表面发出, 然后向中心移动, 最后成对湮灭.

在这种情形下, 光轴也随之旋转并相对于磁场 $\boldsymbol{H}$ 有某个相位滞后 ϕ. ϕ 值大小正好使摩擦力矩和磁矩 $\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\sin 2\phi$ 达到平衡. 由于不存在流体的流动 ($v \equiv 0$), 因而摩擦力矩可以化简为 $\gamma_1\omega$, 只要 $\omega\theta < \frac{1}{2}$, 则从方程

$$\gamma_1\omega = \frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\sin 2\phi$$

可以解出 ϕ. 测量作用在样品上的力矩, 并且知道了 ω, 就能求出 γ_1. 这种 Tsvetkov 方法最近又引起了注意 [13d, 16b, 18]. Luckhurst 及其合作者采用另一种方法 [16c], 他们用电子自旋共振技术测量了角度 ϕ.

最后, 我们应该讨论一下高频情况 $\left(\omega\theta > \frac{1}{2}\right)$, 如果我们再次忽略所有的边界效应, 理论上发现指向矢仍然应该旋转 (尽管不是以恒速旋转), 因此平均旋转速度 ϖ 将小于 ω. 不过在这种情形下, 要得到可重复的数据就更加困难了, 或许边界的作用更重要些.

最近 Brochard、Léger 和 Meyer 进行了旋转磁场的实验, 不过边界条件得到了控制 [19]. 样品在两块平板之间具有垂直排列织构, 磁场在平板平面内旋转. 利用这种特殊装置, 可以得到一个没有任何缺陷成核的稳定状态. 然后用光学方法观察分子的畸变, 随着磁场 $\boldsymbol{H}$ 的大小以及旋转频率 ω 的不同, 在样品中发现三种不同的方式:

(1) 垂直排列; [225]

(2) 同步旋转——这里分子图案顺着磁场方向倾斜, 但有一定的相位滞后, 并随磁场以相同的频率 ω 旋转.

(3) 反同步旋转——这里相位滞后随时间而变化, 分子图案以小于 ω 的平均速度旋转.

这个实验比原来的 Tsvetkov 装置带来更多的信息, 它只需要很少的向列相材料. 另外有趣的是, 在系统中, 特别是在同步旋转方式与反同步旋转方式的边界上, 偶然能够观察到缺陷的成核. 最后, 在磁场恰低于方式 (1) 的极限时分子排列的涨落是显著的. 因此这个方法将来可能会引起广泛的兴趣.

5.2.4.3 脉冲磁场

如果一个物理系统对作用在它上面的外场的响应是线性的话, 那么利用脉冲场或者交变场来测量该系统常常是等价的; 但是, 另一方面, 如果这种响应是强烈的非线性响应, 那么这两种方法是不等价的. 对于液晶来说, 当外场引起相变时会出现这样的情形. 在向列相中这种典型情形就是两块经过定向处理玻璃片之间的 Frederiks 转变 (见第 3 章). 对于三种典型的几何形式的 Frederiks 转变 (如图 3.13 中所列举的 1、2、3 种情形), 每一种都有一个确定的临界场强 H_c. 进行这种实验有两个简单的方法, 即: 将磁场突然从零增加到某个值 H_0 (大于 H_c), 然后研究向列相随后的畸变过程; 或者将磁场从 H_0 突然减小到零, 也就是从 H_0 存在时的平衡畸变状态开始, 研究向未扰动态弛豫的过程.

用光学方法或者各种输运过程的研究都可以检测瞬时畸变状态. 例如, 我们曾提到把热传导的测量作为静态畸变的检测方法. 结果是由于下列原因, 这个方法为检测 Frederiks 转变提供了一个适当的方式. 实验表明: 利用蒸发金属膜可以制备热滞后很小的热电偶, 而向列相中与热传输有关的本征滞后时间的数量级为 $d^2/\pi^2 D_t$, 其中 d 是液晶层厚度, D_t 是热扩散系数 (热导率与比热之比). 另一方面, 我们将会看到, 与取向效应有关的时间常数具有 $d^2\eta/\pi^2 K$ 的数量级, 其中 η 是平均黏滞率, K 是 Frank 弹性常数. 人们已经证明热扩散系数至少比取向扩散系数 K/η 大十倍, 所以热滞后可以忽略不计. Guyon 和 Pieranski 最近进行了这种动力学实验, 而 F. Brochsrd 及其合作者则从理论上给予了解释 [20].

[226] 为了说明动力学的主要特点, 这里我们只考虑纯扭曲的情形, 即第 2 种 Frederiks 转变 (见图 3.13). 实际上, 这种情形对液晶层中输运过程的测量并不合适, 但是因为不存在流体的流动 (正如已经提到的那样), 所以在教学上较为方便. 在这种转变中分子只是旋转而没有任何平移运动, 这样就大大简化了根据 Leslie 方程所做的分析. 我们还假定最大磁场 H_0 只略大于临界场强 H_c. 这样, 如图 3.14 所解释的那样, 分子的倾斜角 ϕ 就很小, 它在平衡时的值 $\phi_0(z)$ 可以近似地表示为一个简单的正弦函数:

$$\phi_0(z) = a_0 \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \tag{5.67}$$

(其中两块玻璃片分别位于 $z=0$ 和 $z=d$). 从变分计算可以求出振幅 a_0 为

$$a_0 \cong 2\left\{\frac{H_0 - H_c}{H_c}\right\}^{\frac{1}{2}} \tag{5.68}$$

$\phi(z,t)$ 的动力学方程 (从 (5.17) 和 (5.32) 式导出, 其中 $v \equiv 0$) 的形式为

$$\Gamma_z = \gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \sin\phi \cos\phi \tag{5.69}$$

(其边界条件为 $\phi(0) = \phi(d) = 0$).

我们首先考虑当时间 $t = 0$ 时 H 从 H_0 突然减小到零的情形, 这时 (5.69) 式化简为

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \tag{5.70}$$

其解——当 $t = 0$ 时与 $\phi_0(z)$ 一致——是

$$\phi(z,t) = \phi_0(z) \mathrm{e}^{-t/\theta} \tag{5.71}$$

弛豫时间为

$$\theta = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_2} \tag{5.72}$$

若取 $d = 10\mu\mathrm{m}, \gamma_1 = 10^{-1}\mathrm{P}, K_2 = 10^{-6}\mathrm{dyn}$ 则 $\theta = 10^{-2}\mathrm{s}$. (5.72) 式描述了无外场时非常典型的向列相弛豫过程, 它对于向列相的许多技术应用是十分重要的.

现在我们再来考虑当 $t = 0$ 时 H 突然增加 (从零增加到 H_0) 的情形. 既然, 在由 (5.67) 式所描写的最后状态时 ϕ 仍然很小, 所以我们就可以将动力学方程 (5.69) 式用 ϕ 的幂级数展开. 然而为了在较长时间内达到合适的平衡状态, 我们必须包括到 ϕ^3 的非线性项, 于是便得到 [227]

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \chi_a H_0^2 \phi \left(1 - \frac{2}{3}\phi^2\right) + \cdots . \tag{5.73}$$

取一级近似, 则 $\phi(z,t)$ 总是 z 的简单正弦函数

$$\phi(z,t) = a_0 u(t) \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \tag{5.74}$$

式中 $u(0) = u(\infty) = 1$. (5.73) 式两边同乘以 $\sin\left(\frac{\pi z}{d}\right)$ 然后在厚度 d 范围内积分, 就得到

$$\theta' \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = u - u^3 \tag{5.75}$$

其中

$$\theta' \cong \frac{H_c}{2(H_0 - H_c)} (\gg 0)$$

(5.75) 式容易积分, 结果是

$$u(t) = m(t)\{1 + m^2(t)\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$m(t) = \text{常数} \times \exp(t/\theta') \tag{5.76}$$

(5.76) 式描写了小涨落起先按指数增长 ($m \ll 1$) 的方式——然后达到了饱和 ($m \gg 1$ 的方式, $u \to 1 - \frac{1}{2}m^{-1}$). 每一个这种阶跃的时间常数都是 θ' 的数量级. 总之, 我们看到, 这些对扭曲动力学的研究提供了一种测量摩擦系数 γ_1 的方法, 对于其他类型的 Frederiks 转变 (图 3.13 中的情形 1 和 3), 情况要复杂得多, 但是也更加有意义. 在这些情形中, 包括了各种 Leslie 系数的组合并且能够对它们进行测量. 对于更深入的实验和理论的讨论, 读者可参阅文献 [20].

5.2.5 非弹性光散射

我们已经看到 (第 3.4 节), 在向列相单晶中, 光轴的长波长涨落会产生强烈的光散射. 必须认识到这些涨落并不是静态的, 实际上, 在 Friedel、Grandjean 和 Mauguin 等人对 "闪烁效应" 所作的早期观察中这些涨落的动力学特征就已经表现出来了 [21]. 如果在空间中的某个区域, 指向矢 $\boldsymbol{n}$ 和它的平均取向 $\boldsymbol{n}_0$ 不同, 那么在一定时间内涨落 $\delta\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}_0$ 将会弛豫到零. 对于长波长涨落来说, 这种弛豫过程可以应用向列相动力学的宏观方法来预测. 因为这些涨落会对散射光的频率进行调制, 所以
[228] 通过实验我们能够显示 $\boldsymbol{n}$ 的涨落随时间的变化关系. 虽然相应的频率展宽很窄 (在 kHz 范围), 但是用目前的激光源和光子拍频技术还是可以测量出来的 [22]. Orsay 小组在氧化偶氮茴香醚 (PAA) 中比较详尽地进行了这类研究 [23]. 后面我们将看到, 这些实验给出了关于 Leslie 系数相当详细的信息.

对于一个给定的散射波矢 $\boldsymbol{q}$, 散射振幅取决于涨落 $\delta\boldsymbol{n}$ 的两个独立的 Fourier 分量 $n_1(\boldsymbol{q})$ 和 $n_2(\boldsymbol{q})$. 在第 3 章中 (特别是在图 3.20 中) 已经定义了这些分量 (并且从静态的观点对它们进行了研究). 对于一般的 $\boldsymbol{q}$, 分量 n_1 描写了一个包括展曲和弯曲的混合形变, 而分量 n_2 则描写了包括扭曲和弯曲的混合形变. 在光散射实验中适当选择偏振方向可以对每一个分量分别进行分析. 根据这样的分析所得到的主要实验结果大致如下:

1. 对于每一个模式, 功率谱 (或者频率分布) 为单个 Lorentzian 峰, 其中心位于入射光束的频率, 这表明涨落纯粹是黏滞性的 (无振动).

2. 如果 $\boldsymbol{q}$ 保持一个固定的取向, 但是大小在变化, 则线宽 $\Delta\omega_1(\boldsymbol{q})$、$\Delta\omega_2(\boldsymbol{q})$ 基本上与 q^2 成正比 (在无任何外磁场时).

3. 线宽 $\Delta\omega_\alpha(\boldsymbol{q})(\alpha = 1, 2)$ 确实与 $\boldsymbol{q}$ 的取向稍许有关.

利用 Leslie 方程, 并且对偏离平衡的微小变化作适当的线性化处理 [24], 就能够对这些实验事实做出解释. 结论可以总结如下:

1. 涨落 $n_\alpha(\boldsymbol{q})$ 所对应 Onsager 意义上的恢复 "力" 完全就是分子场相应的分量

$$h_\alpha = -(K_\alpha q_\perp^2 + K_3 q_z^2) n_\alpha = -K_\alpha(\boldsymbol{q}) n_\alpha \quad (\alpha = 1, 2) \tag{5.77}$$

(5.77) 式是 (3.74) 式的直接结果 (这里为简单起见, 我们也假定没有施加磁场).

2. 如果参数 μ (由 (5.57) 式定义) 远小于 1(因为它似乎总是这样), 则 Leslie 方程预言了一个纯黏滞类型的弛豫, 即, 它们可以化简为

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\boldsymbol{q}) = -\frac{1}{\tau_\alpha(\boldsymbol{q})} n_\alpha(\boldsymbol{q}) \tag{5.78}$$

(时间 τ 是实数). 利用功率谱, 这就给出了一个宽度为 $\Delta\omega_\alpha(\boldsymbol{q}) = 1/\tau_\alpha(\boldsymbol{q})$ 的单个 Lorentzian 峰, 并与 PAA 的实验结果相一致.

3. 弛豫速率 (即 (5.78) 式等号的右边) 与 (5.77) 式的恢复力成正比, 与某个有效黏滞率 $\eta_\alpha(\boldsymbol{q})$ 成反比: [229]

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\boldsymbol{q})} = \frac{K_\alpha(\boldsymbol{q})}{\eta_\alpha(\boldsymbol{q})} \tag{5.79}$$

(注意量纲: $K_\alpha(\boldsymbol{q}) \sim Kq^2$ 是能量/厘米 ^{3}, 而黏滞率 η 的量纲是 $\mathrm{ML^{-1}T^{-1}}$). 黏滞率 $\eta_\alpha(\boldsymbol{q})$ 只与 $\boldsymbol{q}$ 的取向有关, 具体形式为 [22b]

$$\begin{aligned} \eta_1(\boldsymbol{q}) &= \gamma_1 - \frac{(q_\perp^2 \alpha_3 - q_z^2 \alpha_2)^2}{q_\perp^4 \eta_b + q_\perp^2 q_z^2 (\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5) + q_z^4 \eta_c} \\ \eta_2(\boldsymbol{q}) &= \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2 q_z^2}{q_\perp^2 \eta_a + q_z^2 \eta_c} \end{aligned} \tag{5.80}$$

在 (5.80) 式中, η_a、η_b、η_c 都是由 (5.49)—(5.52) 式定义的 Miesowicz 黏滞率. (5.80) 式的一些极限情形值得特别注意:

1. 略去所有的角度因子, 我们就得到 $1/\tau = D_0 q^2$, 其中 $D_0 = K/\eta \sim 10^{-5}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ 可以解释为是取向扩散系数.

2. 如果 $\boldsymbol{q}$ 沿向列相轴 (沿 Oz 轴), 则两个模式的形变都简化为纯弯曲形变, 因此有效黏滞率为

$$\eta_{\text{bend}} = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2}{\eta_c}$$

3. 如果 $\boldsymbol{q}$ 垂直向列相轴, 则模式 (2) 成为纯扭曲形变, 其黏滞率为

$$\eta_{\text{twist}} = \gamma_1$$

模式 (1) 即为纯展曲形变, 于是 $\eta_{\text{splay}} = \gamma_1 - \dfrac{\alpha_3^2}{\eta_b}$

PAA 在 125°C 时, 从模式 (2) 的数据拟合得出 $\gamma_1 = 5.9 \times 10^{-2}, \alpha_2^2/\eta_a = 0.1, \alpha_2^2/\eta_c = 0.05$ (所有黏滞率的单位都是 P). 由于技术上的原因, 模式 (1) 的数据更难得到, 目前从模式 (1) 的数据只可能粗略地估计一个展曲黏滞率的大小

$$4.8 \times 10^{-2} < \eta_{\text{splay}} < 6.5 \times 10^{-2}$$

因此在现阶段, 光散射实验给我们提供了五个未知 Leslie 系数之间的三个关系式, 加上另一个近似关系 (η_{splay}). Harvard 小组 [4] 把这些结果与 Miesowicz 关于 η_a、η_b、η_c 的数据 [8] 进行了有趣的比较. 他们从 η_a、η_b、η_c 出发, 加上了 Orsay 小组求出的 γ_1 的值, 从而得到

$$\lambda = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1.15$$
$$\nu_3 = 2.4 \times 10^{-2}\text{P}$$

[230] 然后他们表明可以在合理的精度内重新求出 Orsay 小组所得到的三个其他的数据 (α_2^2/η_a、α_2^2/η_c 和 η_{splay}). 这在一定程度上的确证实了包括五个独立参数的一般向列相动力学方程的正确性. 毫无疑问, 将来光散射实验对检验这些方程会越来越有用, 特别是最近检测方法的改进应该能使我们很快地对模式 (1) 进行全面的研究.

在表 5.1 中, 我们列举了 MBBA 摩擦系数的数据. 系数 γ_1 特别重要, C. K. Yun 汇编了八种向列相材料的 γ_1 的数据 [25].

表 5.1 MBBA 的黏滞率 cP

Leslie 系数 ((5.31) 和 (5.34))								Miesowicz ((5.49) 和 (5.51))			
					$\alpha_3+\alpha_2+\alpha_5$	$\alpha_3-\alpha_2$	$\alpha_3+\alpha_2$	$\alpha_4/2$	$\frac{-\alpha_2+\alpha_4+\alpha_5}{2}$	$\frac{\alpha_3+\alpha_4+\alpha_6}{2}$	
α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	γ_1	γ_2	η_a	η_b	η_c	
6.5 ± 4	-77.5 ± 1.6	-1.2 ± 0.1	83.2 ± 1.4	46.3 ± 4.5	-34.4 ± 2.2	76.3 ± 1.7	-78.7 ± 1.7	23.8 ± 0.3	103.5 ± 1.5	41.6 ± 0.7	$T/°C$
						155					
						110					
								42			
								25.2			
						$\gamma_1/\gamma_2=0.959\pm0.05$					
						125					
						80					
						130 ± 5					
						86 ± 2					

光散射 (5.80)			超声 (5.58)		毛细波	Frederiks 动力学转变	
$\gamma_1(\alpha_3^2/\eta_b)$ (弯曲)	$\gamma_1-(\alpha_2^2/\eta_c)$ (展曲)	γ_1 (扭曲)	$\eta_1-(\alpha_3^2/\gamma_1)$ $\tilde{\eta}_b=\tilde{\eta}_c$	$\alpha_4/2$ $\tilde{\eta}_a$	$\gamma_1+(\gamma_2^2/\gamma_1)$	$\gamma_1+(\alpha_2^2/6\eta_c)$ γ^*	$T/°C$
			27	42			25
			16.3	25.2	16.1		$T-T_c=3°C$
19 ± 3							24
21 ± 2	126						25
						107	22
						110 ± 5	23

数据引自参考文献 10a, b, 27 – 29 和 31a, 参考文献 10a, b 和 31a 也给出了作为温度函数的数据.

5.3 电场作用下的对流不稳定性

只要在向列相单晶的样品中任意两点加上很小的电压 (10V 的数量级), 分子排列常常就可能受到破坏. 许多实验工作者各自独立地发现了这种电光效应, 不过这种效应在实际应用中的重要性还是由 G. Heilmeier 指导的 RCA 小组首先认识的 [24]. 这种效应可以导致与显示系统有关的非常有意义的应用. 产生这种效应的基本过程最初是令人费解的, 不过 W. Helfrich 根据电荷输运和对流效应提出了一种解释 [32], 这个解释似乎阐明了大部分重要的实验事实, 因为其中包括了对流, 所以问题基本上属于向列相动力学的范畴. 这里我们将总结主要的实验结果及其解释. 这个效应相当复杂, 鉴于此, 我们只挑选一种特殊的实验方法来进行介绍, 而不按照历史发展的顺序来叙述, 并且常常略去一些贡献, 这些贡献在当时曾起过重要作用, 但是并没有说明 (我们现在相信是) 关键性的现象.

5.3.1 基本电学参数

这里我们只讨论直流或低频交变电流 (典型的频率范围是 $0 \sim 10^3$Hz) 的实验, 其中最重要的参数是静态介电常数和静态电导率.

5.3.1.1 介电常数

我们在第 3 章中简要地讨论了静态介电常数 $\epsilon_{\parallel}$ (沿光轴测量) 和 $\epsilon_{\perp}$ (垂直于光轴测量). 在材料的化学结构中适当地嵌入永久偶极子基团, 常常就能得到 $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ (若偶极子平行于分子长轴) 或者 $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ (若偶极子垂直于分子长轴) 的液晶. 室温下 MBBA 的典型数值是 $\epsilon_{\parallel} = 4.7, \epsilon_{\perp} = 5.4$.

[232] #### 5.3.1.2 电导率

另一个重要的电学性质就是静态电导 σ. 通常电导很小 (典型的范围是 10^{-9} 到 $10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), 并且是各向异性的. Svedberg 早就测量了 σ 的各向异性 [33]. 迄今为止在大多数所研究过的材料中, 平行电导 $\sigma_{\parallel}$ 总比垂直电导 $\sigma_{\perp}$ 稍大一些 [34]. 对于通常的 MBBA 样品, $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \sim 1.5$.

然而必须强调, 所有电导的测量结果都强烈地取决于样品中所含杂质的数量和化学性质, 材料中的电荷载流子是有用的, 下面所要描述的电光效应就需要这些载流子. 在 MBBA 中, 导电过程包括分子弱离化成离子的过程, 有人通过仔细的电解实验对这种离化过程进行了研究 [35]. 人们能够用以下各种方法来影响向列相的电导.

(a) 在纯物质中掺入能够稍许溶解在其中的离子——例如某些冕牌食盐 [36]. 用这种方法人们原则上可以任意改变 $\sigma_{\parallel}$ 和 $\sigma_{\perp}$ 的大小, 而保持

$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 的比值不变.

(b) 利用适当的化学替代来改变可溶离子的立体化学形状, 这样就能改变 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 的比值.

(c) 在近晶相–向列相的相变点附近可以得到比 1 小的 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 的值 [37].

为了记忆符号的方便, 将向列相分成四类 $(++)(+-)(-+)(--)$ 有时可能是有帮助的. 其中第一个记号表示 $\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp}$ 的符号, 第二个记号表示 $\sigma_{\parallel}-\sigma_{\perp}$ 的符号. 奇特的电光效应基本上是在 $(-+)$ 类中发现并进行研究的, 我们将主要考虑这种情况.

5.3.1.3 电极效应

在像向列相这样的有机材料中, 电极效应会产生一种与电流有关的重要的复杂现象. 所有施加直流电场的研究都要求金属电极与流体直接接触, 在这些电极处会发生化学反应, 并且得到下列结果:

1. 辅助载流子的注入. 已经在高纯的各向同性流体中研究了这些注入效应, 它们本身能够引起某种对流不稳定性 [38]. 遗憾的是注入过程在化学上通常很复杂, 只有用非常特殊的电极 (半透明膜) 才能够精确地控制它.

2. 向列型材料的化学分解 (对技术应用来说, 这是十分有害的).

5.3.1.4 电极效应的消除 [233]

至少从基础研究的角度来说, 显然应希望消除由于特殊的电极效应所造成的复杂性. 现在已经发现在向列相中要做到这点的最好办法就是利用低频交变电场而不用直流电场.

利用交变电场就可以在电极和液晶之间隔一层薄的绝缘层 (如聚四氟乙烯). 由于在一定的频率下向列相中的电荷载流子不能完全屏蔽电极上的电荷 Q, 所以绝缘层之间仍存在电场 (或电压降 V). 对于通常有损耗的电介质来说, V 和 Q 之间的关系为

$$V=\frac{Q}{C}\frac{\mathrm{i}\omega\tau}{1+\mathrm{i}\omega\tau}$$

式中 C 是无损耗时的电容, $\tau=4\pi\sigma/\epsilon$ 是介电弛豫时间, ω 是角频率.

当使用交变电场时, 不管有没有聚四氟乙烯作屏蔽, 所观察到的效应常常竟会是一样! 这或许意味着在后一种情形中, 所注入的载流子限制在电极附近的一个薄层内, 它们并不能产生额外的不稳定性.

5.3.2 低频时的实验观察

一种 (− +) 类的向列型材料置于两块半透明电极之间 (典型的液晶层厚度为 30μm) 一个直流或低频交变电压 V 加在液晶层的两边, 当方均根振幅 V 增加时, 我们就能观察到下面一系列的现象.

5.3.2.1 单晶方法

当电压较低时 (典型范围为 $V \sim 1$ V), 如同对 $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ 的介电材料所预期的那样, 分子垂直于电场 $\boldsymbol{E}$ (沿一个确定的 x 轴) 排列. 在这种方式中, 我们得到了向列相单晶, 于是, 任何光束入射到液晶层上都会镜面反射 (或透射).

5.3.2.2 Williams 畴

当 V 增大到一个临界阈值 V_c 时 (5V 的数量级), 就会在向列相中观察到一种周期性的畸变. 在许多情况下, 它只是一种简单的一维畸变, Williams 首先观察到了这个现象 [39], 后来 IBM、Orsay 和 Ford 小组对此又进行了特别的研究 [40, 41]. 畸变方式如图 5.8 所示, 可以用各种光学方法对它进行检测.

[234] 考虑一个沿 z 轴传播且其偏振方向沿 x 轴的光波. 在 P_1 点, 偏振方向平行于光轴, 折射率即为 "非常光" 折射率 n_e; 另一方面, 在 Q_1 点, 偏振方向与光轴成某个角度, 有效折射率 n_{eff} 是 n_e 和寻常光折射率 $n_o(< n_e)$ 的某种组合. 因此在点 $Q_1, n_{\text{eff}} < n_e$. 我们断定, 对于沿 x 方向的偏振光, 液晶层好像是一组周期性排列的柱状透镜 P_1、P_2、$\cdots$, 于是入射的平面
[235] 波就聚焦成一系列的线 F_1、F_2、$\cdots$, 图 5.8(a) 就是这些聚焦效应的照片. 注意, 如果光沿 y 轴偏振, 这些聚焦效应就会完全消失, 这就证明了分子确实位于 (x, z) 平面内.

对于沿 x 方向偏振的入射光, 可以把样品当作周期性光栅, 从这个光栅选择性反射的研究可以求出其周期, 观察到沿 x 的重复周期 $x(\lambda_x)$ 是样品厚度 d 的线性函数.

若频率 ω 较低, 则发现分子排列的畸变是静止的. 当电场反向后, 图像仍然保持不变.

[236] 在向列型液晶中畸变还伴随有一定数量的*胞状流动* (cellular flow). 飘浮在液晶层内的灰尘粒子的运动可以显示出这种流动, 流线和畸变具有相同的周期, 两种效应之间的几何关系如图 5.8(c) 所示. 这种流动图像多少使人联想起将一层各向同性流体从底部加热时所观察到的现象 (Benard 现象 [42]). 这种类比强烈地表明在液晶中存在对流不稳定性.

电压阈值 V_c 基本上与样品厚度无关. 起初人们可能想用金属–向列

相界面处的电化学过程来解释这种性质, 但是既然用聚四氟乙烯作绝缘层, 而交变电压阈值 V_c 仍然保持不变, 所以上述解释是错误的, 我们将会看到 V_c 保持恒定是 Helfrich 模型的自然结果.

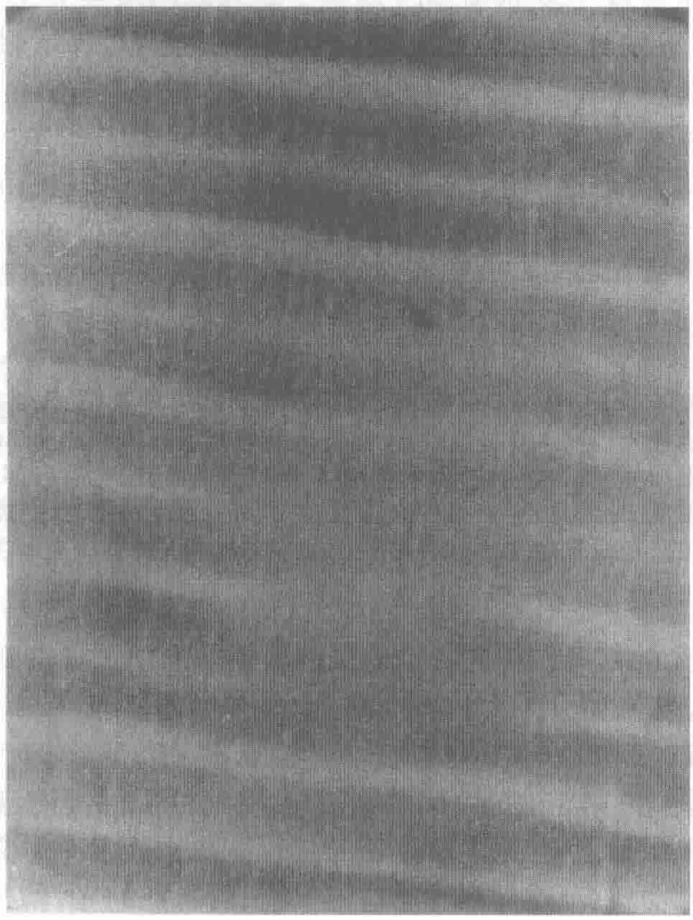
5.3.2.3 动态散射

若电压 V 超过 V_c, 则畸变振幅和相关的流速也随之增加, 最后, 在某个较高的电压 V_t 下达到了一种新的状态:

1. Williams 畸变成无序和可动的了;

2. 现在流动变成湍流;

3. 向列相分子的长程排列完全被破坏了.



(a)

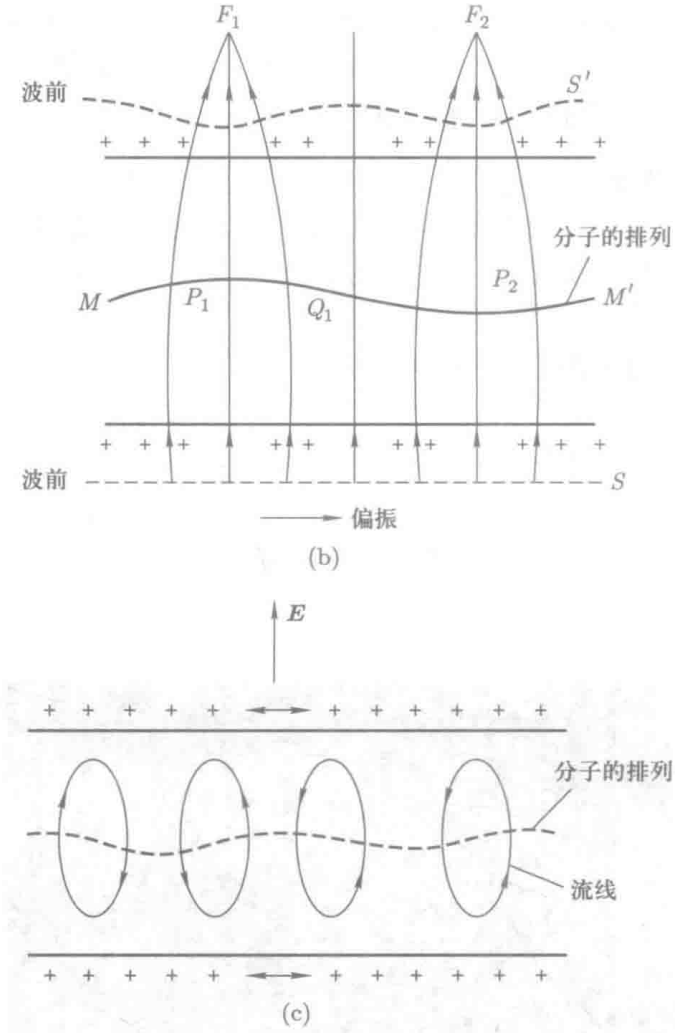


图 5.8 (a)MBBA 中的 "Williams 畴", 玻璃片具有切向边界条件, 条纹垂直于玻璃片的易取向轴 (承蒙 G . Durand 提供); (b) 光被畸变的向列相所聚焦, MM' 线代表分子的排列, 平面平行光从底板入射, 初始波前 S 是一个平面, 在样品内部, P_1 点的折射率大于 Q_1 的折射率, 因此 Q_1 点处的光速就较大, 所以出射波前 S' 变成曲面, 这相当于 (垂直于 S' 的) 光线聚焦在 F_1、F_2 等处; (c) 与 Williams 畴中畸变有关的流动图像.

无需对光的偏振作任何特殊的限制就能从光学上观察到新的、涨落的无序状态, 这表明分子不再限制在 (x, z) 平面内取向, 显微镜下的观察也表明在界面附近有许多向错环在成核.

从宏观上看, 第 3 点的实际结果表现为强烈的光的漫散射. 这种 "动态散射" —— RCA 小组是这样称呼的 —— 在技术上很有意义, 因为它所需的电压低、功耗少, 样品尺寸小, 并且用任何种类的光 (如日光) 都能产生这种散射.

另一方面, 目前对向湍流转变的过程仍然知道得很少 (特别是向错线的作用), 大多数基础研究都是解释阈值 V_c 为什么比较低. 在下面几节里, 我们只讨论 V_c.

5.3.3 Helfrich 解释

上面我们所列举的效应主要发生在 (− +) 类材料的平面织构中.

用对流不稳定性来解释这些效应是相当简单的. Tsvetkov 和 Carr 首 [237]
先提出了一般的设想 [43], 但是对微小运动不稳定性作了详尽讨论的是 W. Helfrich[32].

为了弄清基本概念, 我们考虑在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下的一层 (− +) 液晶材料, 如图 5.9a 所示. 在未受扰动的情形下, 分子形成平面织构 (比如说易取向方向沿 x 轴).

扰动态具有小周期弯曲型的畸变, 当然, Frank 弹性能随畸变而增加并且产生了一个恢复力, 另一方面, 若 $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$, 则沿 x 方向有一个电流分量 J_t, 它将在 A 点周围的区域中堆积正电荷密度 q, 这种电荷积累有两个主要的效应.

1. B 点的电场从 $\boldsymbol{E}$ 变成 $\boldsymbol{E}+\delta\boldsymbol{E}$, B 点的分子倾向与这两个电场叠加的总电场保持垂直. 从图 5.9(a) 可以看到这个静电力矩倾向于使初始畸变增大.

2. A 点周围的流体受到一个体力 $\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}$ 的作用, 这就形成了某种流动图像, 定性地如图所示. 结果在 B 点产生一个很强的流体动力学力矩, 它也倾向于增大畸变.

若 ϕ 是畸变的角振幅, $\boldsymbol{k}$ 是沿 x 方向的波矢, 则弹性畸变引起的恢 [238]
复力矩是 $-K_3k^2\phi$; 另一方面, 静电力矩和流体动力学力矩都正比于 $E^2\phi$. 从上面描述的实验中我们也知道畸变的波长 (沿 x) 与样品厚度 d 相当 (即, $k\sim 1/d$).

因此, 我们断定存在一个阈值场强 E_c, 它定义为

$$E_c^2 = \text{常数}\ \times K/d^2 \tag{5.81}$$

或者 $V_c = E_c d$, V_c 与样品厚度无关, 这一点在实验上确实观察到了. (5.81) 式中常数的精确值必须通过相当复杂的二维向列相动力学计算才能求出. Helfrich 利用一维近似求出了一个近似值, 所有的量如倾斜角 ϕ 等都假定只与横坐标 x 有关, 与纵坐标 z 无关, 除了取波矢 k 等于 C/d, 其中 C 是一个固定的常数 (数量级约为 1) 以外, 液晶层两边的边界条件都略

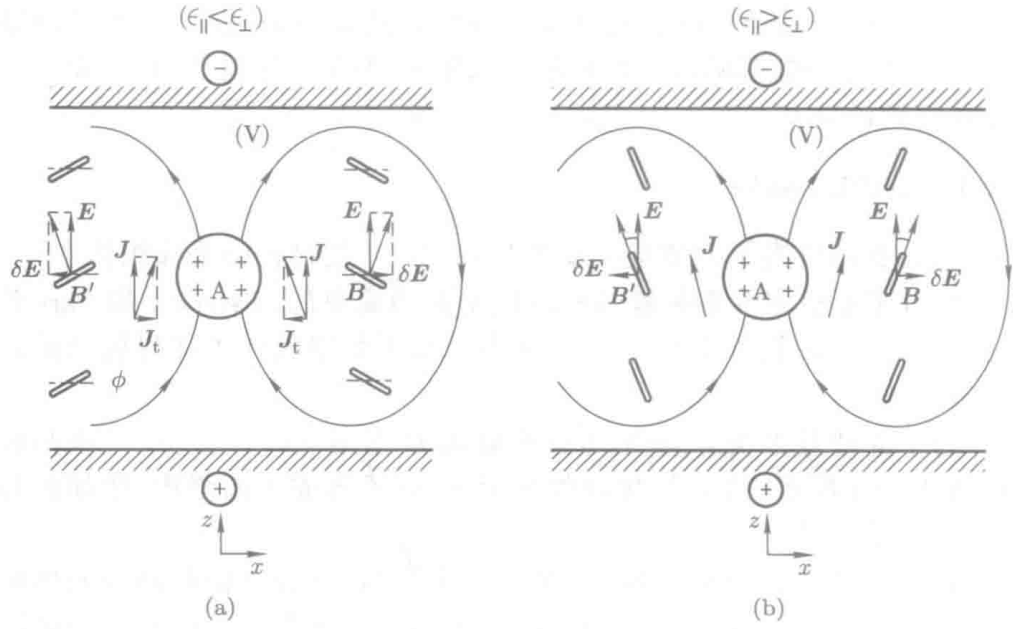


图 5.9 (a) 具有负介电各向异性和正电导各向异性 (− +) 材料的 Carr-Hefrich 效应 (边界条件: 切向); (b) (+ +) 材料的 Carr-Helfrich 效应 (边界条件: 垂直). 分子用小棒来表示.

去了, 于是比较容易得到结果, 即

$$V_c^2 = \frac{V_0^2}{\zeta^2 - 1} \tag{5.82}$$

式中

$$V_0^2 = 4\pi C^2 \frac{K_3 \epsilon_\parallel}{\epsilon_\perp(\epsilon_\perp - \epsilon_\parallel)} \tag{5.83}$$

ζ^2 是一个无量纲参数, 为了得到不稳定性, 它必须大于 1.

$$\zeta^2 = \left(1 - \frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel}\frac{\epsilon_\parallel}{\epsilon_\perp}\right)\left(1 + \frac{\alpha_2 \epsilon_\parallel}{\eta_c \epsilon_a}\right) \tag{5.84}$$

对于 MBBA(假定 Leslie 系数之间的比值接近于 PAA 的估计值), $\zeta^2 \sim 3.2$.

Helfrich 表明, 若 K_3 取合理的值并且常数 C 为 π 的数量级 (即半波长等于样品厚度), 则 V_c 的值估计为几个伏特的量级——考虑到其中有许多未知量, 因此这个值是可以接受的. 实验 [44a] 和计及边界效应的计算 [44b] 基本上都证实了这些结果.

现在我们讨论在其他类型向列型材料中可能产生的不稳定性. 为简单起见, 我们假定对于所有的情形, 电场 $\boldsymbol{E}$ 较低, 器壁的易取向方向与电场 $\boldsymbol{E}$ 施加的方向一致, 这就避免了由于电场 $\boldsymbol{E}$ 的 Frederiks 转变所引

起进一步的复杂性. 例如, 考虑一个 (+ +) 类的样品 [图 5.9(b)], 这里未受扰动状态的分子垂直于液晶层, 因此可能引起局部电荷积累的涨落是展曲. 然而, 可以看到 B 点处的电力矩现在倾向于使这个结构稳定. 为了研究流体动力学力矩, 我们注意到在 B 点流线几乎与分子平行, 所以正如在第 5.2 节中所解释的那样, 流体动力学力矩很小 (换句话说, 参数 $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ 接近于 1, 力矩与 $\lambda - 1$ 成正比). 对于 B 点以上或 B 点以下的那些点来说, 确实存在一定大小的流体动力学力矩, 不过它们的符号与该点的精确位置有关. 最后, 在这种情形中, 我们发现只有两种比较强的力矩 (弹性力矩和电力矩), 这两者都倾向于使结构稳定. 因此, 预料不会产生不稳定性. [239]

对于 (− −) 类也可以得到类似的结论. 另一方面, 对于 (+ −) 类预言有不稳定性存在 (主要是由电力矩产生的).

$\epsilon_a = 0$ 的极限情形比较复杂. 例如, 一个具有垂直排列织构的 (0+) 样品, 如图 5.9(b) 所示, 若 $\lambda > 1$, 并且 $\epsilon_a = 0$, (根据 B 点处的力矩) 所作的一维讨论预言存在不稳定性. 如果我们利用改进了的二维计算, 并且选择 $k \sim \pi/d$ ("柱状卷筒"(cylindrical rolls)), 就会发现系统是稳定的, 靠近上表面和下表面的力矩与 B 处的力矩符号相反; 但是如果我们选择 $k \gg \pi/d$ ["薄卷筒"(thin rolls)], 那么一维讨论必定是正确的, 对于薄卷筒情形, 应该发生不稳定性.

5.3.4 推广到较高频率

5.3.4.1 Williams 畴和人字形 (Chevrons)

图 5.10 表示实验上测得阈值 V_c 随频率 $(\omega/2\pi)$ 的变化. 为了得到这种曲线, 注意样品一定不要太薄 (我们要求厚度 d 一般大于 10μm), 于是在某个阈值频率 $(\omega_c/2\pi)$ 以上和以下, 可以分别观察到两种非常不同的方式.

当 $\omega < \omega_c$ 时, 阈值 V_c 相当低, 并且与样品厚度无关. 当 $V \gtrsim V_c$ 时, 我们得到了 Williama 畴, 其空间变化的周期与样品厚度 d 差不多.

当 $\omega > \omega_c$ 时, 阈值要高得多, 并且 V_c 与 d 成正比. 在这种方式中, 真正的阈值参数是电场 $E_c = V_c/d$, 这里 E_c 随 $\omega^{1/2}$ 而变化, 当电压增加到 V_c 时, 突然出现不稳定性, 光学上表现为平行的条纹 (如图 5.11 所示). 现在条纹间的距离比 d 小得多, 并且与 ω (或者 E_c) 有关, 它与 $1/E_c \sim \omega^{-\frac{1}{2}}$ 成正比.

这种第二类不稳定性首先是由 Heilmeier 和 Helfrich[45] 发现的, Orsay 小组对此又作了详尽的研究 [46]—— 他们把图 5.11 所示的图案起了个名

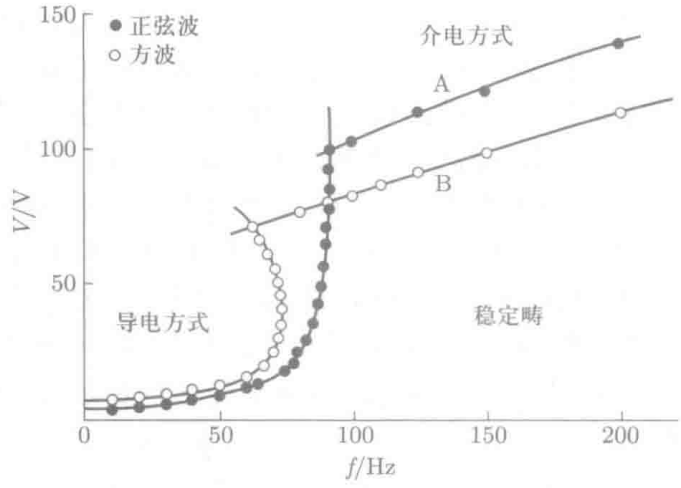


图 5.10 市售 MBBA 中典型的阈值电压与频率的关系承蒙 G. Durand 提供.

字, 叫 "人字形" 图案. R. Kashnow 拍摄了一部非常有用的 16mm 胶片电
[240] 影 [47], 显示了 Williams 畴, 人字形图案, 以及当电压 $V \gg V_c$ 时所观察到的湍流结构.

典型的截止频率 $\omega_c/2\pi$ 约为 100Hz 的数量级, 并且随样品电导率的增大而线性增加 [46]. 因此, 如果使用非常纯的低电导材料, 那么交流效应应该总会产生人字形图案.

5.3.4.2 解释

利用 Carr Helfrich 模型可以解释上面所有的特征, 并且这种模型还适于推广到与时间有关的现象中去 [48]. 在这种情形下, 几何条件仍然如图 5.8(b) 或 5.9(a) 所示. 在畸变态中分子在 (x, z) 平面内偏转了一个小角度 ϕ. 从电荷积累的观点来看, 最重要的参数并不严格是 ϕ, 而是分子排列图像的曲率 $\psi = \partial\phi/\partial x$. 我们用 ψ 和电荷密度 q 作为基本变量, 另外, 正如 Helfrich 最初对静态方式所做的计算那样 [32], 我们只考虑一维问题 (ϕ 和 q 只与 x 有关).

正电荷在图 5.9(a) 所示的负曲率 (若 $\boldsymbol{E}$ 沿 $+z$ 轴) 区域中堆积起来, 电荷源正比于 $-\psi E$, 这就得到了一个电荷方程

$$\dot{q} + \frac{q}{\tau} + \sigma_{\mathrm{H}}\psi E \to 0 \tag{5.85}$$

式中 τ 表示介电弛豫时间, σ_{H} 与 Carr 过程有关, 利用欧姆定律和各向异

[241]

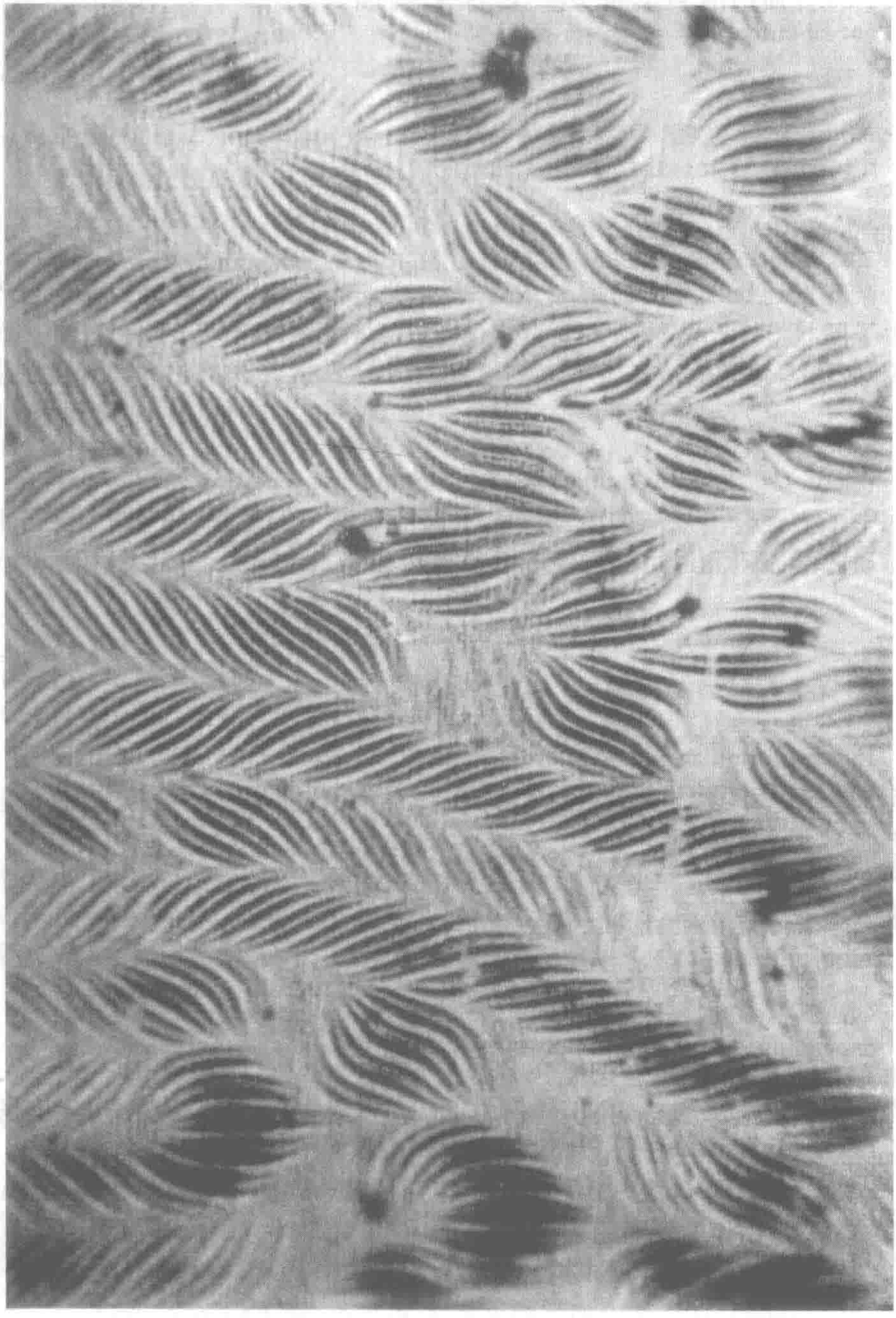


图 5.11 高频时不稳定性的“人字形”畴特征 (承蒙 G.Durand 提供).

[242] 性介质中的 Poisson 方程, 我们得到 [48]

$$\frac{1}{\tau}=\frac{4\pi\sigma_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}} \tag{5.86}$$

$$\sigma_{\mathrm{H}}=\sigma_{\parallel}\left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}-\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}}\right)\quad(\sigma_{\mathrm{H}}>0) \tag{5.87}$$

(对于 MBBA, $\sigma_{\mathrm{H}}\sim\frac{1}{2}\sigma_{\parallel}$).

我们还必须写出曲率 ψ 的方程, ψ 的一个来源是体静电力 qE, 它产生了胞状流动和流体动力学力矩. 从图 5.9(a) 我们看到负的 qE 将使 ψ 增大, 所以方程就应该具有下面的形式

$$\dot{\psi}+\frac{\psi}{T}+\frac{qE}{\eta}=0 \tag{5.88}$$

式中 $1/T$ 是分子取向的弛豫速率, η 具有黏滞率的量纲. 事实上, 根据流体动力学力矩和电力矩的完整计算可以得到 (5.88) 式, 其中系数为

$$\begin{aligned}\frac{1}{T}&=\frac{\eta_{\mathrm{c}}}{\gamma_1\widetilde{\eta}_{\mathrm{c}}}\left[\frac{(\epsilon_{\perp}-\epsilon_{\parallel})\epsilon_{\perp}}{4\pi\epsilon_{\parallel}}E^2+K_3k^2\right]\\ \frac{1}{\eta}&=\frac{\eta_{\mathrm{c}}}{\gamma_1\widetilde{\eta}_{\mathrm{c}}}\left[\frac{\epsilon_{\perp}-\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}}-\frac{\alpha_2}{\eta_{\mathrm{c}}}\right]\end{aligned} \tag{5.89}$$

在这些公式中, η_{c} 和 $\widetilde{\eta}_{\mathrm{c}}$ 是由 (5.51) 和 (5.58) 式定义的有效黏滞率, 而 k 是弯曲形变的波矢 †.

于是, 当给定一个交变电场 $E=E_{\mathrm{m}}\cos\omega t$ 时, (5.85) 和 (5.88) 式一定可以求解, 解的一般形式为

$$q(t)=q_{\mathrm{p}}(t)\mathrm{e}^{st}$$
$$\psi(t)=\psi_{\mathrm{p}}(t)\mathrm{e}^{st}$$

式中 q_{p} 和 ψ_{p} 是周期函数 (周期为 $2\pi/\omega$), s 是一个与电场振幅 E_{m} 有关的参数, 当 s 的实数部分为零时就得到了阈值 ‡.

完全的讨论是相当复杂的——特别是因为取向弛豫速率 $1/T$ ((5.89) 式) 与电场 $E(t)$ 的瞬时值有关. 这里我们只对两种方式进行简单的讨论.

1. 在低频 ω 时, 接近阈值的电场 E 相当小, 故 T 相当大, 所以 $\omega T>1$.

† 我非常感激 A.Rapini, 他早前注意到简化形式 (5.89) 式能用来代替参考文献 [48] 中的冗长表达式.

‡ 根据手头的资料, 在阈值时 s 似乎是实数.

当频率为零时, $\psi(t)$ 唯一重要的 Fourier 分量是

$$\psi(t) \to \overline{\psi}$$ [243]

于是正比于 $-\psi E$ [(5.89) 式] 的电荷源具有简单的正弦函数形式 $-\sigma_{\mathrm{H}}\overline{\psi}E_{\mathrm{m}}\cos\omega t$, 相应的电荷为

$$\begin{aligned} q(t) &= q'\cos\omega t + q''\sin\omega t \\ q' &= -\sigma_{\mathrm{H}}\tau E_{\mathrm{m}}\overline{\psi}\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \end{aligned} \tag{5.90}$$

现在我们再来研究求平均曲率 $\overline{\psi}$ 的方程, 这个方程是将 (5.88) 式在一个周期内求平均值而得来的. 可以证明 $\overline{\psi}$ 的方程能化简为

$$\frac{\overline{\psi}}{\overline{T}} + \frac{1}{2}q'E_{\mathrm{m}} = 0 \tag{5.91}$$

式中 $1/\overline{T}$ 是 (5.89) 式中弛豫速率的时间平均值. 这就给出了阈值条件

$$1 = \frac{E_{\mathrm{m}}^2}{2}\cdot\frac{\sigma_{\mathrm{H}}\tau\overline{T}}{\eta}\cdot\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}$$

然后利用 (5.89) 式中 $1/T$ 的表达式就可以得到

$$\overline{E}^2 = \frac{1}{2}E_{\mathrm{m}}^2 = \frac{4\pi\epsilon_{\parallel}}{(\epsilon_{\perp}-\epsilon_{\parallel})\epsilon_{\perp}}K_3k^2\frac{1+\omega^2\tau^2}{\zeta^2-(1+\omega^2\tau^2)} \tag{5.92}$$

式中 ζ^2 已经由 (5.84) 式定义. 阈值场强对应于所允许的最小波矢 k, 按照 Helfrich 假设, 我们可以假定 k 具有 C/d 的形式, 于是得到方均根电压阈值

$$V_{\mathrm{c}}(\omega) = V_{\mathrm{c}}(0)\left(\frac{1+\omega^2\tau^2}{\zeta^2-(1+\omega^2\tau^2)}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.93}$$

(5.93) 式表明 $V_{\mathrm{c}}(\omega)$ 随 ω 增加而变大, 最后当 ω 趋近于一个截止频率

$$\omega_{\mathrm{c}} = \frac{1}{\tau}\sqrt{\zeta^2-1} \tag{5.94}$$

时, $V_{\mathrm{c}}(\omega)$ 将变得非常大. 理论曲线 (5.93) 式与在 MBBA 中测量的数据吻合得相当好 [46]. 另外, 根据 (5.86) 式, $1/\tau$(亦即 ω_{c}) 是电导率 σ 的线性函数——这也与实验结果相吻合.

因此, 当场强达到阈值时, 若频率 $\omega < \omega_{\mathrm{c}}$, 则不稳定性图像对应于一个静态畸变 ($\overline{\psi} \neq 0$) 和振荡电荷. 由于这个原因, 故通常把这种方式叫做导电方式. [244]

2. 当 $\omega=\omega_c$ 时, 以上计算都不成立, 因为在这个范围内, 电场变得很大, ωT 约等于 1, 所以曲率 ψ 与时间有关. 如果我们只考虑 $\omega \gg \omega_c$ 的范围, 那么情形比较简单, 这就意味着 $\omega\tau>1$, 于是电荷对激发来不及响应, 故

$$q \to \overline{q}$$

因为体力 $qE \to \overline{q}E_m \cos\omega t$ 是正弦函数, 所以由 (5.88) 式得到的曲率响应 $\psi(t)$ 或多或少是一个复杂的时间周期函数. 我们可以定性地猜想, 为了得到大的响应, ψ 的相位滞后一定不能太大, 故阈值条件为

$$\omega\overline{T} = \text{常数}$$

因些, 在这种方式中, $\overline{T}$ 必须很小, 从 (5.89) 式可知, 要做到这点可以采用两个方法. 一个方法是增大电场的振幅, 另一个方法 (首先是 O. Parodi 和 E. Dubois Violette 提出的) 是利用大的波矢 k, 在阈值时, 两种效应的贡献大致相同, 即有

$$\frac{\epsilon E_c^2}{4\pi} \sim K_3 k^2 \sim \eta\omega$$

式中 ϵ 和 η 是介电常数和黏滞率的适当组合. 这些结果确实能解释前面我们引述的实验观察:

- 阈值场强 $E_c \sim \omega^{\frac{1}{2}}$;
- E_c 与样品厚度无关;
- 条纹的空间周期 $\pi/k \sim \omega^{-\frac{1}{2}}$.

在高频方式中 (对于 $\omega \gg \omega_c$), 分子图像振动而电荷是静止的, 由于这个原因, 通常把这种方式称为介电方式, 另一个名称叫*速截模式* (fast turn-off mode)[45]. 如果交变电压从稍高于 V_c 的值突然降到零, 条纹图像则迅速消失. 对于这种特点, 一个可能的解释就是零场中的弛豫速率 (由 (5.89) 式导出) 为

$$1/T \simeq K_3 k^2/\eta$$

因为条纹的波矢 $\boldsymbol{k}$ 很大, 所以弛豫速率仍然很大.

[245] 总之, 接近阈值 V_c 的交变电场的研究似乎很好地证实了 Helfrich 模型 [32], 并且从这些数据中或许能够得到关于 Leslie 系数的某些信息 †.

† 在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下产生的不稳定性来源于电荷输运和分子取向之间的耦合. 类似的不稳定性也可以由热传输产生——见 P. Pieranski, E. Guyon, and E. Dubois Violette [49].

5.4 分子运动

人们对分子尺度上向列相的动力学知道得很少, 而搞清楚的就更少了. 这里, 我们只选择几个实验来讨论这个问题, 它们之间似乎有一定关联.

5.4.1 介电弛豫

利用有取向的样品, 在很宽的频率范围内 (无线电频率和微波频率) 测量了一些典型向列相的介电常数 $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ 和 $\epsilon_{\perp}(\omega)$. 主要的结果表示如下:

1. 在微波频率 $(\omega/2\pi \sim 10^{10})\epsilon_{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\perp}$ 常常都表现出正常的 (Debye) 弛豫类型 [50]. 在各向同性相中也发现了类似的弛豫时间.

2. 如果所研究的分子沿其长轴有一个非零的电偶极子分量, 那么在频率很低的时候有一个附加的弛豫过程, 这个过程只与平行的介电常数 $\epsilon_{\parallel}$ 有关. 在向列相的温度范围处于 100°C左右的材料中 (如 PAA), 这种附加的弛豫过程出现在无线电频率范围内. Maier 和 Meier 发现了这个效应 [51]. 从分子绕其一个短轴旋转 180° 的概念出发, Meier 和 Saupe 对这个效应又作了较详尽的解释 [52]. 在向列相中长分子进行这种旋转显然是困难的, 因此弛豫速率相应地也比较低—— 比绕长轴旋转通常要慢 10^3 倍, 其原因是因为分子垂直于向列相轴的可能性很小. 然而, 由于短程序效应, 偶极子偶然平行的两个相邻分子可能同步旋转, 并且比一个单分子更容易与向列相轴垂直, 所以上面的考虑不可能很确切.

5.4.2 核自旋——晶格弛豫 [246]

向列型液体中一个原子核的自旋晶格弛豫速率 $1/T_1$ 给出了在时间尺度为 10^{-6}s 内它的近邻运动的某些信息. 参考文献 [53-55] 对向列相中一些最重要的结果作了评述.

实际上, 我们有两种稍微不同的核探针, 常见的探针例如有: 质子 (自旋为 1/2), 其主要的弛豫作用是核自旋之间的偶极子–偶极子相互作用; 以及氘核 (^{2}H) 或氮核 (^{14}N) [56], 其弛豫作用是局域电场梯度.

在各向同性液体中, 通常用一个相关时间 τ_c 来描写支配弛豫过程的分子运动, 结果, 弛豫速率与核频率 ω_n 的关系很简单 [57]. 但是在向列相中, 情形就很不相同了: $1/T_1$ 和频率的关系要复杂得多, 而且不可能用一个相关时间 τ_c 来讨论.

事实上很清楚, 许多过程都对 $1/T_1$ 有贡献. 我们首先考虑一种理想

情形, 即分子是刚性的, 并且只考虑通过分子之间的耦合来进行弛豫 †, 然后我们就能 (至少能) 认为贡献是来源于:

(1) 绕分子长轴的旋转;

(2) 绕一个分子短轴的大角度旋转 (比如像低频时 $\epsilon_{\|}$ 弛豫的那种旋转);

(3) 长轴绕其平均取向的小振幅振动.

过程 (1) 的相关时间很短, $\tau_1 \sim 10^{-10}\mathrm{s}(\omega_\mathrm{n}\tau_1 \ll 1)$, 它应该对弛豫速率 $1/T_1$ 有一个很小的并与频率无关的贡献 ‡. 正如我们已看到的, 过程 (2) 是很少见的, 不过它的相关时间很长, 这就提高了核弛豫的效率, 它能对 $1/T_1$ 有一个与频率相关的贡献. 我们知道过程 (3) 不可能用一个相关时间来表征, 因为频谱中的低频段相应于长波长涨落的缓慢运动, 而且这种运动可以用 Leslie 方程来分析. 由 (5.79) 式我们看到波矢 $\boldsymbol{q}$ 涨落的相关时间为 η/Kq^2 的数量级 (这里 η 是黏滞率, K 是 Frank 弹性常数). 所以, 不同的 Fourier 分量有不同的相关时间. 事实上, 核弛豫最重要的涨落就是那些相关时间可与核周期相比, 即 $\eta/Kq^2 \sim \omega_\mathrm{n}^{-1}$ 的涨落, 相应的波长为

[247]

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} = 2\pi\left(\frac{K}{\eta\omega_\mathrm{n}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

当 $\omega_\mathrm{n} = 10^{-7}, K = 10^{-6}$ 以及 $\eta = 10^{-1}$ 时, $\lambda = 600\text{Å}$. 因此 λ 比分子长度 a 大得多, 所以利用连续体理论来进行讨论是合理的. Pincus 进行了这种讨论 [58], Doane 和 Johnson [59] 以及 Lubensky [60] 随后又作了改进. 对核自旋–晶格弛豫的贡献最后可以定性地写成

$$\frac{1}{T_1} \sim (\gamma H_\mathrm{L})^2 \frac{k_\mathrm{B}TS^2}{K}\left(\frac{K}{\eta} + D\right)^{-\frac{1}{2}} \omega_n^{-\frac{1}{2}} \tag{5.95}$$

式中 H_L —— 描写弛豫作用的局域场,

γ —— 核旋磁比,

S —— 向列相的序参数,

D —— 平移自扩散系数.

为了弄明白为什么 D 会起作用, 我们来考虑涨落弛豫得非常缓慢的极限情形 ($K/\eta \to 0$): 由于热激活的原因, 向列相仍然发生了畸变, 但是畸变

† 这意味着我们忽略了所有属于不同分子的原子核之间的偶极子–偶极子相互作用.

‡ 当然, 只有当连接两个具有偶极子–偶极子耦合的原子核的矢量不与长轴平行时, 这种旋转才是有效的.

被冻结了. 所研究的带核自旋的分子在这种结构中作 Brown 运动, 其位置为 $\boldsymbol{r}(t)$. 可以假定分子不停地调整其长轴以平行局域 (畸变的) 指向矢 $\boldsymbol{n}\{\boldsymbol{r}(t)\}$, 因此, 当 $\boldsymbol{r}(t)$ 变化时, 核自旋处的局域场也相应发生改变.

在 PAA 的实验中, 弛豫速率可以拟合成 (在 5 到 10MHz 之间) 这样的形式

$$\frac{1}{T_1} = A + B\omega_n^{-\frac{1}{2}}$$

这可视为两个弛豫过程的叠加, 其中之一 (A) 是来自相关时间短的局域运动, 另一个 $B\omega_n^{-\frac{1}{2}}$ 是 Pincus 类型弛豫. 在早期的实验中, 由于各种原因, 这种一致性并不完全重要.

1. 正如 Vilfan 等人 [54a] 所强调的, 已知在某些各向同性液体中, 根据分子之间自旋相互作用 (被分子的相对运动所调制) 可以得到弛豫速率为

$$\frac{1}{T_1} = C - D\omega_n^{+\frac{1}{2}}$$

这与上面引用的 "有争议的 Pincus 形式" 并不容易区别.

2. 在上面过程 (2) 所列举的缓慢运动可能起着重要作用. [248]

3. 在像 PAA 这样的材料中, 芳香族质子强烈地受到分子两端甲基质子的偶极子耦合的影响, 这已被所挑选的甲基质子氘化实验所证实 [55].

然而最近用所谓的 $T_{1\rho}$ 技术 [54b] 在超低频段 (kHz) 进行了实验, 这里清楚地证明 Pincus 过程起着主要作用.

5.4.3 声弛豫

如果液体的弛豫过程比较慢的话 ($\sim 10^{-7}$s), 那么就可以把声波作为一种研究这种过程的工具. 向列相的弛豫过程特别复杂, 现在还没有全部搞清楚. 不过, 这项技术还是有意义的, 现有的数据也值得我们作简短的描述.

5.4.3.1 低频极限

在非常低的频率下 (比如说, 低于 1MHz), 纵波在向列相中以速度 c_0 传播, c_0 与方向无关, 这是液体的一种特有的性质. 在液体中, c_0 只与体积刚性模量有关

$$E_0 = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}}$$

$$c_0 = [E/\rho]^{\frac{1}{2}} \quad (\rho = \text{密度})$$

实验表明, 通常 c_0 主要随温度的上升而减小, 但是在接近向列相–各向同性相的相变点 T_c 时有一个拐点 [61, 62]. 据据 Maier-Saupe 自由能而进行的热力学讨论可以定性地解释这个拐点 [63].

5.4.3.2 声速的发散: $c(\omega)$

在一定的频率 ω 时, 需要对声速 $c(\omega)$ 略为作些修正, Rutgers [64] 和 M I T 小组 [65] 在 MBBA 中进行了这种研究. 特别注意的是, 当频率超过 $\omega/2\pi \sim 10$ MHz 时, 上面我们提到的拐点消失了. 在这样的高频情形下, 向列相的序参数 S 不能随密度涨落而变化, 因而可以用声速 c 来测量 S 恒定时的刚性, 在接近 T_c 时 c 没有奇点.

5.4.3.3 速度的各向异性: $c(\theta)$

在一定的频率下, 声速 c 与光轴和传播方向之间的夹角稍微有关. Rutgers 小组在用磁场 H 进行定向排列的 MBBA 样品中, 使用一种精密的相位探测方法证实了这个效应. 所得的结果 (在一个给定的频率下) 具有如下的形式

[249]

$$c(\theta) = c(0)[1 - \Delta \sin^2 \theta]$$

式中 Δ 的典型数量级是 10^{-3}, 并且是正值 (沿光轴速度最大).

当温度远低于 T_c 时, Δ 随频率的增加而增大 (或多或少是线性关系). 接近 T_c 时, Δ 基本上与 ω 无关 (在 $2\text{MHz} < \omega/2\pi < 10\text{MHz}$ 的范围内)——这大概是因为序参数的弛豫时间比这个温度区间中声振动的周期长的缘故.

5.4.3.4 衰减是频率和温度的函数: $\alpha(\omega)$

最近 M I T 小组在 MBBA 中详细地研究了衰减问题 (所用的频率范围为 0.3 到 23MHz)[65]. 遗憾的是数据取自未取向的样品, 在这些样品中存在许多向错线, 或许这些向错线会对阻尼有作用, 然而主要的结果或许不受这种复杂性的影响. 当温度远离 T_c 时, 单用一个弛豫时间 τ 就能很好地描写衰减 α. 温度越接近 T_c, 从与序参数的耦合可以预料 α 增加得越大, 这是有序–无序转变的一个普遍特征. Landau 和 Khalatnikov 在研究超流氦时特别强调了这一点 [66], 以后的理论又对此进行了深入的讨论, 发现其中的弛豫速率在 $10^6 \sim 10^7 \text{s}^{-1}$ 的范围内, 正如从接近 T_c 时 $c(\omega)$ 的结果中所预期的那样. 但是单用一个指数弛豫并不足以解释数据.

5.4.3.5 衰减的各向异性

对于通常的频率 (MHz 范围), 衰减 α 与角度的关系比速度 c 要大得多, 这已由几个小组所证实了 [67-69]. 作为光轴与传播方向之间夹角 θ 的

函数, 衰减通常可以拟合成下面的形式

$$\alpha(\theta) = \alpha(0)[1 - \delta \sin^2 \theta]$$

这里 $\delta > 0$, 并且 $\delta \sim 0.1$.

将这个形式与纯流体动力学理论 (包括摩擦系数 α_1、α_2、$\cdots$、α_5; 此外, 对于不可压缩流体还要加上两个 "体黏滞率") 的预言相比较是有一定意义的. Harvard 小组已经写出相关的公式 [4], 即

$$\alpha(\theta) = a + b \sin^2 \theta + c \sin^2 2\theta$$

系数 b 包括体黏滞率, 而系数 c 只与 α_1、α_2、$\cdots$、α_5 有关. 实验结果使我们断定决定衰减的主要是体黏滞率 ($b \gg c$).

当然在衰减 $\alpha(\omega)$ 和速度 $c(\omega)$ 之间存在着相关性, 而 $\alpha(\omega)$ 和 $c(\omega)$ 又分别与某些弹性常数的虚数部分和实数部分有关. 在各向同性流体中, 这种相关性的用处很有限, 因为未知量太多, 例如, 至少必须知道两个速度, $c(\omega = 0)$ 和 $c(\omega \to \infty)$. 然而, 如果研究各向异性流体, 这种相关性就比较有用, 正如 Jähnig 首先注意到那样 [70a], 因为在流体中 $\Delta c(\omega = 0)$ 同样为零. 根据他的分析, 似乎至少有两个不同的弛豫过程支配着 MBBA 中频率与体黏滞率的关系: (a) 丁基尾链的一种特殊的模式或许很重要 [70b]; (b) 接近清亮点 T_c 时, 序参数 S 弛豫得相当慢 (正如对于近二级相变所预料得那样), 并且强烈地与密度涨落相耦合. 不过它的效应不可能用一个简单的指数弛豫来描述. [250]

5.4.4 平移运动

5.4.4.1 自扩散

在上一节里已经定性地引入了自扩散系数 D, 更精确地说, 应该定义两个扩散系数 $D_\parallel$ 和 $D_\perp$. 原则上可以用不同的技术来测量这两个系数, 如:

1. 放射性示踪 [71]. 对于 PAA, 在 125°C 时的测量结果是, $D_\parallel = 4 \times 10^{-6} \mathrm{cm}^2 \mathrm{s}^{-1}, D_\perp = 3.3 \times 10^{-6} \mathrm{cm}^2 \mathrm{s}^{-1}$.

2. 中子非弹性散射, 这个技术利用了分子的质子所产生很强的非相干散射. 若入射一单色中子束, 散射波矢记为 $\boldsymbol{q}$, 则出射束的能量宽度 $\Delta\omega_{\boldsymbol{q}}$ 为

$$\Delta\omega_{\boldsymbol{q}} = D_\parallel q_z^2 + D_\perp q_\perp^2 \tag{5.96}$$

然而, 只当 $qa \ll 1$ 时, (5.96) 式才适用. 这个条件相应于宽度 $\Delta\omega_q$ 很窄, 而这是很难精确测量的.

早期用低通量反应堆所作的实验引起了一些疑问 [72, 73]. 最近在 Julich(译者注: 德国小镇名) 用高能量分辨率和低 q 值进行了实验, 所得到的扩散系数与用其他方法得到的数值似乎符合得相当好.

3. 在磁场梯度中研究核自旋的进动. 这个方法的原理可以在例如 Abragam 的专著 [57] 中找到, 不过很难应用到向列型流体中去, 因为自旋-自旋弛豫时间 T_2 相当短. 然而最近取得了有意义的进展: 一种特殊系列的自旋回波可以消去大部分与 T_2 相关的偶极子相互作用. 这个精心设计的技术是最近由 Ljubliana(译者注: 前南斯拉夫城市名) 小组提出来的 [74], 利用这个技术可以精确测量 MBBA 中的 $D_{\parallel}$. 自扩散系数的理论估计已经由 Franklin 给出 [75].

[251]

5.4.4.2 溶质的扩散

通常测量向列相中溶质的 $D_{\parallel}$ 和 $D_{\perp}$ 比测量向列相分子本身的 $D_{\parallel}$ 和 $D_{\perp}$ 更容易些. 例如, 若溶质是染料, 在 $t=0$ 时注入到样品的一个小区域中, 则研究在随后的时刻 t 色彩的空间分布就能测量 D. 早在 1917 年, Svedberg 就使用了这个技术 (研究溶解在氧化偶氧苯酚中的硝基酚的扩散各向异性) [76], 他将样品放在 H 约为 3000 G 的磁场中进行定向排列, 然后测量出浓度梯度平行和垂直于 H 的扩散, 在这个特殊例子中, 他发现 $D_{\parallel}/D_{\perp}=1.41$.

这些扩散的研究可以给出溶剂-溶质相互作用的有用信息, 也可以用来检测向列相中宏观形态的变化. 下面所讨论的例题就是一个例子.

问题: 一薄层向列相被大于 Frederiks 阈值场强 H_c 的磁场 $\boldsymbol{H}$ 所扭曲, 这种扭曲对层平面内的扩散有什么影响?

解: 几何条件如图 5.12 所示. 向列相薄层位于 x, y 平面内, 器壁位于 $z=0$ 和 $z=d$ 处, 浓度梯度沿 x 轴, 器壁的易取向轴 ($\boldsymbol{n}_0$) 在 x, y 平面内, 且与 x 轴成一定的夹角 ψ, 磁场 $\boldsymbol{H}$ 位于 向列相薄层平面内并与 $\boldsymbol{n}_0$ 垂直. 当低于阈值场强 H_c 时, 我们有单畴, 其光轴沿 $\boldsymbol{n}_0$; 当高于阈值时, 在 (x、y、z) 点的分子与 x 轴的夹角为 $\psi+\theta(z)$. 例如, 当 H 稍大于 H_c 时, 则有 (见第 3.2 节)

$$\theta \sim a_0 \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right)$$

$$a_0 = 2\left\{\frac{H-H_c}{H_c}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

[252]

对于浓度梯度沿 x 轴的情形, 扩散系数为

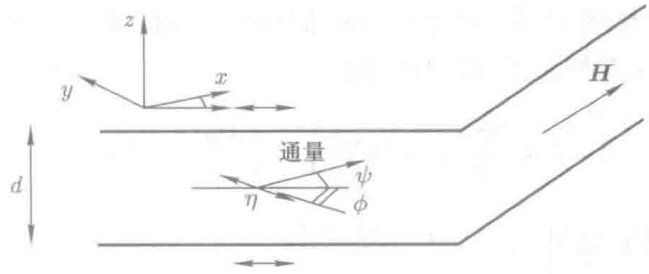


图 5.12 在被磁场 $\boldsymbol{H}$ 所扭曲的向列相中的侧向扩散.

$$D(z) = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\cos^2\{\psi + \theta(z)\}$$

现在我们只考虑扩散时间 $t \gg d^2/D$ 的情形. 在这种极限条件下, 染料浓度与 z 无关, 只与 x 有关, 因此有效扩散系数就是将 $D(z)$ 对样品的厚度求平均值

$$\overline{D} = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\overline{\cos^2(\psi + \theta)}$$

特别当 H 略大于 H_c 时, 上式变为

$$\overline{D} = D_\psi - (D_\parallel - D_\perp)\sin(2\psi)\overline{\theta}$$
$$D_\psi = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\cos^2\psi$$
$$\overline{\theta} = a_0\frac{1}{d}\int_0^d \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right)\mathrm{d}z = \frac{2}{\pi}a_0$$

很清楚, 检测阈值的最佳情形就是取 $\psi = \dfrac{\pi}{4}$.

5.4.4.3 电荷载流子的迁移率

在有机半导体中, 电荷载流子的迁移率 μ 从来都不是容易测量的, 在有机流体中, 情形就更糟糕, 电场引起的对流运动所产生的表观迁移率比本征迁移率 μ 要大得多. 然而在像 MBBA 这样的材料中, (至少) 可以用两种方法得到载流子迁移率的一些信息.

1. 在具有抑制所有注入效应的电极的超纯样品中研究瞬态状态 [77].

2. 在非常小的 "人字形" 图案的极限情形中研究交流不稳定性 [78]. 在第 5.3 节中我们是根据欧姆定律 $\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E}$ 来分析不稳定性的 †, 然而当载流子浓度在空间变化很快时, 欧姆定律中还必须包括一项扩散项

$$\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E} - D_c\nabla q \tag{5.97}$$

式中载流子的扩散系数 D_c 与电导率 σ 的关系可以由 Einstein 关系得到

$$D_c = \frac{k_B T\sigma}{ne^2} = \frac{k_B T}{e}\mu \tag{5.98}$$

† 为简单起见, 这里我们忽略了 σ、μ 等量的各向异性.

式中 e 为载流子的电荷, n 为每 cm^3 的载流子数. 如果我们取 $\boldsymbol{J}$ 的散度并利用 Poisson 方程消去 $\boldsymbol{E}$, 就得到

[253]

$$\operatorname{div}\boldsymbol{J}=\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}\tau-D_{\mathrm{c}}\nabla^2\boldsymbol{q}=\left(\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}+D_{\mathrm{c}}k^2\right)q \tag{5.99}$$

式中 $\boldsymbol{k}$ 是扰动的波矢, 上式也可以写作

$$\operatorname{div}\boldsymbol{J}=\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}q(1+k^2r_{\mathrm{D}}^2) \tag{5.100}$$

其中长度 r_{D} 定义为

$$r_{\mathrm{D}}=\left\{\frac{D_{\mathrm{c}}\epsilon}{4\pi\sigma}\right\}^{\frac{1}{2}}=\left\{\frac{\epsilon k_{\mathrm{B}}T}{4\pi ne^2}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

式中 r_{D} 不是别的, 正是 Debye–Hückel 屏蔽半径. 它与流动的载流子有关, 在电解理论中常常用到 [79]. (5.100) 式表明当 $kr_{\mathrm{d}}\sim 1$ 时, 扩散在电荷平衡中开始起重要作用; 当平行条纹减小到 r_{D} 时, 第 5.3 节中的公式就不再成立. 由于 Dubois Violette 和 Parodi 的工作 [48], 从这个观察可以测量 r_{D} 的值 (其典型值为 1μm 的数量级). 知道了 r_{D}, 从 (5.101) 式就可以求出载流子密度 n, 然后再从 n 以及所测量的电导率 σ 的值, 最后得到迁移率 μ ((5.98) 式).

测量 μ 的两个方法只是在最近才付诸于实践, 而且还没有得到很确定的结果. 但从现有的数据来看 (室温下的 MBBA), μ 的值相当低.

$$\mu\sim 10^{-6}-10^{-5}\mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}\mathrm{V}^{-1}$$

这些数值比起从分子尺寸的 Stokes 球的黏滞摩擦所预期的值要小得多. 对于这个效应可以提出各种不同的解释:

1. 迁移离子的尺寸可能是异常地大.

2. 带电离子在相当大的距离上 (通过它的电场) 使向列相分子的排列产生形变. 当离子运动时, 畸变当然要作相应的调整, 这样就产生了一个附加的摩擦.

3. 除了畸变以外, 当离子运动时, 包围它的电极化云也存在着一定的滞后. 正如第 5.4.1 节中所解释的, 由于纵向偶极子的介电响应分量弛豫得比较慢, 所以就会使这种滞后增加, 从而也就使摩擦增大 [80]. 实际

上, 正如 R. Meyer 所指出的那样, 如果向列相中单个偶极子运动得非常慢, 那么极化云的主要弛豫途径就是离子周围的偶极子向空间扩散. 根据这个思想进行了粗略的计算, 得到的结果是摩擦增大了

$$\frac{\Delta f}{f} \sim 0.1 \frac{\epsilon_\infty(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_\infty} \frac{c}{a}$$ [254]

式中 a 是离子半径, ϵ_0 和 ϵ_∞ 分别是低频和高频介电常数, c 是特征长度, 定义为

$$c \sim \frac{e^2}{\epsilon_0 k_\mathrm{B} T}$$

c 的典型值是 100Å的数量级, 并且 $\Delta f/f \sim 2$. 很清楚, 要知道这些过程是否确实重要, 需要对不同介电性质的向列相进行详尽的研究.

5.4.5 摩擦系数随温度的变化

在第 5.1 节所引入的 Leslie 系数 ((5.27) 式) 与流体中某些局部相关性有关. 根据这些系数与温度的关系, 可以发现有两个简单的特点:

1. 摩擦系数表现出一种激活能行为 (正如在大多数流体中远低于气–液临界点时所发现的情形).

2. 然而, 在清亮点附近 ($T \lesssim T_\mathrm{c}$), 各个 Leslie 系数之间存在着差别: 不包含排列性质的 α_4 是一个相当平滑的温度函数; 但是其他的系数描写了取向与流动之间的耦合, 因此都受到向列相有序程度的降低所带来的影响.

例如, 接近 T_c 时, (5.27) 式中的 α_1 项

$$\alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho}$$

写成下面的形式会更有用一些

$$\widetilde{\alpha}_1 Q_{\alpha\beta} Q_{\mu\rho} A_{\mu\rho}$$

其中 $Q_{\alpha\beta}$ 是第 2 章所引入的张量序参数, 而 $\widetilde{\alpha}_1$ 是一个新系数, 当 $Q \to 0$ 时 (根据平均场理论) 它仍然是有限值, 这就意味着 α_1 应该与 Q^2 (或者用 Maier-Saupe 记号 S^2) 成正比. 根据类似的讨论, 可以认为 α_2、α_3、α_5 和 α_6 应该与 S 成线性关系 [81]. 然而, 预料这些系数的某些组合将更快地趋于零. 例如 $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ 在平均场近似中应该与 S^2 成正比 [82], 这将在下节中予以解释.

[255] **5.4.6 T_c 之上的半慢运动**

在第 2 章, 我们讨论了在向列相–各向同性相的相变温度 T_c 之上所出现的某些短程序效应. 我们断定, 当温度恰在 T_c 之上时, 流体相关区域的尺寸 $\xi(T_2) \sim 200$Å. 现在我们来更详细地考虑这种结构的动力学性质.

流体中的分子以很短的时间常数 (10^{-11}s) 旋转. 但是对于尺寸为 $\xi(T_c)$ 的一个物体来说, 任何整体旋转或者变形都不是很快 (时间常数为 10^{-7}s 的数量级), 我们把这样的运动叫做半慢运动. 从下面几种类型的测量可以得到关于这种运动的信息 (其中有些测量在第 2 章已经提到过了):

- 流动双折射 [83];
- 非弹性光散射 [84];
- 核自旋晶格弛豫 [56];
- 切变波 [85] 以及纵波 (不太直接) 的超声衰减;
- 电致双折射 (Kerr 效应) 的时间常数 [86][87].

既然这些现象发生在相当大的区域里并且与流体中的半慢运动有关, 因此利用序参数 $Q_{\alpha\beta}$ (如第 2 章所定义) 的速率方程可以对这些现象进行宏观描述 [88]. 然而, 当温度恰在 T_c 之下时, 取向与流动之间存在着某种耦合. 为了描写这一点我们必须再次引入两套通量.

第一套是序参数的变化率

$$\frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{\delta t} = \dot{Q}_{\alpha\beta} \tag{5.101}$$

注意, 原则上微商 $\delta/\delta t$ 应该代表相对于背景流体沿某一流线 Q 的变化, 当温度高于 T_c 时, $\delta Q/\delta t$ 类似于第 5.1 节中的矢量 $\boldsymbol{N} = \dot{\boldsymbol{n}} - \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{n}$. 不过, 对于 T_c 之上有意义的运动, 我们通常可以将 $Q_{\alpha\beta}$ 和流速 v_α 当作一级无限小量; 这样 $\delta Q/\delta t$ 和偏微商 $\partial Q/\partial t$ 之间的差别就可以忽略了.

另一套通量, 和第 5.1 节中的一样, 仍然是 (5.18) 式定义的切变速率张量 $A_{\alpha\beta}$. 我们也只考虑不可压缩的流动 ($A_{\alpha\alpha} \equiv 0$), 因为感兴趣的半慢运动比声波的频率低得多, 所以对于上面列举的应用, 这样处理是合理的.

现在我们写出熵源

$$T\dot{S} = \dot{Q}_{\alpha\beta}\Phi_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}A_{\alpha\beta} \tag{5.102}$$

式中 $\sigma'_{\alpha\beta}$ 仍然是黏滞应力, 力 $\Phi_{\alpha\beta}$ 是从第 2 章 (2.67) 式自由能 F 求出的恢复力

$$\Phi_{\alpha\beta} = -\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = -A(T)Q_{\alpha\beta} \tag{5.103}$$ [256]

在 (5.103) 式中我们只保留了 Q 的线性项, 并且假定 $H=0$. 现在我们能够建立一套联系力和通量的唯象方程——所有的量都是对称的零迹二阶张量. 为了和旋转不变性以及 Onsager 对称性关系相一致, 这些方程最一般的形式是 [88]

$$\sigma'_{\alpha\beta} = 2\eta A_{\alpha\beta} + 2\mu\dot{Q}_{\alpha\beta} \tag{5.104}$$

$$\Phi_{\alpha\beta} = 2\mu A_{\alpha\beta} + \nu\dot{Q}_{\alpha\beta} \tag{5.105}$$

若 Q 是无量纲的 (并且是归一化的, 使得在完全有序相中 $Q_{zz}=1$), 则三个系数 η、μ、γ 都具有黏滞率的量纲和大小. 高于 T_c 的向列相动力学只包括三个参数, 而低于 T_c 则需要五个参数 (在不可压缩的流体中). T_c 之上的情形之所以比较简单, 是因为此时的 $Q_{\alpha\beta}$ 很小. 对于所有的运动 $T\dot{S}$ 都是正的确定值, 将 $\sigma'_{\alpha\beta}$ 和 $\Phi_{\alpha\beta}$ 的表达式代入到 (5.102) 式, 就得到条件

$$\eta > 0, \quad 2\mu^2 < \nu\eta, \quad \nu > 0 \tag{5.106}$$

现在让我们扼要地说明如何把这三个参数 η、μ、γ 与实验数据联系起来.

5.4.6.1 流动双折射

例如考虑一个沿 x 方向的切变流动 v, 以及一个沿 z 的速度梯度 ($A_{xz} \neq 0$). 这是一个稳态, $\dot{Q}_{\alpha\beta}=0$, 将其代入 (5.105) 式, 再利用 (5.103) 式, 就得到

$$Q_{xz} = -\frac{2\mu}{A(T)}A_{xz} = -\frac{\mu}{A(T)}\frac{\partial v}{\partial z} \tag{5.107}$$

而 $Q_{\alpha\beta}$ 所有其他的分量都等于零. 这样张量 $Q_{\alpha\beta}$ 就有两个主轴 (用 1 和 2 表示), 它们是 x 和 z 的两条平分线

$$\begin{aligned} &Q_{11} = -Q_{22}, \quad Q_{33} = 0 \\ &|Q_{11} - Q_{22}| = \frac{2\mu}{A(T)}\left|\frac{\partial v}{\partial z}\right| \end{aligned} \tag{5.108}$$

因此, 这样的材料具有双折射, 既然接近 T_c 时, $A(T)$ 很小, 所以双折射很大.

5.4.6.2 非弹性光散射

若散射波矢 $\boldsymbol{q}$ 很小, 则流体动力学速度的涨落就很慢 (弛豫速率为 $\eta q^2/\rho$), 而 Q 的涨落只是半慢, 这样取向和流动之间的耦合就不起作用了, 因此 (5.105) 式中切变速率分量 $A_{\alpha\beta}$ 可以忽略不计, 于是就得到 $Q_{\alpha\beta}$ 的简单指数弛豫, 其速率 (从 (5.103) 式和 (5.105) 式导出) 为

[257]

$$\Gamma(T) = \frac{A(T)}{\nu} \tag{5.109}$$

因为因子 $A(T)$ 很小, 所有 $\Gamma(T)$ 也很小, 这就是半慢运动的原因, 我们可以说当温度接近 T_c 时, 恢复力 (5.103) 很小.

取向涨落引起光散射的频率宽度等于 $\Gamma(T)$. 有人利用精密的 Fabry Perot 技术在 MBBA 中测量了 $\Gamma(T)$ [84], 其值在 $10^7\mathrm{s}^{-1}$ 范围内. 当 T 增加到超过 T_c 时, $\Gamma(T)$ 就迅速增加. 这种增加主要是由于因子 $A(T)$ 的缘故. $A(T)$ 可以从磁致双折射 (见第 2 章) 的数据中求出. 将 $\Gamma(T)$ 和 $A(T)$ 作比较可以看出, 摩擦系数随温度的变化似乎非常类似于平均黏滞率 η 的情形 (图 5.13).

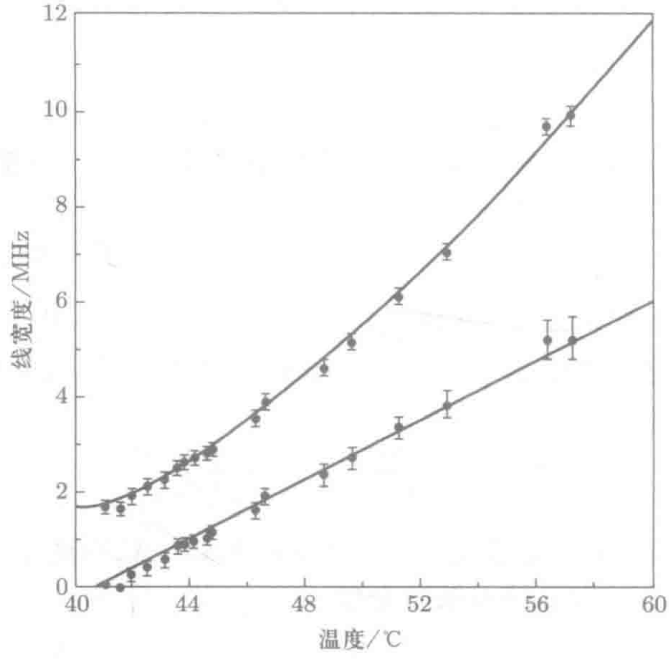


图 5.13 非弹性光散射的线宽度 $\Gamma(T)$. 上面一条曲线: MBBA 的原始数据; 下面一条曲线: $\Gamma_\eta(T_c)/\eta(T)$. (去除摩擦系数和温度的相关性.)(见参考文献 [72].)

[258] 上面的讨论都是限于散射波矢 $\boldsymbol{q}$ 很小的情形. 如果 q 值比较大 †, 那

† 即, 当 $\eta q^2/\rho \sim \Gamma$ 时.

么取向模式和流体动力学模式搅和在一起使得情形变得略为复杂些 (见参考文献 [74]), 不过数量级还是相同的.

5.4.6.3 切变波衰减

从 (5.104) 和 (5.105) 式消去内参量 $Q_{\alpha\beta}$, 很容易得到与频率有关的有效黏滞系数 $\eta(\omega)$

$$\eta(\omega) = \eta - \frac{2\mu^2}{\nu}\frac{\mathrm{i}\omega}{\Gamma + \mathrm{i}\omega} \tag{5.110}$$

(5.110) 式表明在 $\omega \simeq \Gamma$ 处存在反常色散, 超过这个频率, 分子排列来不及调整以适应切变. 在瞬态 Kerr 效应 [86][87] 中也是由常数 Γ 求得弛豫速率的.

5.4.6.4 核自旋——晶格弛豫

这也是一种检测 $Q_{\alpha\beta}$ 动力学涨落的方法. 在这种情形中, 需要进行更为复杂的分析: 在自由能和摩擦方程中必须包括 Q 的空间导数.

定性地说, 我们可以从下面的讨论中理解弛豫线 T_1, 由于 Q 的涨落, 弛豫速率包括一个分量, 其形式为

$$\frac{1}{T_1} \cong (\gamma H_{\mathrm{L}})^2 \langle Q^2 \rangle \tau_{\mathrm{c}} \tag{5.111}$$

式中 $H_{\mathrm{L}}Q$ 度量一个原子核的局域场 (我们略去所有分量的指标), γ 是原子核旋磁比, τ_{c} 是 Q 涨落的相关时间 †: 这里 τ_{c} 基本上等于 Γ^{-1}, 平均值 $\langle Q^2 \rangle$ 不是严格地在一点上取, 而是必须取为一个弥散的平均值 $\langle Q(0)Q(\boldsymbol{R}) \rangle$, 其中 $R \sim \xi$‡. 作一个好的近似, 相关函数 $\langle Q(0)Q(R) \rangle$ 具有 Ornstein–Zernike 形式:

$$\langle Q(0)Q(R) \rangle = \frac{a}{R}\exp(-R/\xi_{\mathrm{c}}) \tag{5.112}$$

式中 a 是分子长度, 从 (5.111) 和 (5.112) 式得到弛豫速率

$$\frac{1}{T_1} \cong (\gamma H_{\mathrm{L}})^2 \frac{a}{\xi}\tau \tag{5.113}$$ [259]

我们已经看到 τ_{c} 基体上随 ξ^2 而变化, 因此我们预料 $1/T_1$ 与 ξ 成正比, 即按 Landau 近似与 $(T - T^*)^{-\frac{1}{2}}$ 成正比. 从 PAA 中 ^{14}N 的弛豫 (由四极矩场的调制所决定) 确实观察到这种幂关系 [56].

† (5.111) 式只适用于核共振频率 ω_n 不太高 ($\omega_n\tau_{\mathrm{c}} < 1$) 的情形, 如欲了解导出 (5.111) 式的一些概念, 请参阅例如参考文献 [57].

‡ 造成这种弥散的其他原因是, 在时间 τ_{c} 内, 分子杂乱地扩散.

5.4.6.5 T_c 之上和之下动力学之间的联系

每当向列相–各向同性相的相变近于二级相变时, 在温度低于 T_c 时所定义的五个 Leslie 系数和温度高于 T_c 并由 (5.104) 和 (5.105) 式所定义的三个摩擦系数之间总存在着某种联系. 这里我们通过系数 $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ 来说明这点. 考虑无流动的清形 ($A_{\alpha\beta} \equiv 0$), 向列相分子以恒速 ω 旋转, $n_x = \cos\omega t, n_y = \sin\omega t, n_z = 0$.

从 (5.21) 式得到相应的耗散为

$$T\dot{S} = \gamma_1\omega^2 = \gamma_1\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{5.114}$$

但是, 如果在 T_c 附近 (Q 很小), 我们也能从 (5.102)—(5.105) 式求出 $T\dot{S}$

$$T\dot{S} = \nu\dot{Q}_{\alpha\beta}\dot{Q}_{\alpha\beta} \tag{5.115}$$

将 $Q_{\alpha\beta} = Q(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})$, 代入 (5.115) 式进行计算, 并且记住 $\boldsymbol{n}$ 是单位矢量 ($n_\alpha\dot{n}_\beta = 0$), 从 (5.114) 式就能得到

$$\gamma_1 = 18\nu Q^2 \tag{5.116}$$

因此, 根据 Landau 近似, γ_1 随 Q^2 减小而趋于零, 这与 Farinha–Martins 首先基于一种特殊模型所得到的结果相同.

参考文献

1. Ericksen, J. L. *Arch. ration. Mech. Analysis* **4**, 231 (1960); *Phys. Fluids* **9**, 1205 (1966).
2. Leslie, F. M. *Quart. J. Mech. appl. Math.* **19**, 357 (1966); *Arch. ration. Mech. Analysis* **28**, 265 (1968).
3. Parodi, O. *J. Phys. (Paris)* **31**, 581 (1970).
4. Forster, D., Lubensky, T., Martin, P., Swift, J., and Pershan, P. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1016 (1971); Martin, P. C., Parodi, O., and Pershan, P. J. *Phys. Rev.* **A6**, 2401 (1972). See also Stephen, M. J. *Phys. Rev.* **A2**, 1558 (1970); Jähnig, F. and Schmidt, M. *Ann. Phys.* **71**, 129 (1971).
5. Martin, P. C., Pershan, P. J., and Swift, J. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 844 (1970).
[260] 6. Haller, I. and Litster, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1550 (1970).
7. de Groot, S. and Mazur, P. *Non-equilibrium thermodynamics.* North-Holland, Amsterdam (1962); Dover Publications, New York (1984).
8. Miesowicz, M. *Nature* **17**, 261 (1935); *Bull. Acad. Pol. Sci.* **A228** (1936); *Nature* **158**, 27 (1946).

9. Pieranski, P. and Guyon, E. *Phys. Lett.* **49A**, 237 (1974).

10. (*a*) Martinoty, P. and Candau, S. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **14**, 243 (1971); Martinoty, P. Unpublished D.Phil. thesis, Strasbourg University (1972); (*b*) Langevin, D. *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 249 (1971).

11. See, for example, Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Fluid mechanics*, Section 24. Pergamon, London (1959).

12. Porter, R. S. and Johnson, J. F. *J. phys. Chem.* **66**, 1826 (1962); *J. chem. Phys.* **45**, 1452 (1966). See also *J. appl. Phys.* **34**, 51, 55 (1963).

13. (*a*) Fisher, J. and Wahl, J. *Mol. Cryst.* **22**, 359 (1973). (*b*) Fisher, J. and Wahl, J. *Opt. Commun.* **5**, 341 (1972). (*c*) See also Gahwiller, J. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1554 (1972); (*d*) Meiboom, S. and Hewitt, R. C. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 261 (1973).

14. (*a*) Leslie, F. M. *Arch. ration. Mech. Analysis* **28**, 265 (1968); Atkin, R. J. and Leslie, F. M. *Quart. J. Mech. appl. Math.* **23**, 3 (1970); Currie, P. K. *Arch. ration. Mech. Analysis* **37**, 222 (1970). (*b*) Ericksen, J. L. *Trans. Soc. Rheol.* **13**, 9 (1969). (*c*) Fisher, J. and Frederikson, A. G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **8**, 267 (1969).

15. Pieranski, P. and Guyon, E. *Solid State Commun.* **13**, 435 (1973); *Physica* **73**, 184 (1974); *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 209 (1975).

16. (*a*) Tsvetkov, V. *Zh. eksp. teor. Fiz.* **9**, 603 (1935); Tsvetkov, V. and Sosnovskii, A. *Acta physicochem. USSR* **18**, 358 (1943). (*b*) Gasparoux, H. and Prost, J. *Phys. Lett.* **A36**, 245 (1971). (*c*) Leslie, F. M., Luckhurst, G. R., and Smith, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **13**, 368 (1972).

17. de Gennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) **32**, 789 (1971); Léger, L. *Solid State Commun.* **10**, 697 (1972).

18. Gasparoux, H. and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) **32**, 953 (1971); Flanders, P. J. *Mol. Cryst.* **29**, 19 (1974).

19. Brochard, F., Léger, L., and Meyer, R. B. *J. Phys.* (*Paris*) **36** (Suppl. C1), 209 (1975).

20. Brochard, F., Guyon, E., and Pieranski, P. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1681 (1972).

21. See, for example, Friedel, G. *Ann. Phys., Paris* **18**, 273 (1922) (in particular, p. 359).

22. (*a*) Orsay Group on Liquid Crystals. *J. chem. Phys.* **51**, 816 (1969). (*b*) See, for example, the review by Benedek, G. In *Polarisation, matière, rayonnement.* Presses Universitaires de France, Paris (1969).

23. Orsay Group on Liquid Crystals. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **13**, 187 (1971); Léger, L. Thèse 3e cycle, Orsay (1971).

24. Heilmeier, G., Zanoni, L. A., and Barton, L. *Proc. IEEE* **56**, 1162 (1968).

25. Yun, C. K. *Phys. Lett.* **43A**, 369 (1973).

26. Gahwiller, J. *Phys. Lett.* **36A**, 311 (1971); see also *Mol. Cryst.* **20**, 301 (1973).

27. Martinand , J. L. and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 562 (1972).

28. Haller, I. *J. chem. Phys.* **57**, 1400 (1972); Haller, I. and Litster, J. D. *Mol. Cryst.* **12**, 277 (1971).

29. Brochard, F., Pieranski, P., and Guyon, E. *C.R.Acad, Sci., Paris* **273**, 486 (1971); *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1681 (1972).

30. Cladis, P. E. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1629 (1972).

[261] 31. (*a*) Léger, L. *Solid State Commun.* **11**, 1499 (1972); (*b*) **10**, 697 (1972).

32. Helfrich, W. *J. chem. Phys.* **51**, 4092 (1969).

33. Svedberg, T. *Ann. Phys.* **44** (1914); **46** (1916).

34. See, for example, Klingbiel, R., Genova, D., and Bucher, H. *Mol. Cryst.* **27**, 1 (1974).

35. See Gaspard, F., Herino, R., and Mondon, F. *Mol. Cryst.* **24**, 145 (1973).

36. See Haller, I., Young, W., and Gladstone, G. *Mol. Cryst.* **24**, 249 (1973).

37. Rondelez, F. *Solid State Commun.* **12**, 1675 (1972).

38. See the review by Felici, N. *Revue gén. elect.* **78**, 77 (1969).

39. Williams, R. *J. chem. Phys.* **39**, 384 (1963).

40. Teaney, D. and Migliori, A. *J. appl. Phys.* **41**, 998 (1970); Orsay Group on Liquid Crystals. *C.R. Acad. Sci., Paris* **270**, 97 (1970); Penz, P. A. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1405 (1970).

41. For a review see Helfrich, W. *Mol. Cryst.* **21**, 187 (1972).

42. See, for example, Chandrasekhar, S. *Theory of hydrodynamic stability.* Oxford University Press, Oxford (1961).

43. Carr, E. F. In *Ordered fluids and liquid crystals*, Advanced Chemistry Series, p. 76. American Chemical Society, Washington DC (1967).

44. (*a*) Gruler, H. *Mol. Cryst.* **27**, 31 (1974). (*b*) Penz, P. A. and Ford, G. W. *Phys. Rev.* **6**, 414 (1972).

45. Heilmeier, G. and Helfrich, W. *Appl. Phys. Lett.* **16**, 1955 (1970).

46. Rondelez, F. Thèse 3e cycle, Orsay (1970); Orsay Group on Liquid Crystals. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **12**, 251 (1971).

47. Film available from the General Electric Company.

48. Dubois Violette, E., de Gennes, P. G., and Parodi, O. *J. Phys.* (*Paris*) **32**, 305 (1971).

49. Pieranski, P., Guyon, E. and Dubois Violette, E. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 736 (1973); *Mol. Cryst.* **26**, 193 (1974).

50. See, in particular, Carr, E. F. *J. chem. Phys.* **38**, 1536 (1963); **39**, 1979 (1963); **42**, 738 (1965); **43**, 1536 (1965).

51. Maier, W. and Meier, G. *Z. Naturforsch.* **A16**, 262 (1961).

52. Meier, G. and Saupe, A. *Mol. Cryst.* **1**, 515 (1966); Martin, A. J., Meier, G., and Saupe, A. *Symp. Faraday Soc.* **5**, 119 (1971).

53. Visintainer, J., Doane, J. W., and Fishel, D. *Mol. Cryst.* **13**, 69 (1971).

54. (*a*) Vilfan, M., Blinc, R., and Doane, J. W. *Solid State Commun.* **11**, 1073 (1972); (*b*) Doane, W., Tarr, C., and Nickerson, M. *Phys. Rev. Lett.* **33**, 620 (1974).

55. Farinha Martins, A. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 289 (1972).

56. Cabane, B. and Clarke, G. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 91 (1970); Gosh, S., Tettamanti, E., and Indovina, E. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 638 (1973).

57. See, for example, Abragam, A. *Principles of nuclear magnetism*, Chapter 8. Clarendon Press, Oxford (1961).

58. Pincus, P. *Solid State Commun.* **7**, 415 (1969). See also Blinc, R., Hogenboom, D., O'Reilly, D., and Peterson, E. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 969 (1969).

59. Doane, J. W. and Johnson, D. L. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 291 (1970).

60. Lubensky, T. *Phys. Rev.* **A2**, 2497 (1970).

61. Hoyer, W. and Nolle, A. W. *J. chem. Phys.* **24**, 803 (1956).

62. Kapustin, A. and Evereva, G. *Kristallographia* **10**, 723 (1965).

63. Kapustin, A. and Martianova, L. *Kristallographia* **16**, 649 (1970). [262]

64. Mullen, M., Lüthi, B., and Stephen, M. J. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 799 (1972).

65. Eden, D., Garland, C., and Williamson, R. *J. chem. Phys.* **58**, 1861 (1973).

66. Landau, L. and Khalatnikov, I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 469 (1954).

67. Lord, A. E. and Labes, M. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 570 (1970).

68. Kemp, K. and Letcher, S. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1634 (1971).

69. Lieberman, E., Lee, J., and Moon, F. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 280 (1971).

70. (*a*) Jähnig, F. Z. *Phys.* **258**, 199 (1973). (*b*) Jähnig, F. *Chem. Phys. Lett.* **23**, 262 (1973).

71. Yin, G. and Frederikson, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **12**, 73 (1970).

72. Blinc, R., Dimic, V., Pirš, J., Vilfan, M., and Zupančič, I. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **14**, 97 (1971); Murphy, J. A. and Doane, J. W. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **13**, 93 (1971).

73. Janik, J. A., Janik, J. M., Otnes, K., and Riste, T. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 189 (1971).

74. Blinc, R., Pirš, J., and Zupančič, I. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 546 (1973).

75. Franklin, W. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **14**, 227 (1971).

76. Svedberg, T. *Kolloidzeitschrift* **22**, 68 (1918).

77. (*a*) Heilmeier, G., Ranoni, L., and Barton, L. *IEEE Trans. electron Devices* **ED17**, 22 (1970); Koelmans, H. and van Boxtel, A. *Mol Cryst.* **7**, 395 (1969). (*b*) Brière, G., Gaspard, F., and Herino, R. *Chem. Phys. Lett.* **9**, 285 (1971); Brière, G., Herino, R., and Mondon, F. *Mol. Cryst.* **19**, 157 (1972).

78. See Galerne, Y., Durand, G., and Veyssie, M. *Phys. Rev.* **A6**, 484 (1972).

79. See, for example, Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical physics*, Section 91. Pergamon Press, London (1958).

80. de Gennes, P. G. *Comments Solid State Phys.* **3**, 148 (1971).

81. Imura, H. and Okano, K. *Jap. J. appl. Phys.* **11**, 440 (1972).

82. Farinha Martins, A. *Part. Phys.* **9** (1), 1 (1974).

83. Zvetkov, V. *Acta phys. chim. USSR* **19**, 86 (1944).

84. Litster, J. D. and Stinson, T. W. *J. appl. Phys.* **41**, 996 (1970); *Phys. Rev. Lett.* **25**, 503 (1970). Litster, J. D. In *Critical phenomena* (ed. R. E. Mills), p. 394. McGraw-Hill, New York (1971).

85. Martinoty, P., de Beauvais, F., and Candau, S. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1123 (1971).

86. Prost, J. and Lalanne, J. R. *Phys. Rev.* **8**, 2090 (1973).

87. Wong, W. and Shen, Y. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 895 (1973); *J. chem. Phys.* **59**, 2068 (1973).

88. de Gennes, P. G. *Phys. Lett.* **A30**, 454 (1969); *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **12**, 193 (1971).

第六章

胆甾相

[263]

"那些可怕的烈焰旋风, 它们从何而来?"

唐 · 璜

6.1 理想螺旋的光学性质

6.1.1 平面织构

在第 1 章里已经提到了胆甾相的螺旋排列特性. 在这种理想状态中, 指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 在空间中变化的规律为

$$n_x = \cos\theta$$

$$n_y = \sin\theta \tag{6.1}$$

$$n_z = 0$$

$$\theta = q_0 z + \text{常数} \tag{6.2}$$

这里我们设螺旋轴沿 z 方向. 在薄层样品中 (厚度 d 为 100μm), 只要薄层两边的边界条件是切向的, 常常可以得到由 (6.1) 和 (6.2) 式所描写的胆甾相单晶, 其组态如图 6.1 所示. 通常把这种组态叫做 "平面织构" 或 "Grandjean 织构", 典型的例子如下:

1. 在一块经过定向摩擦的玻璃片和一个自由表面之间的组态. 在玻璃片上 ($z = 0$) 角度 $\theta(0)$ 由摩擦方向确定; 在自由表面上 ($z = d$) 角度 $\theta(d)$ 可以自由调整.

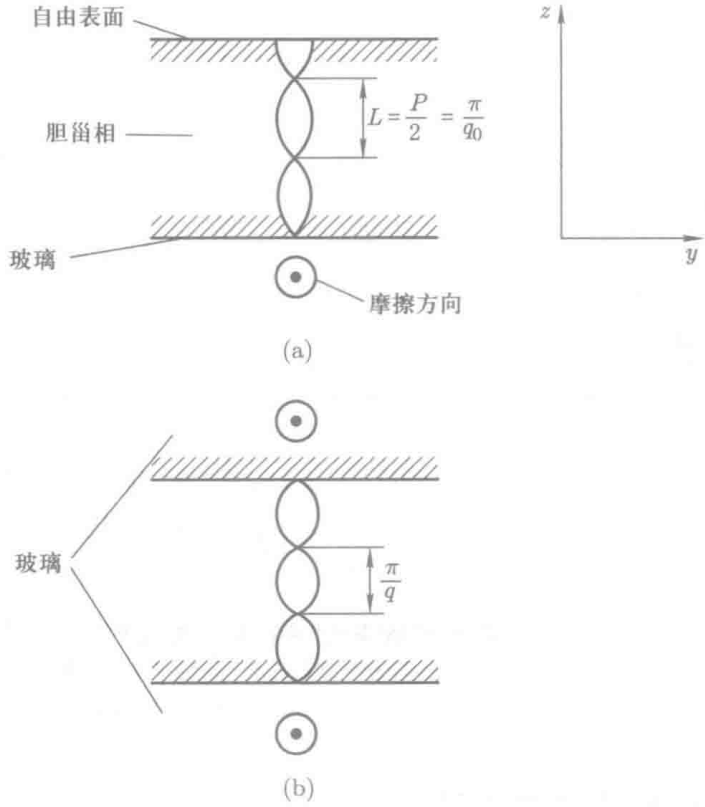


图 6.1 胆甾相的平面织构. 指向矢处处沿水平方向. 在情形 (a) 中, 螺旋具有自然的螺距. 在情形 (b) 中, 螺距受到边界条件的强制作用.

2. 在两块经过定向摩擦的玻璃片之间, 或是在两块解理的云母片之间的组态. 这里 $\theta(0)$ 和 $\theta(d)$ 都是确定的. 一般说来, 螺旋必须稍微调整它的螺距以满足如下的条件: 现在波矢 q' 不等于 (6.2) 式中的 q_0, 而是满足

$$q'd = \theta(d) - \theta(0) + n\pi \quad (n \text{ 是整数})$$

因此所选择的 n 值应使畸变能为极小值, 换言之, 使 $|q' - q_0|$ 为极小值.

[264] 现在我们简要地回忆一下记号要点: 螺旋结构的名义螺距等于 $2\pi/q_0$, 然而, 由于状态 $(\boldsymbol{n})$ 和 $(-\boldsymbol{n})$ 是不可区分的, 所以沿 z 方向的周期是 $L = P/2 = \pi/q_0$. 我们也必须记住符号问题: 如果 (6.1) 式所用的 (xyz) 坐标系是右手坐标系, 并且波矢 q_0 是正的, 那么我们就有右手螺旋, 例如胆甾醇氯化物就是这样, 如果 q_0 是负的, 那么我们就有左手螺旋, 大部分脂肪酸胆甾醇酯都属于这种类型.

6.1.2 Bragg 反射

一束角频率为 ω 的光平行螺旋轴 (z) 射入, 在零级近似下, 我们可以认为胆甾相是具有某个平均折射率 $\overline{n}$ 的各向同性介质, 于是介质中的光波长是

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\overline{n}\omega} \tag{6.3}$$

我们也可以用波矢 $\boldsymbol{k}_0$ 来定义光束, $\boldsymbol{k}_0$ 沿 z 轴, 其大小为 $\omega\overline{n}/c$. 这两种记号都是有用的. [265]

在一级近似下, 我们注意到介质并不严格是各向同性的, 光学性质受到空间周期 $L = \pi q_0$ 的调制. 原则上, 只要

$$2L = m\lambda \quad (m \text{ 是整数}) \tag{6.4}$$

就能产生 Bragg 反射. 实验上, 人们确实观察到一级 Bragg 反射 ($m = 1$). 对于垂直入射来说, 高级反射 ($m = 2, 3, \cdots$) 是不允许的. 除此以外, 光波的偏振性质也是值得注意的 [1].

1. 反射光是圆偏振光, 在任意时刻 t, 反射波中的电场图像形成一条螺旋, 其形状与胆甾相的螺旋相同 (见图 6.2a), 但与镜面反射截然相反 (图 6.3).

2. 如果我们将入射波分解成两个相反的圆偏振分量, 就会发现只有一个分量受到强烈反射, 即瞬时电场图像的形状和胆甾相螺旋相同的那个分量. 另一个分量几乎没有受到什么反射, 就从液晶层中透射过去. 这些特点也在图 6.2 中表示出来.

所有这些性质都可以用第 3 章的散射振幅 α ((3.81) 式) 来进行解释

$$\alpha = \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{i} \tag{6.5}$$

式中 $\boldsymbol{f}$—— 反射波 (波矢为 $\boldsymbol{k}_1$) 的偏振矢量,

$\boldsymbol{i}$—— 入射波 (波矢为 $\boldsymbol{k}_0$) 的偏振矢量,

$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_1$—— 散射波矢,

$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q})$—— 介电张量的 Fourier 变换.

在现在的情形下, 三个矢量 $\boldsymbol{k}_0, \boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{q}$ 都平行于 z 轴. 正如在第 1 章中所解释的, 在任意一点 $\boldsymbol{r}$, 胆甾相在局部上都表现为单轴材料: 因此介电张量可以写作

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_\perp \delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_\parallel - \epsilon_\perp) n_\alpha(\boldsymbol{r}) n_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{6.6}$$

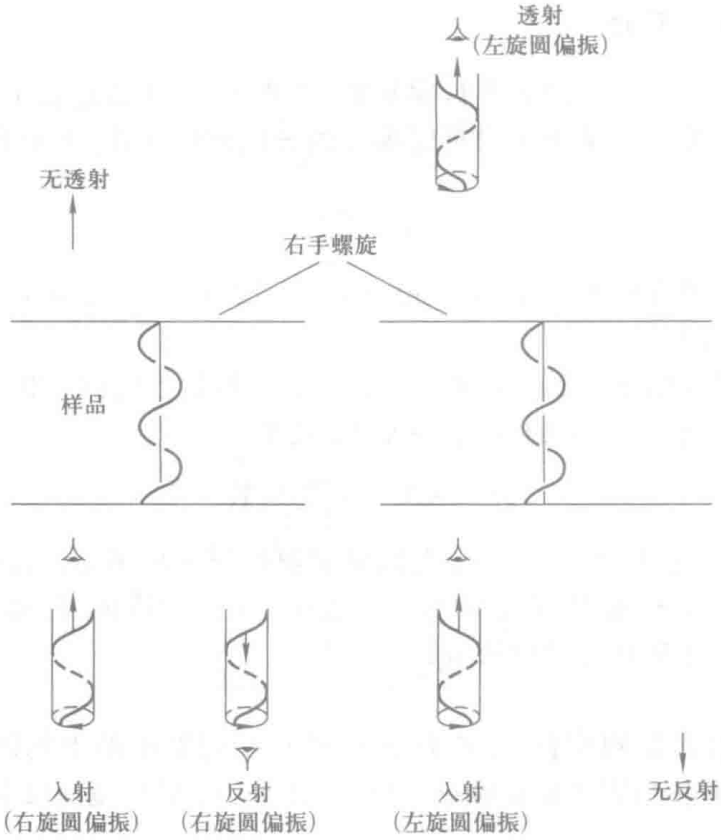


图 6.2 平面织构胆甾相的 Bragg 反射和透射. 具有螺旋线 S 的圆柱代表一个波的电场矢量 E 的瞬时图像. 竖直箭头代表传播方向, 圆 C 代表从空间一个固定点所看到的 E 矢量箭头的旋转. 样品发出的反射波是胆甾相的螺旋向下平移后的像. 从相应的投影线 C 可以看出反射波是右旋圆偏振光.

利用 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的 (6.1) 式, 我们可以计算出 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r})$, 然后算出 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q})$. 当 $q \neq 0$ 时, 如 $\epsilon_\perp$ 这样的常数项并没有贡献. 为了说明这一点, 我们来讨论介电张量的 (xx) 分量

$$\epsilon_{xx}(\boldsymbol{q}) = \epsilon_{\mathrm{a}} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \cos^2(q_0 z) \mathrm{e}^{\mathrm{i}qz} \tag{6.7}$$
$$(\epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_\perp)$$

因为

$$\cos^2(q_0 z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}q_0 z} + \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}q_0 z})$$

所以, 如果再次消去常数项, 我们就会看到除了 $q = \pm 2q_0$ 以外, (6.7) 式的积分都为零. 让我们设 $q_0 > 0$ (右手螺旋), 于是 $q = -2q_0$ 对应 k_1 大于 k_0 的情形. 既然散射波的频率必须与 ω 一致, 所以这种 q 是不允许存在的.

[266]

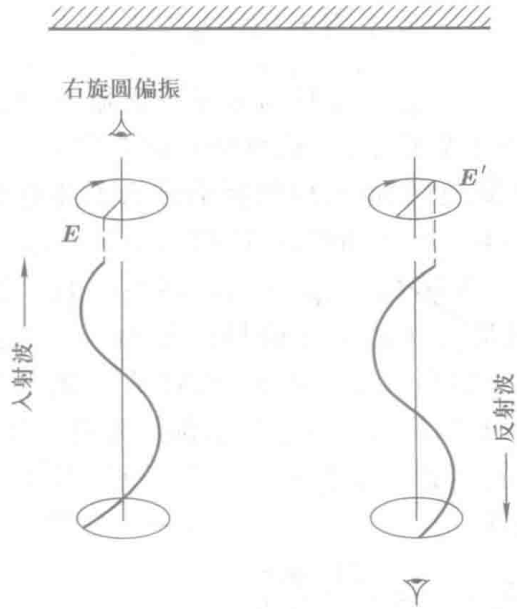


图 6.3 普通镜子对圆偏振波的反射. 在镜子表面, 反射波的电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 恰好和入射波的电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 相反, 将这个反射波与图 6.2 中的反射波作比较, 可以看出它们是相反的圆偏振波.

我们感兴趣的是 $q = 2q_0$, 这对应 $k_0 = -k_1 = q_0$ 的情形, 读者将会验证这个条件与 (6.4) 式中取 $m = 1$ 的情形是相同的, 因此

$$\epsilon_{xx}(2q_0) = \frac{1}{4}\epsilon_{\mathrm{a}} V$$

式中 V 是样品体积.

根据同样的处理可以得到 $\boldsymbol{\varepsilon}(2q_0)$ 的其他分量: 唯一不为零的分量相应于 $x, y-$ 平面中的偏振, 合成的 2×2 矩阵是

$$\widehat{\epsilon}(2q_0) = \frac{1}{4}\epsilon_{\mathrm{a}} V \widehat{M} \qquad [267]$$

$$\widehat{M} = \begin{pmatrix} 1 & \mathrm{i} \\ \mathrm{i} & -1 \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

略去常数因子, 反射波的偏振 $\boldsymbol{f}$ 与入射波的偏振 $\boldsymbol{i}$ 之间的关系由下式表示:

$$\begin{pmatrix} f_x \\ f_y \end{pmatrix} = \widehat{M} \begin{pmatrix} i_x \\ i_y \end{pmatrix}$$

或者更具体些

$$f_x = i_x + \mathrm{i} i_y$$

$$f_y = \mathrm{i}i_x - i_y \tag{6.9}$$

由上式我们得到 $f_y = +\mathrm{i}f_x$: 所以反射光是圆偏振光. 只有在一种情况下, 即 $i_y = \mathrm{i}i_x$, 我们才得不到反射波, 这种情形就是图 6.2 中的透射波.

利用矩阵的模 $\widehat{M}$, 我们也可以解释为什么不能有高级 Bragg 反射.

[268] 例如, 我们看一下 $m = 2$ 的反射, 这相当于 $q = 4q_0$. 从初始态 k_0 散射到虚声子态 $k_0 - 2q_0$, 再从 $k_0 - 2q_0$ 散射得到 $k_0 - 4q_0$, 这个过程的矩阵的模与 M^2 成正比, 但是从 (6.8) 式很容易证明 $\widehat{M}^2 = 0$. 这个证明也可以推广到包括多个虚声子的高级过程中去, 也就是 m 的值比较大的情形. 对于垂直入射的光, 所有的高级 Bragg 反射都不允许存在.

现在我们简短地讨论一下倾斜入射的情形. 这里, 我们观察到反射满足这样的几何条件

$$2L\cos r = m\lambda \tag{6.10}$$

式中 r 是液晶层中的折射角 (它与入射角 i 的关系是 $\sin i = \overline{n}\sin r$), 倾斜入射和垂直入射的主要差别是 [2]:

1. 所有级 ($m = 1, 2, 3, \cdots$) 的反射都能观察到,

2. 偏振是椭圆的.

倾斜传播和反射的详尽研究需要冗长的数学计算 [2][3][4]. 我们可以将关于第 1 点的解释总结如下: 例如以第二级反射 $m = 2$ 为例. (波矢为 $k_0 - 2q_0$ 的) 中间声子是倾斜的, 相应的偏振矢量都不在 x, y 平面上, 只有它们在这个平面的投影才对散射振幅有贡献. 数学上这种复杂关系可以用一个投影算符 $\widehat{P}$ 来描写, 于是第二级振幅就与 $\widehat{M}\widehat{P}\widehat{M}$ 成正比, 一般说来它是不等于零的.

6.1.3 任意波长的光的透射性质 (垂直入射)

6.1.3.1 Mauguin 极限

在向列相中掺入光活性材料就很容易得到各种大的且螺矩 P 可调节的胆甾相. 在这种稀溶液中, P 的典型值是 10—50μm, 比光波长 λ 大得多. 在这种极限情形中, 介质的光学性质比较简单, 1911 年 Mauguin 首先讨论了这种情形 [5] (与向列相的机械扭曲有关).

厚度比 P 小但比 λ 大的一薄片液晶 (在液晶层内 z 到 $z + \mathrm{d}z$ 的间隔中) 可以当作一层单轴材料, 其光轴为 $\boldsymbol{n}$. 在该薄片中光振动的本征模是

线性偏振光, 一个模沿 $\boldsymbol{n}$, 具有非常光折射率 $n_{\mathrm{e}}=(\epsilon_{\parallel})^{\frac{1}{2}}$. 另一个模垂直于 $\boldsymbol{n}$, 具有寻常光折射率 $n_0=(\epsilon_{\perp})^{\frac{1}{2}}$, 两种模的结构可以具体地写成下面的形式:

$$\text{“e” 模}\begin{cases}E_x=\cos\theta\cos[\omega\{(zn_{\mathrm{e}}/c)-t\}]\\E_y=\sin\theta\cos[\omega\{(zn_{\mathrm{e}}/c)-t\}]\end{cases}$$ [269]

$$\text{“o” 模}\begin{cases}E_x=\sin\theta\cos[\omega\{(zn_{\mathrm{o}}/c)-t\}]\\E_y=-\cos\theta\cos[\omega\{(zn_{\mathrm{o}}/c)-t\}]\end{cases}\tag{6.11}$$

式中 $\boldsymbol{n}=(\cos\theta,\sin\theta,0)$.

现在我们来考虑整个样品, 相连各薄片 (dz) 的光轴并不相同, 然而, 在 $\lambda\ll P(n_{\mathrm{e}}-n_{\mathrm{o}})$ 的极限条件下, 可以证明 †, (6.11) 式仍然正确地定义了振动的本征模.

知道了这个模结构, 我们就能推断出液晶层的透射性质. 设 x 轴沿下板 $[\theta(0)=0]$ 的易取向方向. 在液晶层平面再定义两个辅助轴 (ξ,η), 它们分别与上板的两个光轴相重合. 如果沿 x 轴偏振的入射波通过下板进入液晶层, 它将在 $z=d$ 处透射出去. 透射波是一个沿 ξ 轴偏振的线偏振波, 相位滞后为 $\phi_{\mathrm{e}}=\omega n_{\mathrm{e}}d/c$. 同样地, 一个沿 y 轴偏振的入射波沿 η 轴透射时, 其相位滞后为 $\phi_0=\omega n_0 d/c$. 另一方面, 对于一个沿任意方向线偏振的入射波有:

$$E_x(z=0)=\cos\alpha\cos(\omega t)$$
$$E_y(z=0)=\sin\alpha\cos(\omega t)$$

其透射波为

$$E_\xi(d)=\cos\alpha\cos\{\omega t-\phi_{\mathrm{e}}\}$$
$$E_\eta(d)=\sin\alpha\cos\{\omega t-\phi_{\mathrm{o}}\}$$

由于有相位差 $\phi_{\mathrm{e}}-\phi_{\mathrm{o}}$, 所以, 一般说来, 透射波是椭圆偏振波.

利用沿 x 或 y 轴偏振的入射波所得到的简单的 “波导” 效应为测量总的扭曲角 $\theta(d)-\theta(0)$ 提供了一个方便的光学方法. 有时使用一块经过摩擦的玻璃片和一个自由表面之间的平面织构是令人感兴趣的, 因为这样可以测量螺矩 P.

关于符号要注意一点, 如果胆甾相螺旋是右手的, 并且 $\theta(d)-\theta(0)$ 很小, 那么当观察者测量非常光偏振面的旋转 (x 轴和 ξ 轴之间的夹角) 时,

† 这个证明将在第 6.1.4 节中给出.

按照通常光学的惯例, 他就要将这种材料称为左旋螺旋材料. 几何情形如图 6.4 所示.

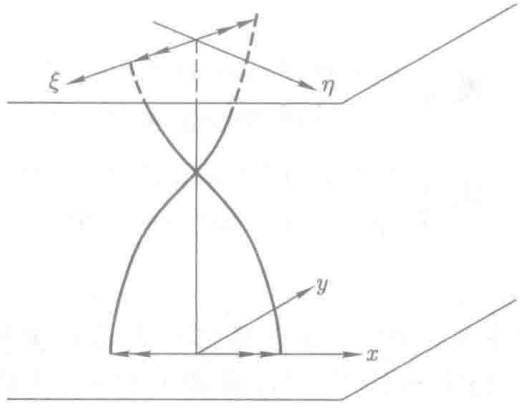


图 6.4 扭曲向列相中局域轴的定义.

[270] **6.1.3.2 旋光能力**

我们现在假定

$$\lambda > P(n_e - n_o) \tag{6.12}$$

(目前排除严格的 Bragg 反射 $\lambda = P$ 的情形), 实验观察表明当光垂直入射时, 平面织构表现像 "光活性" 介质. 这意味着对给定的频率 ω, 沿 $+z$ 轴传播的两个本征振动模都是圆偏振波, 但是折射率不同, 分别为 n_1 和 n_2.

如果我们将线偏振波

$$\begin{aligned} E_x &= \cos\alpha\cos\omega t \\ E_y &= \sin\alpha\cos\omega t \end{aligned} \tag{6.13}$$

(在 $z = 0$ 处) 入射到液晶层, 并且利用本征模来进行分析, 我们就会发现相应的透射波也是线偏振波, 但是转过了一个角度

$$\psi = \frac{d\omega}{2c}\{n_1 - n_2\} \tag{6.14}$$

这在几何上类似于各向同性光活性液体 (IOAL) 中所观察到的现象, 但是数量级有显著的差别:

$$\text{IOAL} \quad \frac{\psi}{d} \sim 1 \text{ deg cm}^{-1}$$

$$\text{胆甾相} \quad \frac{\psi}{d} \sim 10^4 \text{ deg cm}^{-1}$$

旋光度 ψ/d 与波长 λ 的关系如图 6.8 所示, 特别注意在 Bragg 波长时出现了奇点. Cano 在其博士论文 [6] 中对旋光度的数据作了评述. [271]

6.1.4 解释

6.1.4.1 局域介电性质的假设

胆甾相中所观察到的强烈的旋光性清楚地说明这并不是其分子固有的光谱性质 (因为在各向同性相中它们并不保持这种性质). 这种强烈的旋光性必然反映了光波在扭曲的各向异性介质中传播的特性. 许多学者都研究了这个问题, 不过最清楚、最严格并且最易于接受的是 de Vries 的文章 [7].

问题的出发点是对胆甾型流体中任意一点 $\boldsymbol{r}$ 的局域介电张量 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{r})$ 的形式作个假设: 如果我们忽略保持在各向同性相中的微弱的固有旋转, 那么便可以写出电位移矢量 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$, 它是同一点 $\boldsymbol{r}$ 处电场强度 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ 的线性函数, 利用 (6.6) 式便得到

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{D} = \boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{E} = \epsilon_\perp \boldsymbol{E} + \epsilon_{\mathrm{a}} \boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E}) \\ &\epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_\parallel - \epsilon_\perp \end{aligned} \tag{6.15}$$

对于一个沿螺旋轴 x 传播的波, 其 $\boldsymbol{D}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 都限制在 x, y 平面上, (6.15) 式是最一般的局域形式, 其中包括两个参数 ($\epsilon_\parallel$ 和 $\epsilon_\perp$). 另一方面, 对于倾斜传播的波, (6.15) 式只是一个近似公式. 在每一点 $\boldsymbol{r}$ 介质都被当作是单轴材料 (其光轴为 $\boldsymbol{n}$); 而根据对称性, 它也可以是双轴材料 (介电常数 $\epsilon_\parallel$ 和 $\epsilon_\perp$ 在 x, y 平面上, 而另一个常数 ϵ_{zz} 沿螺旋轴). 不过, 正如在第 1 章已经提到过的, 与单轴性 $(\epsilon_\perp - \epsilon_{zz})$ 的偏离预料为 $(q_0 a)^2 \sim 10^{-4}$ 的数量级, 因此在所有情形下作单轴近似大概不成问题.

6.1.4.2 传播方程

现在我们来特别考虑一下频率为 ω 的电磁波沿 z 轴的传播. 非零的电场分量为

$$\begin{aligned} E_x(zt) &= \mathrm{Re}\{E_x(z)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\} \\ E_y(zt) &= \mathrm{Re}\{E_y(z)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\} \end{aligned} \tag{6.16}$$

(Re 代表取实数部分). 于是 Maxwell 方程化简为

$$-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \widehat{\epsilon}(z) \begin{pmatrix} E_z \\ E_y \end{pmatrix} \tag{6.17}$$

由 (6.15) 和 (6.1) 式导出矩阵 $\widehat{\varepsilon}$ 的具体形式为 [272]

$$\widehat{\epsilon}(z) = \frac{\epsilon_\parallel + \epsilon_\perp}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\epsilon_{\mathrm{a}}}{2}\begin{pmatrix} \cos 2q_0 z & \sin 2q_0 z \\ \sin 2q_0 z & -\cos 2q_0 z \end{pmatrix} \tag{6.18}$$

方程 (6.17) 式并不是严格的本征值问题的形式, 然而它还是有一些简单特征的. 方程两边的算符并不受到沿 z 轴平移长度 L 的影响, 这表明可以利用 Bloch–Floquet 定理 [8], 于是能找到一整套解, 对其中的每一个解都有

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_{z+L} = \text{常数} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}_z \tag{6.19}$$

这里我们发现把常数写成 $-\mathrm{e}^{\mathrm{i}lL}$ 较为方便 (因为螺距是 $P=2L$, 所以取负号). 波矢 l 定义了所考虑的模, 注意 l 可能是实数 (行波) 或是复数 (衰逝波).

6.1.4.3 色散关系

为了求出具体的解, 利用圆偏振波 (而不是线偏振波) 来分析所有的电场较为方便, 这就需要选一些新的变量

$$E = E_x \pm \mathrm{i}E_y$$

于是方程 (6.17) 就变成

$$\begin{aligned} -\frac{\mathrm{d}^2E^+}{\mathrm{d}z^2} &= k_0^2E^+ + k_1^2\exp(2\mathrm{i}q_0z)E^- \\ -\frac{\mathrm{d}^2E^-}{\mathrm{d}z^2} &= k_1^2\exp(-2\mathrm{i}q_0z)E^+ + k_0^2E^- \end{aligned} \tag{6.20}$$

式中我们令

$$\begin{aligned} k_0^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\frac{\epsilon_\parallel+\epsilon_\perp}{2} \\ k_1^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\frac{\epsilon_\mathrm{a}}{2} \end{aligned} \tag{6.21}$$

根据 (6.20) 式我们能够立即发现模的形式为

$$\begin{aligned} E^+ &= a\exp\{\mathrm{i}(l+q_0)z\} \\ E^- &= b\exp\{\mathrm{i}(l-q_0)z\} \end{aligned} \tag{6.22}$$

式中 a 和 b 是两个常数, 并由下列关系相联系

$$\begin{aligned} \{(l+q_0)^2-k_0^2\}a - k_1^2b &= 0 \\ -k_1^2a + \{(l-q_0)^2-k_0^2\}b &= 0 \end{aligned} \tag{6.23}$$

[273] 读者可以验证 (6.22) 式与 Bloch–Floquet 定理 (6.19) 式是一致的.

仅当 (6.23) 式中两个方程的系数行列式为零时, 方程才有解, 即是

$$(-k_0^2+l^2+q_0^2)^2-4q_0^2l^2-k_1^4=0 \tag{6.24}$$

对于给定的频率 ω, k_0 和 k_1 都是一定的, 所以 (6.24) 式给出了四个 l 可能的值 (实数或复数). 当 l 为实数时, ω 和 l 之间的关系叫做色散关系, 如图 6.5 所示.

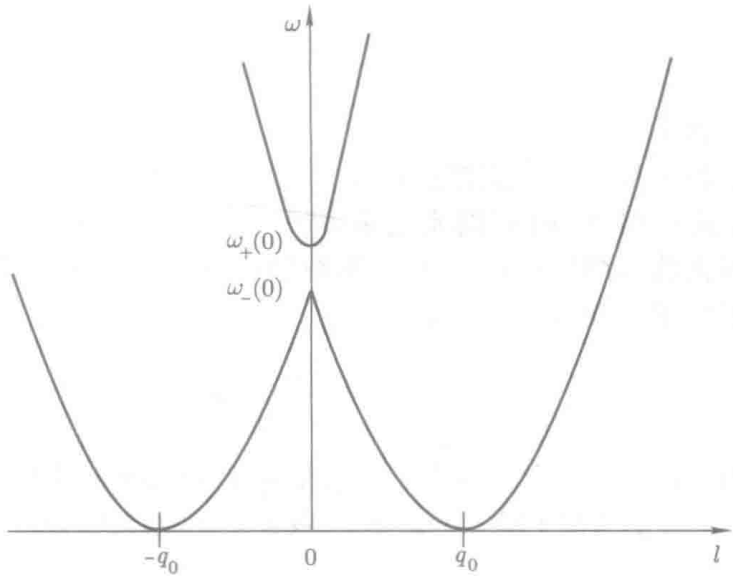


图 6.5 胆甾型螺旋介质中电磁波传播的频率和波矢 l 之间的关系, 由 (6.22) 式定义的模 l 是波矢 $l\pm q_0$ 的两个平面波的相干叠加.

图中有两个分支, 我们分别记为 (+) 和 (-). 为了确定它们的位置, 首先考虑 $l=0$ 的情形, 于是得到

$$k_0^2-q_0^2=\pm k_1^2$$

再代回到 k_0 和 k_1 的定义 (6.21) 式中去, 就得到下面两个频率

$$\begin{aligned}\omega_+(0)&=\frac{cq_0}{n_\mathrm{o}} \quad n_\mathrm{o}=\epsilon_\perp^{\frac{1}{2}}=\text{寻常光折射率}\\ \omega_-(0)&=\frac{cq_0}{n_\mathrm{e}} \quad n_\mathrm{e}=\epsilon_\parallel^{\frac{1}{2}}=\text{非常光折射率}\end{aligned} \tag{6.25}$$

$\omega_+(0)$ 对应 $a=-b$. 从 (6.22) 式可知这个频率描写了一个偏振方向为 $\theta(z)+\frac{1}{2}\pi$ (寻常光轴) 的线偏振波. 同样地, 对于 $a=b, \omega_-(0)$ 即描写了一个偏振沿局域非常光轴的线偏振波.

[274] **6.1.4.4 行波的本征模**

间隙 $\omega_-(0) < \omega < \omega_+(0)$ 叫做频率禁带. 现在我们在这个间隙之外选一个 ω 值, 从图 6.5 中可以看到 l 有四个实数值 (分成两组, l_1、$-l_1$ 和 l_2、$-l_2$). 如果我们对沿 $(+z)$ 方向传播的波感兴趣, 那么只能保留给出群速度 $v_g = \partial\omega/\partial l > 0$ 的根. 这样的根有两个 (见图 6.5), 我们分别叫做 l_1 和 l_2†. 每一个根都定义了一个本征振动模 (l_i), 相应的本征矢量为

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix}$$

它可以相差常数倍.

在现在的情形中 (l 是实数), (6.23) 式表明 a 和 b 都可以取为实数. 于是从 (6.22) 式回到 (6.16) 式的实变量中去, 我们就可以看到电场的本征模是椭圆偏振波. 并且, 在每一点上, 椭圆轴都与胆甾相的局域光轴重合. 一个描写椭圆的有用参数是实数

$$\rho = \frac{-a+b}{a+b}$$

$|\rho|$ 是椭圆的轴比, ρ 的符号给出了 x, y 平面上振动的旋转符号 (z 固定, 时间 t 增加). 为了利用 l 或 ω 来计算 ρ, 我们将 (6.23) 式写成

$$\frac{a}{b} = \frac{k_1^2}{A} = \frac{B}{k_1^2} \tag{6.26}$$

其中

$$A = (l+q_0)^2 - k_0^2$$
$$B = (l-q_0)^2 - k_0^2$$

然后, 我们就能写出

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{-k_1^2 + A}{k_1^2 + A} = \frac{-B + k_1^2}{B + k_1^2} \\ &= \frac{-B + A}{B + A + 2k_1^2} = \frac{-2lq_0}{k_0^2 - l^2 - q_0^2 - k_1^2} \end{aligned} \tag{6.27}$$

利用 (6.24) 式可以将 (6.27) 式作变换. 如果我们定义一个正的量 s^2 为

[275] $$s^2 = +\sqrt{k_1^4 + 4q_0^2 l^2} \tag{6.28}$$

† 为确定起见, 我们将两个根中较大的一个叫做 l_1.

就得到

$$\rho = \frac{-2lq_0}{\pm s^2 - k_1^2} \tag{6.29}$$

(6.29) 式中的 (±) 号与所用的 $\omega(l)$ 的分支有关 (图 6.5). 对应同一个频率 ω, 两个椭圆的一般形状如图 6.6 所示. 各个不同行波 (实数 l) 的 ρ 的大小和符号如图 6.7 所示.

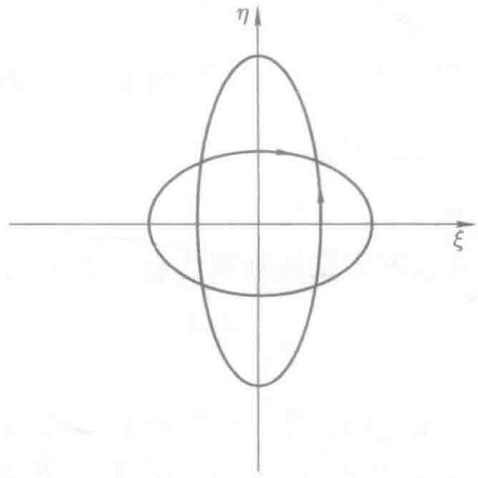


图 6.6 从一个固定点所观察到电场 $\boldsymbol{E}(t)$ 的进动椭圆, 两条曲线对应于 ω 相同但 l 不同的两个本征模, 注意两个椭圆的轴比并不相同.

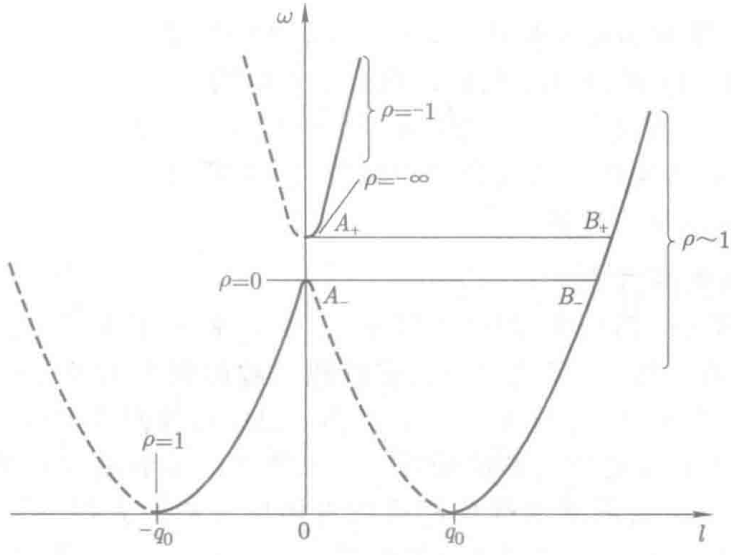


图 6.7 各种模的椭圆轴比.

注意, 对应同一个 ω 值的两个椭圆, 其长轴与短轴之比并不相同, 如

果我们比较图 6.7 上的两个点 A_+ 和 B_+ [两者相对应 $\omega=\omega_+(0)$], 就会发现这是很显然的. 在 A_+ 点, 正如 (6.25) 式所解释的, 是线偏振波; 在 B_+ 点, 从 (6.28) 式我们看到 $s^2\sim 2lq_0$ 并且 $\rho\sim+1$, 即是圆偏振波.

数学上为使两个椭圆有相同的形状 (不同之处只是在 x,y 平面上一个椭圆相对于另一个椭圆旋转了 90°), 就需要 $\rho_1\rho_2=-1$, 这也可以写成

$$a_1a_2+b_1b_2=0$$

但是这个关系并不适用. (6.23) 式中属于相同 ω 和不同 l 的本征矢量 $\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$ 并不正交, Billard 特别强调了这一点 [3].

[276] **6.1.4.5 "波导" 方式**

(6.28) 和 (6.29) 式表明本征模在很大程度上取决于参数

$$x=\frac{2q_0l}{k_1^2} \tag{6.30}$$

的值. 我们首先考虑 $x\ll 1$ 的情形, 通过下面两种方式可以做到这一点:

(1) 取很小的 l 值, 即在图 6.7 中 A_+ 和 A_- 点附近.

(2) 取非常大的 l 值, 这样 $l\sim k_0$, 因而

$$x\sim\frac{2q_0(n_e^2+n_0^2)}{k_0(n_e^2-n_0^2)}\sim\frac{2q_0\overline{n}}{k_0(n_e-n_0)} \tag{6.31}$$

所以 $x\ll 1$ 是 Mauguin 极限 $\lambda\ll(n_e-n_0)P$ 的判据.

在情形 (1) 和 (2) 中, 我们发现 (+) 支模的 $\rho\to\infty$, 它代表一个由螺旋引导的线寻常波 †; (–) 支模的 $\rho\to 0$, 它代表一个以相同方式引导的线非常波. 这些结论和上面我们关于禁带边 (情形 (1)) 和 Mauguin 极限 (情形 (2)) 的评论是一致的.

6.1.4.6 圆偏振方式

在许多实际情形中, 两个折射率 n_e 和 n_0 相差不大, 于是由 (6.21) 式定义的 k_1^2 就比较小, 因此对于大多数感兴趣的频率来说, 由 (6.30) 式定
[277] 义的参数 x 就很大, 这样 $s^2\to 2q_0|l|$, 由 (6.29) 式我们看到 $\rho\to\pm1$. 在这种方式中, 本征模近似为圆偏振波—— 与第 6.1.4.3 节描写的观察相一致.

事实上, 所有的基本性质都可以直接从最初的方程 (6.22) 和 (6.23) 式求出. 如果我们完全忽略 k_1^2 (零级近似), 从 (6.23) 式就能看出 l 的值为

$$\text{当 } a_1=0,\quad b_1=1 \text{ 时}\quad l_1=k_0+q_0$$

† 即, 偏振方向仍然处处平行于寻常光轴.

$$当\ a_2 = 1, \quad b_2 = 0\ 时 \quad l_2 = k_0 - q_0$$

在一级近似下, 从 (6.24) 式得到:

$$\begin{aligned} l_1 &= k_0 + q_0 + \frac{k_1^4}{8k_0q_0(k_0+q_0)} + O(k_1^8) \\ l_2 &= k_0 - q_0 + \frac{k_1^4}{8k_0q_0(q_0-k_0)} + O(k_1^8) \end{aligned} \tag{6.32}$$

既然 $a_1 \cong 0$, 按照 (6.22) 式, 模 (1) 是波矢为 $l_1 - q_0$ 的圆偏振波. 为了与第 6.1.4.3 节中的记号一致, 我们用折射率 n_1 来表示这个波矢.

$$l_1 - q_0 = \frac{\omega}{c} n_1 \tag{6.33}$$

同样地, 模 (2) 是一个反向圆偏振波, 其波矢为

$$l_2 + q_0 = \frac{\omega}{c} n_2 \tag{6.34}$$

只需取这两个波矢差值的一半就可以得到每单位长度的旋光度 ψ/d [见 (6.14) 式]

$$\frac{\psi}{d} = \frac{\omega}{2c}(n_1 - n_2) = \frac{k_1^4}{8q_0(k_0^2 - q_0^2)} \tag{6.35}$$

这个公式常用约化波长 $\lambda' = \lambda/P = q_0/k_0$ 来表示. 将 (6.21) 式中的 k_1 代入上式, 就得到

$$\frac{\psi}{d} = \frac{q_0}{32}\left(\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_e^2 + n_0^2}\right)^2 \frac{1}{\lambda'^2(1-\lambda'^2)} \tag{6.36}$$

方程 (6.36) 式是 de Vries 推导出来的 [7]. 注意下面的特点:

1. 旋光度很大: 当 $\lambda' = 0.7$ 和 $(n_e^2 - n_0^2)/(n_e^2 + n_0^2) = 0.1$ 时, $\psi/d \sim 10^{-3} q_0$. 若螺距 P 为 1μm, 相应地 $q_0 = 6 \times 10^4$, 结果 ψ/d 竟会达到 60 rad/cm 或 3500 deg/cm! 图 6.8 所示的是一个例子.

2. 在 Bragg 反射 ($\lambda' = 1$) 处出现反常 "色散"(符号改变). 当然, 在讨论这点时我们必须记住在非常靠近 Bragg 反射时, (6.36) 式不再成立, 而需要用 "波导" 方式, 这与 Mathieu 的数据 [1] 符合得相当好. [278]

3. 在长波长区, 旋光度与 P^3/λ^4 成正比.

4. 在波长 $\lambda \ll P$ (但 λ 仍然太大, 所以还不属于 Mauguin 极限), 旋光度与 P/λ^2 成正比: Cano 用螺距可调节的混合物详细地研究了这种方式 [6].

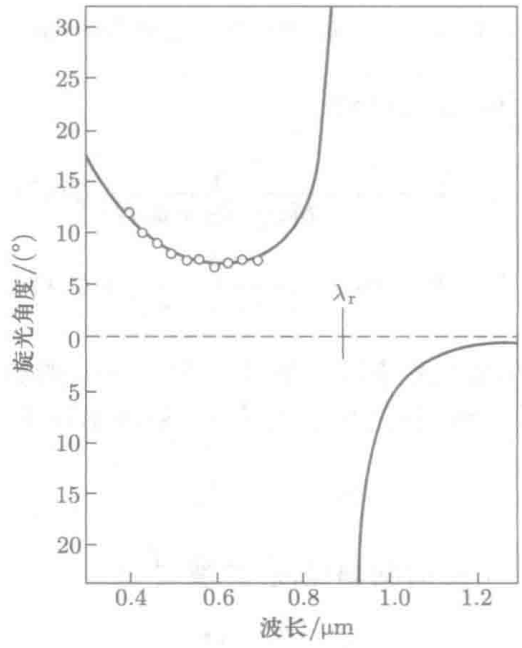


图 6.8 胆甾醇脂的旋光度与波长的关系. 螺距 $P = 600$ nm, 平均折射率 $\overline{n} = 1.50$, 样品厚度为 25.4μm, 理论曲线是从 de Vries 的公式 (6.36) 式得到的, 其中假定 $(n_1 - n_0)/\overline{n} = 3.07 \times 10^{-2}$ (见参考文献 10).

6.1.4.7 Bragg 反射

现在我们在禁带中选一个频率 ω, 使得

$$\frac{cq_0}{n_e} < \omega < \frac{cq_0}{n_0}$$

对于这种情形, 从图 6.5 中我们看到方程 (6.24) 式只有两个实数根 ($l = \pm l_1$), 其余两个根是纯虚数 $l = \pm \mathrm{i}\kappa$.

现在考虑从一层很厚的液晶 ($d \to \infty$) 下面垂直入射一束偏振光 $\boldsymbol{i}(i_x, i_y)$, 一般说来, 这束光将在该液晶层中产生两个波 †:

[279] 1. 一个行波 [振幅与 $\exp(\mathrm{i}l_1 z)$ 成正比]. 按照 (6.29) 式, 这个波的参数 ρ 趋近 +1(对于右手胆甾螺旋): 波是圆偏振, 旋转方向与图 6.3 所示的相一致.

2. 一个衰逝波 (振幅 $\sim \mathrm{e}^{-\kappa z}$).

† 两个其他的波相当于光源在液晶层的上面.

适当地选取偏振 $i(i=i_R)$, 有可能区分出行波分量, 这表明一束偏振光 i_R 将受到全反射. 我们断定禁带 $[\omega_-(0),\omega_+(0)]$ 对应可能的 Bragg 反射的频率范围.

很容易验证在适当的极限条件下——即当 $n_e \to n_0$ 时, 这个性质与第 6.1.2 节中更基本的描述相一致. 于是禁带就收缩成了一个频率 $\omega = cq_0/\overline{n}$, 相应的波长是 $\lambda = 2\pi c/\omega\overline{n} = 2\pi/q_0 = P$, 与通常的一级反射的 Bragg 条件相同.

6.1.5 结论和推广

在胆甾型平面织构中所观察到的光学性质 (Bragg 反射和旋光性) 是非常引人注目的. 如果 P 相当于可见光的波长时, 样品就反射出十分鲜明的色彩; 除此之外, 旋光度又非常大. 所有这些性质在早期的液晶物理研究时是难以理解的, 不过用 Mauguin、Oseen 和 de Vries 的只包括两个介电常数 $\varepsilon_\parallel$ 和 $\varepsilon_\perp$ 的介电模型 [即 (6.15) 式] 可以非常准确地解释这些性质. 在第 6.1.4 节中我们谨慎地避开了倾斜入射的讨论: 这种情形很复杂, 而且对问题的深入研究没有带来更多的信息, 然而从下面两种观点看来, 它还是重要的.

1. 只有用倾斜入射波才能验证 (6.15) 式对所有电场方向的有效性. Berreman 和 Scheffer 在胆甾型混合物中全面地比较了倾斜入射波的光学测量数据和根据 (6.15) 式所作的理论计算 [2], 他们发现两者吻合得极好, 因而毫不含糊地证实了胆甾型液体在局域是单轴的.

2. 倾斜 Bragg 反射常常很重要, 实际上特别是当我们的样品是多畴而不是单畴平面织构时更是如此. Fergason 从实验上研究了这种情形 [11]. 典型的几何条件如图 6.9 所示. 光束以某个入射角 ϕ_I 进入样品, 接着受到折射, 折射角为 ϕ_I', 然后在样品中传播一直到达某个畴, 其螺旋轴为 q_0, 在这里光线受到 Bragg 反射. 我们只考虑 q_0 位于入射平面内的情形, 这样出射光束也在这个平面内, 并用角 ϕ_R' 和 ϕ_R 来表示. 定义了 Bragg 反射前后光束之间的夹角 r 以及 q_0, 取 (6.10) 式的一级近似, 我们就可以写出 [280]

$$P\cos r = m\lambda = m\lambda_v/\overline{n} \tag{6.37}$$

式中 λ_v 是光在真空中的波长, $\overline{n}$ 是平均折射率, 并假定 $|n_e - n_0| \ll \overline{n}$, 从

图 6.9 我们进一步得到下列关系

$$
\begin{aligned}
2r &= \phi_{\mathrm{I}}' + \phi_{\mathrm{R}}' \\
\sin\phi_{\mathrm{I}} &= \overline{n}\sin\phi_{\mathrm{I}}' \\
\sin\phi_{\mathrm{R}} &= \overline{n}\sin\phi_{\mathrm{R}}'
\end{aligned}
\tag{6.38}
$$

消去 (6.37) 和 (6.38) 式中所有样品内部的角, 就得到 [11]

$$
\lambda_{\mathrm{v}} = \frac{P\overline{n}}{m}\cos\left\{\frac{1}{2}\sin^{-1}\left(\frac{\sin\phi_{\mathrm{I}}}{\overline{n}}\right) + \frac{1}{2}\sin^{-1}\left(\frac{\sin\phi_{\mathrm{R}}}{\overline{n}}\right)\right\} \tag{6.39}
$$

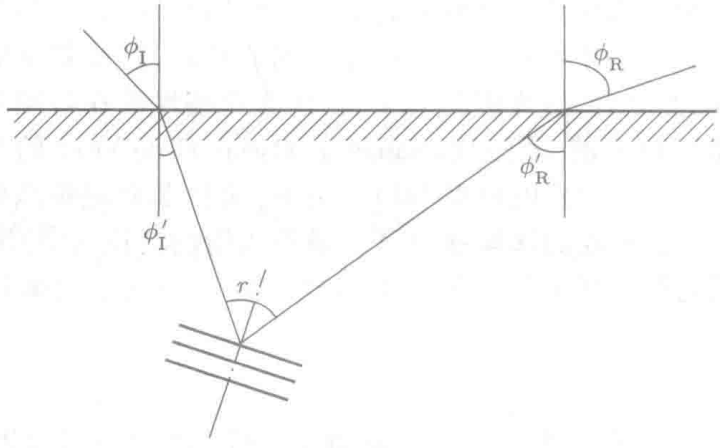


图 6.9 胆甾相多畴样品中的 Bragg 反射, 所有的光线都假定在纸平面内.

利用这个关系可以非常简单地测量多畴样品中的 P, 不过这只限于双折射很小的情形; 若双折射比较大, 由于多重反射变得重要起来, 所以测量就不太准确.

6.2 影响螺距的因素

从第 6.1 节的讨论我们看到胆甾型材料的光学性质在很大程度上常常取决于螺距 P 的值. 在这一节里, 我们将列举一些典型的因素, 这些因素可以改变 P, 并且由此带来各种有意义的应用.

[281]

6.2.1 物理化学因素

6.2.1.1 温度

在大多数胆甾型衍生物中, P 随温度的增加而减小:

$$
\frac{\mathrm{d}P(T)}{\mathrm{d}T} < 0
$$

典型的 $P(T)$ 曲线如图 1.8 所示. 从图中我们看到, $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T$ 的数量级常常大得惊人. 胆甾烯基壬酸酯在 74.6°C 左右的某个温度范围内可以达到

$$\frac{1}{P}\left|\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right| \sim 100\ \mathrm{deg}^{-1}$$

Fergason 及其合作者特别观察到这些温度引起的巨大变化 [11]. 这种变化的起因还不很清楚, 当温度降低时 P 之所以增加可能是由于开始出现近晶型的短程序. 现有的化合物大部分在低温时都会呈现近晶相, 而等间距平面的近晶型堆垛与扭曲是不相容的 [12].

实际上, 只要能在可见光谱范围内产生 Bragg 反射, 那么 P 的变化就会反映在色彩的变化. 用适当的多组分混合物可以调整反射波长和最敏感的温度范围 [13], 这样就产生了许多奇妙的应用 [14]:

1. 表面温度的测量　在所研究的表面上涂一层很薄的胆甾型液晶, 于是表面上两点间的温度差就表现为色彩的差别. 这个性质在医学 (肿瘤的检查等) [15] 以及各种工业检验中 (微电子线路和飞机机翼等) 都得到了应用.

2. 红外像转变成可见光像　红外像聚焦在胆甾相薄膜上, 被照射的薄膜区域会释放出一些热量, 于是温度升高, 使得螺距减小. 用可见光源可以检测出 P 的局部变化, 并且能以反射或透射的方式观察到这种变化.

这种技术已经用于将红外激光转变成可见光图像 [16], 它也适用于显示微波图像 [17].

6.2.1.2 化学成分 [282]

对于不同的胆甾型化合物, 其胆甾相的温度范围、螺旋扭曲 q_0 的大小甚至符号都极不相同. 脂肪酸胆甾醇酯的温度范围如图 6.10 所示. 这种情形立即使人想到混合物的性质可以灵活改变并且是令人感兴趣的, 下面来讨论几个例子.

以向列相为基质的稀溶液　当浓度 c 很小的光活性材料溶解在向列相中, 就能得到螺距 P 很大的胆甾相. 在稀溶液中, P 与 c 成反比 [19]

$$Pc = \text{常数} \tag{6.40}$$

下一个问题将就向列相中单个溶质分子引起的长程畸变来对这个定律作出微观解释. 结果可以方便地写成这样的形式 [283]

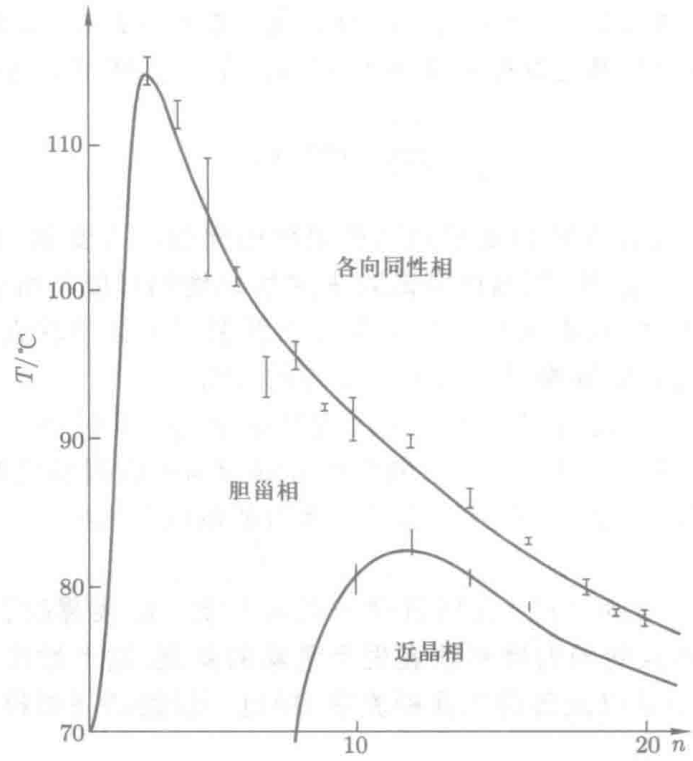


图 6.10 脂肪酸胆甾醇酯的中间相: n 代表脂肪酸中的碳原子数. 数据由 G. Gray 和 R. Ennulat 提供, 汇编在参考文献 18 中.

$$q_0 = \frac{2\pi}{P} = +4\pi\beta c \tag{6.41}$$

式中 c 是每立方厘米中溶质分子数, β 是一个具有面积量纲的常数, 它与溶剂和溶质的性质有关, 我们把 β 叫做溶质的 "微观扭曲率".

如果我们选取一种特殊的向列型溶剂 N, 那么就能测量出所有能溶解在 N 中的手性分子的微观扭曲率的大小和符号. 实际上, 已经对两组溶剂 N 进行了这样的研究:

(1) 有两个苯环的普通向列相, 如 PAA 和 MBBA.

(2) 严格补偿的特殊胆甾型混合物; 例如考虑 40°C 时胆甾醇氯化物——胆甾醇十四酸酯之比为 1.75: 1.00 的混合物. 纯胆甾醇氯化物是右手螺旋 ($q_0 > 0$), 而纯胆甾醇十四酸酯是左手螺旋 ($q_0 < 0$). 这种特殊混合物的 $q_0 = 0$, 所以它是向列相. Baessler 和 Labes 已经用它作为参考溶剂 [20]. 表 6.1 给出了典型的结果 (记号略为不同).

表 6.1 在 40°C 补偿的 (胆甾醇氯化物——胆甾醇十四酸酯) 混合物中各种溶质的宏观扭曲率 P_t, P_t 由 $c_wPP_t=1$ 所定义, 其中 c_w 是溶质的重量浓度, P 是所得到的螺距 (见参考文献 20)

化合物	侧链上的碳原子数	P_t
胆甾醇	0	+2.0
胆甾醇氯化物	0	+2.96
胆甾醇甲酸酯	1	–0.67
胆甾醇乙酸酯	2	–1.2
胆甾醇丙酸酯	3	–3.22
胆甾醇丁酸酯	4	–3.45
胆甾醇戊酸酯	5	–4.45
胆甾醇己酸酯	6	–4.70
胆甾醇十四酸酯	14	–7.45

这种混合物的优点就是提供了一种含有胆甾醇基干的溶剂, 这种溶剂显然适宜于研究胆甾醇衍生物的扭曲率. 它的明显缺点就是只能在一个温度上使用, 如果温度发生变化, 那么就不再有严格的补偿了.

问题: 利用单个溶质分子所产生的畸变的叠加, 求胆甾型材料溶解在向列相中所形成的稀溶液的螺距. [284]

解: 我们的出发点是讨论一个飘浮在向列相中的物体周围的畸变 (第 3 章 149 页上的问题 (1)). 在单一弹性常数近似下, 我们发现距离物体很远的 r 处的局部旋转 ω 为

$$\boldsymbol{\omega}=\boldsymbol{\alpha}\frac{1}{r}+\boldsymbol{\beta}\cdot\nabla\left(\frac{1}{r}\right)$$

式中 $\boldsymbol{\alpha}$ 是一个矢量, $\boldsymbol{\beta}$ 是一并矢, 两者都与物体的取向和形状有关. 正如在第 3 章中所看到的, 若无特殊的力矩作用在物体上, 则矢量 $\boldsymbol{\alpha}$ 为零. 并矢 $\boldsymbol{\beta}$ 必须是未受扰动指向矢 $\boldsymbol{n}_0$ 的偶函数, 因此 $\boldsymbol{\beta}$ 的一般形式为 †

$$\boldsymbol{\beta}=-\beta+\beta_1\boldsymbol{n}_0:\boldsymbol{n}_0$$

然而第二项只产生绕 $\boldsymbol{n}_0$ 的旋转, 这并不引起任何实际的变化, 所以我们只剩下

$$\boldsymbol{\omega}=-\beta\nabla\left(\frac{1}{r}\right)=\beta\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}$$

注意 $\boldsymbol{\omega}$ 是一个轴矢量, 而 $\nabla(1/r)$ 是一个极矢量, 因此 β 是一个赝标量, 而且只有当杂质与其镜像不同时它才不为零. β 具有面积的量纲, 用 β 描写畸变的一般情形如图 6.11 所示.

† 后面将会看到, 标量项前取负号较为方便, 根据这个定义, 当溶质是胆甾醇氯化物时 β 是正的.

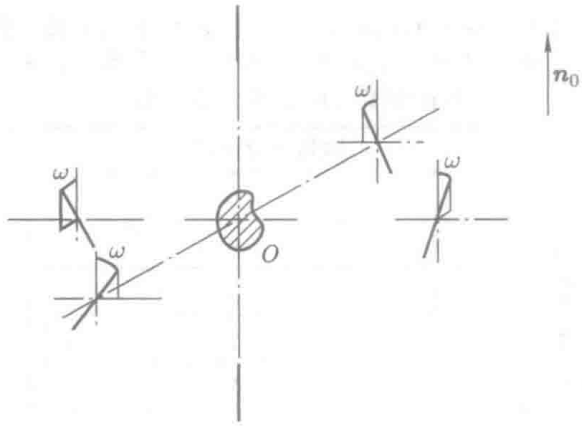


图 6.11 向列相基质中一个手性物体周围的静态畸变.

[285] 现在我们转到稀溶液情形, 其中每立方厘米的杂质浓度为 c, 每一个杂质分子都产生上述类型的畸变. 如果浓度 c 很小, 我们就能假定在任意点 $\boldsymbol{r}$ 处根据叠加原理可以得到总的旋转矢量 $\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{r})$

$$\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{r}) = \sum_{p}(-\beta)\nabla\frac{1}{r_{\mathrm{p}}}$$

式中求和号 $\sum\limits_{p}$ 是对所有溶质分子求和. $\boldsymbol{\omega}$ 与静电场十分相似, 如果将位于各个溶质位置上的 β 当作电荷, 那么类似于静电场的叠加就可以求出 $\boldsymbol{\omega}$. 因此, 根据 Poisson 方程

$$\operatorname{div}\boldsymbol{\omega} = +4\pi c\beta$$

以及

$$\operatorname{curl}\boldsymbol{\omega} = 0$$

就能求出 $\boldsymbol{\omega}$. 这个解是一个螺旋结构, 设螺旋轴沿 z 轴, 即

$$\omega_z = q_0 z$$

$$\omega_x = \omega_y = 0$$

并有

$$q_0 = 4\pi c\beta$$

所以螺旋波矢 q_0 确实与浓度成正比.

浓溶液 胆甾醇衍生物中大多数混合物的扭曲 $\overline{q}$ 近似等于各个组分扭曲 q_i 的权重平均值 [20]

$$\overline{q}(T) \simeq \sum_{t} c_i q_i(T) \tag{6.42}$$

式中 c_i 是第 i 种组分的 (重量) 浓度. 注意在 (6.42) 式中, 各个 q_i 可能是正的或是负的. 特别是, 正如已提到过的, 如果我们有两种组分, 一种组分的 $q_1 > 0$, 另一种组分的 $q_1 < 0$, 将这两种组分适当混合就能得到向列相 ($\bar{q} = 0$)†.

然而加法规则 (6.42) 式也有一些例外, 例如胆甾醇氯化物——胆甾醇十二酸酯的混合物就是一个例子. 这里 $\bar{q}$ 和浓度之间的关系存在一个确定的极值 [22], 而且在富十二酸酯一边并不总是线性的. 在其他分子长度差不多的酯类中也发现有同样的极值 (图 6.12), 产生这种极值的微观原因还不清楚 ‡.

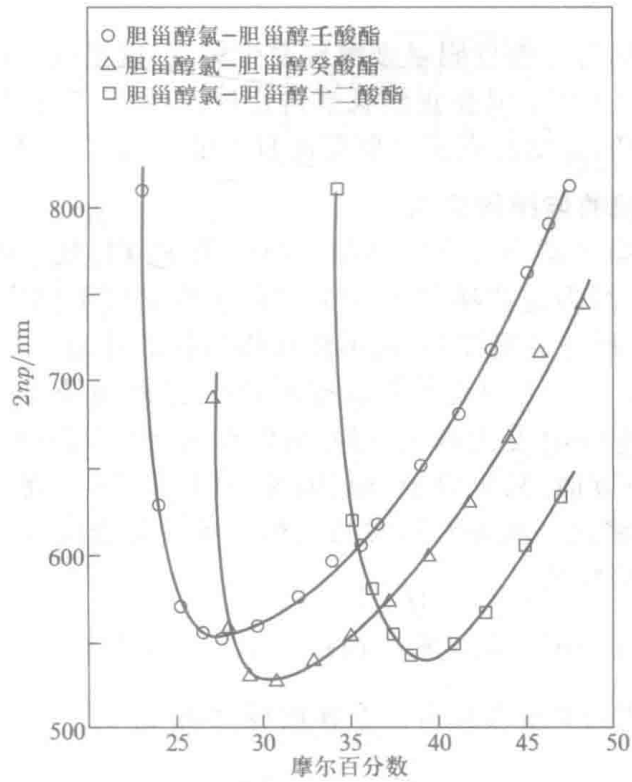


图 6.12 三种二元胆甾醇酯混合物的螺距与组分的关系.

污染对螺距的影响 当某些气体被吸收在胆甾相薄膜中, 螺距就会发生显著变化, 因而也就引起了色彩的变化 [14]. 根据同样的原理, Xerox 小组已经发明了一种把紫外像变成可见光像的装置 [23]. 将紫外像聚焦 [286]

† 两种手性对映体的混合物基本上是理想的, 并且严格地满足 (6.42) 式. 例如, 见 D. Dolphin 等人的文章 [21].

‡ 一个可能的解释就是把富十二酸酯混合物的低 $\bar{q}$ 值与胆甾相中近晶型短程序联系起来, X 射线实验将有助于澄清这个解释.

在包含有胆甾型酯类, 特别是某些胆甾醇碘化物的混合物的薄膜上, 在紫外光照射的区域内, 这种组分很容易发生光化学分解, 因此在这些区域内会产生化学组分的变化, 结果螺距也随之变化, 这种变化可以用可见光观察到.

6.2.1.3 压强

迄今为止还没有测量过流体静压强对螺距的效应. 在胆甾相——各向同性相的相变点附近, 或者在靠近近晶相–胆甾相的相变点时, 这种效应可能引人注意.

6.2.2 外场

磁场或电场有可能使胆甾型螺旋发生畸变, 这个性质产生了相当显著的磁光或电光效应, 现在我们就来讨论这些效应. 对于指向矢 $\boldsymbol{n}$ 在空间缓慢变化的情形, 出发点就是要写出自由能的形式, 它是 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 的函数. [287]

6.2.2.1 胆甾相的连续体理论

当我们在第 3 章中讨论向列相的畸变能 F_{d} 时, 我们摒弃了所有 $\boldsymbol{n}$ 梯度的线性项, 因为这些项与 $\boldsymbol{n}$ 为恒定的平衡形态不相容. 然而在胆甾相中, 既然平衡形态是扭曲的, 就不能再作这样的处理了. $\boldsymbol{n}$ 的空间导数中有两项是线性项并且具有旋转对称不变性, 这两项是 $\operatorname{div}\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$. 由于状态 $(\boldsymbol{n})$ 和 $(-\boldsymbol{n})$ 是无法区分的, 所以在 F_{d} 中不可能出现与 $\operatorname{div}\boldsymbol{n}$ 成正比的项; 另一方面, 只要分子与其镜像不同, 在 F_{d} 中就有可能出现赝标量 $\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$, 将这一项加到通常的向列相畸变能公式 (3.15) 式中, 我们就得到胆甾相的畸变

$$F_{\mathrm{d}}=\frac{1}{2}K_1(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2+\frac{1}{2}K_2(\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}+q_0)^2+\frac{1}{2}K_3(\boldsymbol{n}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2. \tag{6.43}$$

在 (6.43) 式中我们确实发现有一个梯度线性项, 即

$$K_2q_0\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}$$

以及一个常数项 $\frac{1}{2}K_2q_0^2$. 如果我们考虑一种纯扭曲的情形

$$n_x=\cos\theta(z),\quad n_y=\sin\theta(z),\quad n_z=0$$

那么 (6.43) 式的意义就更明显了. 于是, (6.43) 式化简为

$$F_{\mathrm{d}}=\frac{1}{2}K_2\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}-q_0\right)^2 \tag{6.44}$$

从 (6.44) 式我们看到平衡畸变是波矢为 $\frac{\partial\theta}{\partial z}=q_0$ 的一个螺旋.

当 $\nabla \boldsymbol{n}$ 和 q_0 在分子尺度上看来是很小的时候, (6.43) 式就是畸变自由能的正确形式. 如果 q_0 很大 ($q_0 a \sim 1$), 正如 Jenkins 所讨论的那样 [24], F_{d} 的结构会更加复杂. 然而在所有的实际情形中, $q_0 a \sim 10^{-3}$, 所以 Jenkins 的修正并不重要.

在畸变能 F_{d} 中我们必须再另加一些项以描写与磁场 $\boldsymbol{H}$ 或电场 $\boldsymbol{E}$ 的耦合. 正如在向列相中一样, 这些项的形式为

$$F_{\mathrm{mag}} = -\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{n})^2 \tag{6.45}$$

$$F_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{8\pi}\epsilon_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{n})^2 \tag{6.46}$$

式中 $\chi_{\mathrm{a}} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}, \epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. 在 (6.45) 和 (6.46) 式中只有与 $\boldsymbol{n}$ 有关的项才保留下来. 这里必须指出一点, 胆甾醇酯中没有苯环, 所以抗磁化率 $\chi_{\parallel}$ 和 $\chi_{\perp}$ 比通常的向列相要小得多: $|\chi_{\mathrm{a}}|$ 的数量级为 10^{-9}c.g.s 单位, 而且 χ_{a} 通常是负的, 所以在磁场 $\boldsymbol{H}$ 中指向矢倾向垂直于磁场 $\boldsymbol{H}$ 排列. 为了得到具有正 χ_{a} 的胆甾相, 最简单的方法就是将手性分子溶解在像 MBBA 这样普通的向列相中. [288]

胆甾醇卤化物的介电各向异性 $\epsilon_{\mathrm{a}} = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 是正的, 而脂肪酸胆甾醇酯的 ϵ_{a} 是负的, 手性分子在 MBBA 中的稀溶液的 ϵ_{a} 也是负的.

最后要说明的是, 在这些实验中也可以利用交变电场 (ϵ_{a} 是交变频率的函数), 交变方式有时候对于消除电荷输运和电流体动力学不稳定性是有用的 (在第 6.3 节我们再讨论这个问题).

6.2.2.2 负各向异性

若一个具有负 χ_{a} (或 ϵ_{a}) 胆甾相样品的螺旋轴 ($\boldsymbol{q}_0$) 沿外场排列, 则其能量最低. 此时指向矢 $\boldsymbol{n}$ 在所有的点都垂直于外场, 畸变能为零, 并且螺距与外场无关.

在 MBBA 和胆甾醇酯的混合物中利用交变电场 (其频率高于 1 kHz) 已经观察到这个非常简单的效应 [25]. 正如上面所解释的, 需要一定大小的频率以消除通常在 MBBA 中所观察到的对流不稳定性 (见第 5 章). 这个实验可以将多畴样品变成比较有序的平面织构, 在实际应用上可能很有用处.

6.2.2.3 正各向异性

我们来研究一个相当厚的胆甾相样品, 这样, 器壁效应可以忽略不计. 当外场 $\boldsymbol{H}$ (或 $\boldsymbol{E}$) 较低时 †, 螺旋结构没有畸变, 沿螺旋轴测量的磁

† 这里我们讨论磁场的情形, 利用代换 $\chi_{\mathrm{a}}H^2 \sim \epsilon_{\mathrm{a}}E^2/4\pi$ 可以得到所有电场的公式.

化率是垂直磁化率 $\chi_\perp$, 当垂直于螺旋轴测量时, 得到的结果是平均值 $\frac{1}{2}(\chi_\parallel+\chi_\perp)$. 若 $\chi_\parallel>\chi_\perp$, 则这个平均值大于 $\chi_\perp$, 系统将会调整以表现出最大的磁化率, 因此螺旋轴垂直于磁场, 这一点已在实验上得到了很好的证实.

现在我们来求螺旋结构的内部畸变. 最初, 当磁场很低时, 情形如图 6.13(a) 所示; 中等大小磁场的效应如图 6.13(b) 所示. 在如 $A, A', \cdots$ 这样的区域中, 分子倾向于沿磁场方向排列; 在如 $B, B', \cdots$ 这样的区域中, 分子并不沿磁场取向. 因此, 如果磁场足够强, 则区域 A 将会扩大; 另一方面, 区域 B 又不可能收缩得很窄, 因为这将需要太大的扭曲能, 所以总的结果就是螺距 P 随磁场的增加而变大.

[289]

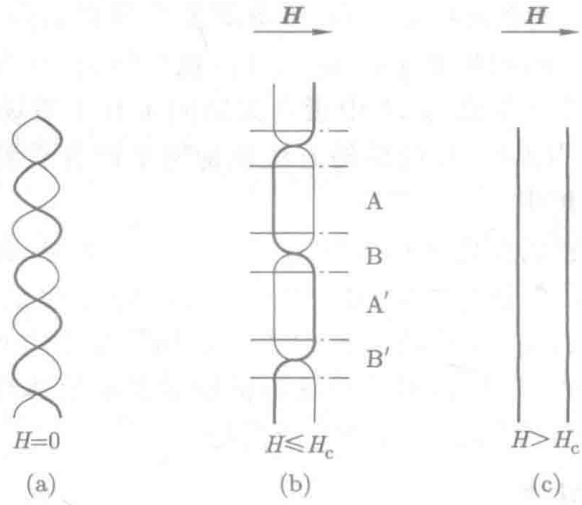


图 6.13 利用磁场 $\boldsymbol{H}$ 来展开胆甾相的螺旋结构, 假定分子倾向于沿 $\boldsymbol{H}$ 排列 ($\chi_a>0$).

当磁场更大一些的时候, 样品中将会形成一系列的 180° 墙. 其间所隔开的 A 区域比较大. 每一面墙的厚度一定, 为 $2\xi_2(H)$ 的数量级, 通常定义 ξ_2 为

$$\xi_2=\left(\frac{K_2}{\chi_a}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{H} \tag{6.47}$$

墙之间的距离 $L=\frac{1}{2}P(H)$ 比 ξ_2 大得多. 最后, 当磁场达到某个临界场强 H_c 时, 墙之间的距离趋于无限大 ($P\to\infty$), 于是便得到向列相结构.

这种胆甾相–向列相之间的相变首先是由 Sackmann 等人利用磁场观察到的 [26], Xerox 小组利用电场也观察到这种相变 [27]. 更详尽的研究 [27-30] 表明临界场强与未受扰动的螺距 $P(0)$ 成反比. 实际上, 为了使

得临界场强的值不致太大, 人们总是用螺距很大的混合物来进行实验.

在几种情形下已经测量了螺距随场强的详细变化, 如图 6.14 所示 [28][29]. 当磁场较低时, 螺距基本上保持不变; 当磁场增大时, P 也随之增加, 最后达到临界场强时, P (微弱地) 发散.

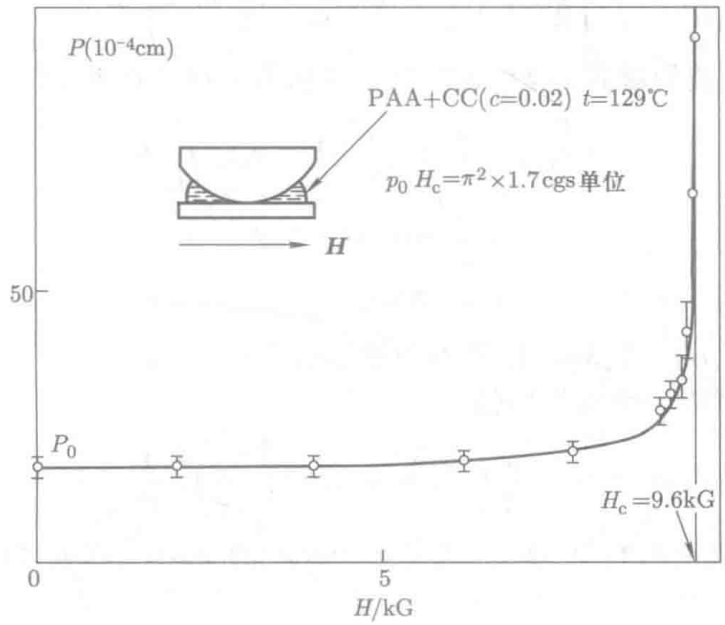


图 6.14 PAA- 胆甾醇酯混合物的螺距 $P(H)$ 与磁场的函数关系. 在这个实验里, 从 Cano 劈 (见图 6.20) 中奇异线的位置可以求得螺距 (参阅参考文献 [28]). 图中的连续曲线是理论值 [31].

从理论观点来看, 应用连续体自由能公式 ((6.44) 和 (6.45) 式) 来研究这个转变是相当简单的. 特别是临界场强 H_c (或 E_c) 的值可以用如下的方法求出: 当 $H \to H_c$ 时, 墙分得很开, 如图 6.13(b) 所示, 墙之间的相互作用可以忽略不计, 因此在无限大的向列相介质中研究单面墙的能量就足够了. 假定总存在一维纯扭曲情形 $[n_x = \cos\theta(z), n_y = \sin\theta(z)]$, 从 (6.44) 和 (6.45) 式我们发现可以得到下面的平衡方程 [290]

$$\xi_2^2 \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}z^2} = \sin\theta\cos\theta$$

正如在第 3 章中那样, 这个方程的第一积分为

$$\xi_2^2 \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z}\right)^2 = \sin^2\theta \tag{6.48}$$

它保证当 $\theta \to 0$ 或 $\theta \to \pi$ 时, $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}z \to 0$. 与向列相组态的能量相比, 一面

墙上 (每单位面积的) 自由能是

$$
\begin{aligned}
F_{\mathrm{w}} &= \int \left\{ \frac{1}{2} K_2 \left\{ \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} - q_0 \right)^2 - q_0^2 \right\} + \frac{1}{2} \chi_{\mathrm{a}} H^2 \sin^2 \theta \right\} \mathrm{d}z \\
\frac{F_{\mathrm{w}}}{\chi_{\mathrm{a}} H^2} &= \int \left\{ \frac{1}{2} \xi_2^2 \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} \right)^2 - q_0 \xi_2 \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right\} \mathrm{d}z
\end{aligned}
\tag{6.49}
$$

由 (6.48) 式我们看到 (6.49) 式的第一项和第三项的贡献相同, 于是

[291]

$$
\begin{aligned}
\frac{F_{\mathrm{w}}}{\chi_{\mathrm{a}} H^2} &= \int_0^{\pi} \xi^2 \left| \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}z} \right| \mathrm{d}\theta - q_0 \xi_2 \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \\
&= \int_0^{\pi} \sin \theta \mathrm{d}\theta - \pi q_0 \xi_2 \\
&= 2 - \pi q_0 \xi_2
\end{aligned}
\tag{6.50}
$$

这样, 当 $\xi_2(H) < 2/\pi q_0$ 时, 将不利于墙的形成. 回到 (6.47) 式, 我们看到这个条件对应一个临界场强:

$$
H_{\mathrm{c}} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{K_2}{\chi_{\mathrm{a}}} \right)^{\frac{1}{2}} q_0 = \pi^2 \left(\frac{K_2}{\chi_{\mathrm{a}}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{P_0} \tag{6.51}
$$

P_0 是未受扰动的螺距. (6.51) 式是由 Meyer [32] 和本书作者 [31] 分别独立地推导出来的, 它确实表明 (当 K_2 和 χ_{a} 一定时) H_{c} 与 P_0 成反比.

对于手性分子溶解在通常向列相中所得到的稀溶液, 我们选取典型值 $K_2 \cong 10^{-6}\mathrm{dyn}, \chi_{\mathrm{a}} = 10^{-7}\mathrm{c.g.s}$ 单位, $P_0/2 = 10\,\mu\mathrm{m}$, 由此得到 $H_{\mathrm{c}} = 15000\mathrm{G}$.

当磁场低于临界值时, 单面墙的能量 (6.50) 式变成负值, 这样墙便会在样品中堆积起来, 直到相邻墙之间的 (排斥) 相互作用使得组态达到平衡状态. 这些相互作用随着墙间距离 $L = \dfrac{P}{2}$ 的增加而迅速减小, 事实上它们与 $\exp(-L/\xi_2)$ 成正比. 因此, 一旦 H 低于 H_{c}, 在样品中每单位长度上就会有相当多的墙出现. 螺距 $P(H)$ 只是当 $H = H_{\mathrm{c}}$ 时才呈对数发散. 从图 6.14 可以看到, 实验数据确实明显具有这个特点. 下面我们列举几个实验以给出畸变状态的某些信息.

1. *溶质基团的电子自旋共振谱线* 对于在指向矢和外场之间的夹角为 θ 的区域中的一组自旋, 谐振频率为

$$
\omega(\theta) = \omega_0 + \omega_1 \cos^2 \theta \tag{6.52}
$$

式中 ω_1 是由于 g 因子或自旋符号的超精细相互作用的各向异性引起的. 因此, 根据吸收线的频率展宽, 我们可以求出畸变结构中 $\cos^2\theta$ 的分布规律 [33a].

2. *光学研究* 畸变态中的一束平行于螺旋轴的透射光与波长之间的关系 [34].

3. *畸变态的宏观磁学测量*: 当磁场较低时, 磁化率 χ 是 $\frac{1}{2}(\chi_{\parallel}+\chi_{\perp})$; 当磁场达到临界场强时, 磁化率为 $\chi_{\parallel}$, Bordeau 小组已经测量出完整的 $\chi(H)$ 曲线 [33b].

在 $H=H_c$ 时出现的转变有一些有趣的热力学特性, 它是一个二级相变, (每立方厘米的) 自由能 $F(H)$ 在 $H=H_c$ 时有连续的斜率, 然而在相变区竟然能够观察到某种滞后! 例如, 我们从强磁场出发 ($H>H_c$), 假定在两块经过定向摩擦的玻璃片之间 (玻璃片的易取向轴平行于 $\boldsymbol{H}$) 由于强磁场的作用而形成取向一致的向列相单晶; 然后逐渐减小磁场, 我们发现在 $H=H_c$ 时什么现象也没有发生; 当 H 稍低于 H_c 时, 我们观察到有一个亚稳的向列相 [28]; 当磁场再稍低一些的时候, 向错环开始成核, 并且恢复了平衡螺距. 在亚稳态时, 如 (6.50) 式所表明的那样, 样品中形成一些 180° 墙以利于能量的降低, 但是边界条件产生了一个位垒以抑制墙的形成. [292]

迄今为止, 我们关于正各向异性外场效应的讨论仅限于螺旋轴垂直于外场的纯扭曲情形. 正如本节开始时解释的, 这也确实是样品内部通常出现的情况, 然而还存在其他的可能性, 现在我们就来进行讨论.

1. 如果弯曲弹性常数 K_3 反常地小 ($K_3<4K_2/\pi^2$), 当磁场增加时, 就应该出现一个从螺旋组态 ($\boldsymbol{q}$ 垂直于 $\boldsymbol{H}$) 到锥形组态的相变 [32], 后者可以用

$$\begin{aligned} n_y &= \cos(qx)\cos\psi \\ n_z &= \sin(qx)\cos\psi \\ n_x &= \sin\psi \end{aligned} \tag{6.53}$$

来描写, 式中 ψ 只是 H 的函数, "锥轴" x 平行于磁场. 然而实际上, K_3 大于 K_2, 所以还没有观察到这种锥形相.

2. 在由切向边界条件产生的平面织构薄样品中, 尽管材料具有正各向异性, 人们还是能够平行于未受扰动的螺旋轴来施加磁场 $\boldsymbol{H}$ [35]. 在这种情形下, 当磁场超过某一个阈值场强时就会出现胆甾平面的周期畸

变 (图 6.17). 这种可能性是 Helfrich 发现的, 主要是与电场效应 (包括电荷堆积) 有关 [36]. Hurault 讨论了磁场和电场两种效应, 并作了更详尽的计算 [37]. 最近 Rondelez 等人对这些计算从实验上进行了验证 [35]. 关于磁场引起这种畸变的理论, 读者可参阅第 7.1.6 节, 在那里对近晶相讨论了类似的问题. 从实用观点来看, 电场效应更为重要, 在本章后面引入一些有用的流体动力学概念以后, 我们再来讨论这个问题.

[293] 总之, 在具有正各向异性的胆甾相中, 电光效应是显著的, 然而主要在大螺距 ($P \sim 10\ \mu\mathrm{m}$) 的材料中才能方便地观察到这些效应. 现在还不清楚这些电光效应是否在技术上能得到有意义的应用.

问题: 建立胆甾相连续体理论的粗粒 (coarse–grained) 形式, 并且应用到畸变与螺距相比变化非常平缓的情形 (T.C. Lubensky and P. G. de Gennes, 1971).

解: 在未受扰动状态中胆甾平面是等间距的 (间隔为 P_0) 并且是平行的 (未受扰动的螺旋轴沿 z 轴). 当样品中稍微产生一些畸变时, 设每一个胆甾平面沿 z 轴的位移为 $u(\boldsymbol{r})$, u 是 $\boldsymbol{r}$ 的函数, 并且变化很缓慢. 粗粒自由能密度 F_{cg} 必然是 u 的梯度的函数, 最一般的形式为 (对于小梯度, 即 $\nabla u \ll 1$)

$$F_{\mathrm{cg}} = \frac{1}{2}B\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\widetilde{K}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \frac{1}{2}K'\left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)^2 + K''\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)$$

式中没有与 $(\partial u/\partial x)^2$ 成正比的项, 因为对于绕 y 轴的均匀旋转, 这样的项将产生非零的 F_{cg}; 这里也没有形式为

$$\frac{\partial u}{\partial z}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)$$

的项, 这一项与未受扰动状态中二次对称轴 (平行于局部指向矢 $\boldsymbol{n}$) 的存在不相容. 对于一个波矢 $\boldsymbol{q}(q \ll q_0)$ 的 Fourier 分量, K' 项的数量级为 $\frac{1}{2}K'q_z^4u^2$, 它与 B 项 (其数量级为 $\frac{1}{2}Bq_z^2u^2$) 相比可以忽略不计, 根据同样的理由也可以去掉 K'' 项. 这样, 就只剩下两个弹性常数: B 和 $\widetilde{K}$. 引入一个垂直于胆甾平面的单位矢量 $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{r})$, 可以将 F_{cg} 写成一个略为更普遍的形式

$$F_{\mathrm{cg}} = \frac{1}{2}B\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)^2 + \frac{1}{2}\widetilde{K}(\operatorname{div}\boldsymbol{d})^2$$

式中 P 是畸变结构中螺距的局域值. 考虑到 $\partial u/\partial z =$ 常数, 马上可以从 (6.44) 式求出常数 B:

$$B = K_2 q_0^2$$

为了求出 $\widetilde{K}$, 我们考虑一种胆甾平面的 "薄卷饼"("jelly-roll") 排列, 在柱坐标中, 这种排列为

$$n_r = 0$$
$$n_\phi = \cos\theta(r)$$
$$n_z = \sin\theta(r)$$

我们设 $\theta(r+P_0) \equiv \theta(r)$ (螺距不变), 矢量 $\boldsymbol{d}$ 平行于 r 轴, 并且 $\operatorname{div}\boldsymbol{d} = 1/r$, 因此

$$F_{\mathrm{cg}} = \frac{1}{2}\widetilde{K}/r^2$$ [294]

从 (6.43) 式可以求出局域 Frank 自由能, 经过一些计算, 我们得到

$$F = \frac{1}{2}K_2\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r} - q_0 - \frac{1}{r}\sin\theta\cos\theta\right)^2 + \frac{1}{2}K_3\frac{1}{r^2}\cos^4\theta$$

现在考虑极限情形 $q_0 r \gg 1$ 时的 F (弱畸变), $\theta(r)$ 的最适宜形式对应于

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}r} = q_0 + \frac{1}{r}\sin\theta\cos\theta$$

在等式右边的修正项中我们可以代入未受扰动的值 $\theta = q_0 r +$ 常数, 然后利用积分可以求出 $1/q_0 r$ 关于 θ 的展开项, 并且可以验证它们与周期条件 $\theta(r+P_0) = \theta(r)$ 相一致.

如果这样选取 $\theta(r)$, 那么就去掉了扭曲贡献. 弯曲形变对粗粒平均的贡献可以从未受到扰动的 θ 求出, 对 $\cos^4\theta$ 求平均值得 3/8, 所以我们得到

$$\widetilde{K} = \frac{3}{8}K_3$$

6.3 动力学性质

胆甾相是流体, 其局部结构非常类似于向列相. 所以和向列相一样, 胆甾相在取向和流动之间也存在一些显著的耦合. Leslie 又一次讨论了描写这些耦合的基本力学方程 [38]. 在通常分子尺度上扭曲十分微弱、液体均不可压缩且温度均匀的情况下, 胆甾相和向列相的方程是相同的. 熵源仍然根据第 5 章的 (5.21) 式利用黏滞应力 $\sigma'_{\alpha\beta}$, 分子场 h_α, 切变速率张量 $A_{\alpha\beta}$ 以及指向矢的相对旋转速度 N_α 来求出. 力矩平衡 (5.17) 式也保持不变, 通量 $(A_{\alpha\beta}, N_\alpha)$ 和力 $(\sigma'_{\alpha\beta}, h_\alpha)$ 之间的关系也保持 (5.31) 和 (5.32) 式的形式: 它们包括五个独立的黏滞率, 唯一的差别是现在必须从自由能 (6.43) 式来求分子场 h.

然而, 尽管这两个相的公式在形式上很相似, 但是物理的流动效应和取向效应对螺旋结构的影响要复杂得多. 特别是, 我们将要看到胆甾相的表观体黏滞率常常可能比 Leslie 方程所定义的摩擦系数大 10^5 倍!

另外, 实验上要使流动和织构的性质都受到适当的控制通常是很困难的, 所以这里只考虑几种已经做过实验或者至少看上去实验能行得通的情形.

[295] **6.3.1 研究平面织构中的微小运动**

6.3.1.1 脉冲外场

例如考虑具有正 χ_a 的胆甾相受到一个垂直于螺旋轴并随时间而变化的磁场 $H(t)$ 的作用, 此时螺旋将产生畸变, 不过具有一定的时间滞后. 在这种情形中, 唯一的形变是扭曲, 可以证明这里并不存在回流. 在参考文献 [39] 中可以找到与现在这个问题有关的小振幅运动的理论计算, 典型弛豫速率的数量级是 $K_2q_0^2/\gamma_1$, 但是弛豫的详细过程与平均场有关. 这种类型的实验提供了一个测量 γ_1 的好方法 [40].

6.3.1.2 切变波的超声衰减

这个原理已经在第 5 章对向列相进行了讨论. F. Brochard 对胆甾相平面织构进行了理论分析 [41a]. 这种情形主要取决于声穿透深度 δ 和半螺距 $P/2$ 的比值, 要使 δ 发生变化需要能够在宽广的频率范围内工作的声学设备. 实际上, 利用如 MBBA 和胆甾醇酯的混合物来改变 P 要简单一些. 从实验上得到了两个摩擦系数, 它们与用其他方法所得到的 MBBA 的数据符合得很好 [41b].

6.3.1.3 非弹性光散射

迄今为止还没有胆甾相光散射的定量数据可以利用, 不过这种局面应该很快得到改变. 至少在一种情形, 即散射波矢 $\boldsymbol{k}$ 平行于螺旋轴的情形中已经从理论上对散射光的强度 [42] 和频谱 [39] 进行了分析.

每一个 $\boldsymbol{k}$ 有两个取向模强烈地与光耦合. 当 $\boldsymbol{k}$ 平行于 $\boldsymbol{q}_0$ 时, 这些模很简单. 一个模对应纯扭曲: 设螺旋轴沿 z 轴, 于是这种畸变状态可以描写为如下形式

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0z+u) \simeq n_x^0 - u\sin(q_0z) \\ n_y &= \sin(q_0z+u) \simeq n_y^0 + u\cos(q_0z) \\ n_z &= 0, \end{aligned} \tag{6.54}$$

其中 $u = u_0\mathrm{e}^{ilz}$. 这种扭曲形变只对介电张量的一个分量

$$\epsilon_{x,y} = \epsilon_a\{n_x^0\delta n_y + n_y^0\delta n_x\} = \epsilon_a\cos(2q_0z)u_0\mathrm{e}^{ilz} \tag{6.55}$$

有贡献, 因此它与散射波矢

$$k = l \pm 2q_0 \tag{6.56}$$

有关. 从 (6.44) 式可以求出 u 的平方振幅热平均值 [296]

$$\langle |u_0|^2 \rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{K_2 l^2} \tag{6.57}$$

当 $l \to 0$ 或等价地, $k \to \pm 2q_0$ 时 (即在 Bragg 峰附近), $\langle |u_0|^2 \rangle$ 将发散, 相应的弛豫速率为

$$\frac{1}{\tau_{lt}} = \frac{K_2 l^2}{\gamma_1} \tag{6.58}$$

第二个模, 即 $\boldsymbol{k}$ 沿 $\boldsymbol{q}_0$, 我们可把它叫做 "伞" 模, 其定义是

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z)\cos v \sim n_x^0 \\ n_y &= \sin(q_0 z)\cos v \sim n_y^0 \\ n_z &= \sin v \sim v \end{aligned} \tag{6.59}$$

其中 $v = v_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}lz}$, 这个模对介电张量的两个分量

$$\begin{aligned} \epsilon_{x,z} &\simeq \epsilon_{\mathrm{a}} n_x^0 \delta n_z = \epsilon_{\mathrm{a}} \cos(q_0 z) v_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}lz} \\ \epsilon_{y,z} &\simeq \epsilon_{\mathrm{a}} n_y^0 \delta n_z = \epsilon_{\mathrm{a}} \sin(q_0 z) v_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}lz} \end{aligned}$$

有贡献, 我们看到散射波矢现在为

$$k = l \pm q_0 \tag{6.60}$$

v 的平方振幅热平均值为

$$\langle |v_0|^2 \rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{K_3 q_0^2 + K_1 l^2} \tag{6.61}$$

当 $l = 0$ 或 $k = \pm q_0$, 即离 Bragg 峰一半远时, 它有极大值 (但是仍然是有限的). 伞模的弛豫速率是 [39]

$$\frac{1}{\tau_{lu}} = \frac{(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)(K_3 q_0^2 + K_1 l^2)}{\gamma_1(\alpha_4 + \alpha_5) - \gamma_2 \alpha_2} \tag{6.62}$$

通常发现, 在相应于强度为极大值的 l 处 ($l = 0$), 弛豫速率为极小值. 总之, 我们看到关于 $\boldsymbol{k}$ 平行于 $\boldsymbol{q}_0$ 的线宽的研究将给出 Leslie 系数的两个关系 [(6.58) 和 (6.62) 式].

6.3.2 宏观流动

6.3.2.1 表观黏滞率和渗透

在通常的流体中, 测量黏滞率的典型方法是利用 (半径为 R) 的毛细管来进行的. 因此, 根据 Poiseuille 定律 [43] 可以得到单位长度毛细管的 [297]

压强降 p' 与质量流 Q 以及黏滞率 η 的关系:

$$p' = \frac{8}{\pi}\frac{Q}{\rho R^4}\eta \tag{6.63}$$

(ρ 为流体密度).

在胆甾相的 (未取向) 样品中也已经进行了这种 (或者几何条件略为更加复杂一些的) 测量 [44]. 糟糕的是数据都是取自在同一个有固定几何尺寸 (即固定的 R) 的装置上所测量的结果. 因而, 从来没有证明过 Poiseuille 定律适用于胆甾相——实际上, 我们有充分的理由相信这个定律并不适用于胆甾相. 然而, 习惯上利用一个表观黏性系数 η_{app} 来描述每一种测量的结果. 例如, 利用毛细管来进行测量, 结果可以表示为

$$\eta_{\text{app}} = \frac{\pi\rho R^4 p'}{8Q} \tag{6.64}$$

n_{app} 的典型数据如图 6.15 所示, 请注意下列特点:

1. 胆甾相中 η_{app} 比各向同性相中的 η_{app} 要大得多 (比值可能达到 10^6!).

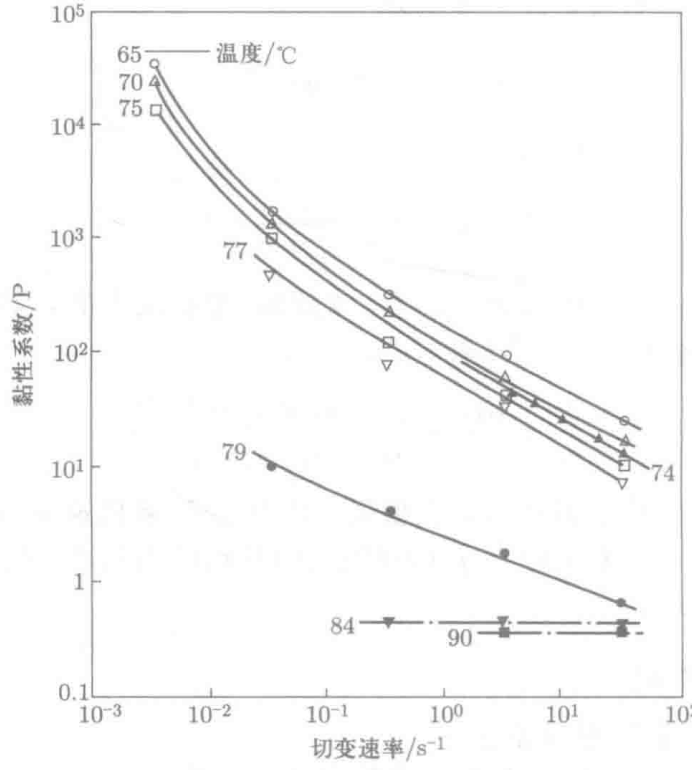


图 6.15 胆甾醇十四酸酯的表观黏性系数与切变速率的函数关系 (参阅 K. Sakamoto 等人 [44]).

2. η_{app} 对于切变速率非常敏感, 黏滞性是 "非牛顿" 型的.

在有取向的向列相样品中还没有发现过这些性质. 很清楚, 它们一定是与螺旋相的特殊性质有关, W. Helfrich 在他那篇精彩的文章中解释了这些性质 [45]. 他认为由于器壁上某些锚定效应的结果, 所以假定胆甾相的平面织构被限制住 (即不能在空间中运动), 并且假定平行于螺旋轴 $\boldsymbol{q}_0$ 有一个均匀的流速 $\boldsymbol{v}$. 在这种情形下每单位体积的耗散很容易从下面的熵源普遍表达式 [(5.21) 式] 求出

$$T\dot{S} = (\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{A}) + \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{N} \tag{6.65}$$

对于均匀的 $\boldsymbol{v}$, 切变速率张量 $\boldsymbol{A}$ 为零. 另一方面我们必须记住对于流动分子其

$$\boldsymbol{N} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}t} - \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{n}$$

包括指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的全微商. 在现在的情形中, 我们有

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = v\frac{\partial \boldsymbol{n}}{\partial z} = \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{n} \tag{6.66}$$

式中 z 轴平行 $\boldsymbol{v}$, 并且

$$\boldsymbol{\Omega} = v\boldsymbol{q}_0 \tag{6.67}$$

另外, 既然 v 是均匀的, 所以局域旋转速度 $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}\mathrm{curl}\,\boldsymbol{v}$ 为零. 最后我们将熵源写成这样的形式: [298]

$$T\dot{S} = \boldsymbol{\Gamma} \cdot \boldsymbol{\Omega} \tag{6.68}$$

式中旋转速度 $\boldsymbol{\Omega}$ 由 (6.67) 式给出. 力矩 $\boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{h}$ 由 (5.32) 式给出, 于是

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Gamma} &= \boldsymbol{n} \times (\gamma_1 \boldsymbol{N} + \gamma_2 \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{n}) \\ &= \gamma_1 \boldsymbol{\Omega}\end{aligned} \tag{6.69}$$

将此式代入 (6.68) 式, 令所得的结果与压强梯度 p' 所作的功相等, 便得到

$$\begin{aligned}p'v &= \gamma_1 q_0^2 v^2 \\ p' &= \gamma_1 q_0^2 v\end{aligned} \tag{6.70}$$

(6.70) 式对应一个表观黏性系数 [299]

$$\eta_{\text{app}} = \frac{1}{8}\gamma_1 (q_0 R)^2 \tag{6.71}$$

在黏性系数的测量中, 典型的毛细管半径 R 是 300 μm 的数量级, 而 $q_0 = 2\pi/P$ 是 10^5/cm 的数量级, 所以 $\eta_{\text{app}}/\gamma_1$ 可能达到 10^6 的数量级. 这种耗

散过程不像通常那样是流速稍许不同的相邻流体区域之间的摩擦, 而是 (在均匀流动中) 个别分子与被固定的胆甾相织构之间的摩擦. Helfrich 引入了 "渗透" 这个词来表示这种联系 [45].

当然, 实际上在未取向的样品中没有理由一定要使 $\boldsymbol{v}$ 严格平行于 $\boldsymbol{q}_0$. 在毛细管中得到的胆甾相织构的细节将会影响 η_{app}, 相反地, 流动也会对区域的取向有反作用, 这或许是所观察到的非牛顿型性质的原因.

既然在毛细管壁处 v 实际上必须为零, 所以初看起来 Helfrich 的假定 (在所有的毛细管截面上 $v=$ 常数) 似乎是令人奇怪的. 然而, 现在我们将证明这种边界条件的效应只在离壁很小的距离 (P 的数量级) 中是重要的. 如果像通常的情形, 毛细管的直径比 P 大得多, 那么 Helfrich 的假定就是正确的.

为简单起见, 我们不在圆形毛细管的三维问题中讨论, 而是在间隔为 $2R$ 的两器壁之间流动的二维问题中进行讨论. 我们可定性地写出耗散的形式

$$T\dot{S} = \gamma_1 q_0^2 v^2 + \overline{\eta}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 \tag{6.72}$$

式中 x 轴垂直于器壁, 而速度 v 沿 z 轴 (在器壁平面内), 黏性系数 $\overline{\eta}$ 是 Leslie 系数的某个平均值. 于是, 沿 z 方向 (每单位体积) 的力为

$$-p' = \gamma_1 q_0^2 v - \overline{\eta}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0 \tag{6.73}$$

这是 v 的方程, 加上边界条件 $v(x=\pm R)=0$, 问题就完全确定了, 其解是

$$v = \frac{p'}{\gamma_1 q_0^2}\left\{1 - \frac{\cosh \kappa x}{\cosh \kappa R}\right\} \tag{6.74}$$

式中

$$\kappa^2 = \frac{\gamma_1}{\overline{\eta}} q_0^2 \tag{6.75}$$

(6.74) 式确实表明除了器壁附近厚度为 κ^{-1} 的小区域外, 到处都能得到 Helfrich 的值 $v = p'/\gamma_1 q_0^2$. 既然我们预料 $\overline{\eta}$ 和 γ_1 的大小相近, 那么从 (6.75) 式就能看出 κ^{-1} 近似等于 $P/2\pi$.

[300]

6.3.2.2 今后的实验设想

根据 Helfrich 的思想可以提出什么样的实验呢? 首先, 人们应该验证比值 p'/v 是否与 R 无关 (只要 $\kappa R \gg 1$). 为了强烈地钉扎胆甾面, 人们可以用光栅来代替器壁 (光栅常数与 P 相当).

很清楚, 我们需要用单畴织构来进行测量, 尽管这是很难实现的, 但是并非完全不可能, 特别是在具有负的局部介电各向异性 ($\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$) 的胆

甾相中. 如第 6.2 节中所解释的, 在这种情形下用适当的低频交变电场原则上可以产生平面织构 [46], 所以在两种十分不同的情形中研究黏性摩擦应该是可能的.

1. 流速平行于 $\boldsymbol{q}_0$, 其中 Helfrich 渗透占主要地位 (如果织构被锚定的话).

2. 流速垂直于 $\boldsymbol{q}_0$. 在这种情形下有效黏性系数的大小应该与 Leslie 系数相近. Leslie 已经在理论上分析了第 2 种情形 [38]. 他的计算考虑到螺旋结构的局部畸变, 这些畸变的数量级证明是

$$\frac{\eta}{Kq_0^2}A$$

其中 A 是切变速率. 这种畸变可能导致一些有趣的机械–光效应.

最后, 应该研究位错在非牛顿黏性中可能起的作用 (类似于研究位错在晶体的范性性质中所起的作用).

6.3.3 对流不稳定性

Heilmeier 及其合作者在向列型–胆甾型混合物中观察到了显著的电光效应 [47]. 具有普通平面织构的一薄层胆甾相受到平行于螺旋轴的静电场 $\boldsymbol{E}_0$ 的作用. 当 E_0 超过某个阈值 E_c 时, 织构就分裂成许多小畴 (典型尺寸为 10 μm), 其取向各不相同 ($\boldsymbol{q}_0$ 不同), 因而产生了强烈的光散射.

如果撤去这些电场 $\boldsymbol{E}_0$, 这些畴仍然持续存在 (平面织构的恢复十分缓慢). 由于这个缘故, 这个过程被称为胆甾相的 "存贮模式". 然而用一个交变电场 (频率为 kHz 范围) 可以擦去所存贮的信息 (即加速平面织构的恢复). 后一个效应是直接根据介电各向异性的性质, 这已经在第 6.2.2.2 节中讨论过了, 它要求 $\epsilon_\perp > \epsilon_\parallel$.

当电场 E_0 增加到超过 E_c 时, 为什么多畴织构会突然出现呢? Heilmeier 最初提出一个模型, 他假定电场在向列相的基质中形成了胆甾相粒子的乳浊液. 有两个实验事实明显地支持这个想法: [301]

1. 在纯胆甾醇衍生物中没有观察到这个效应;

2. 平面织构的缓慢恢复是受动力学规律支配的, 这种规律类似于液滴结合的 Smoluchovski 方程.

然而这些事实多少使人误入歧途. 现在我们倾向于相信电荷积累的 Carr-Helfrich 过程支配着存贮模式. 向列型–胆甾型混合物之所以有助于观察这个效应, 主要是因为通常向列相组分纯度低, 电导率高 (而纯的胆固醇衍生物是较好的绝缘体). 除此之外, 由性质 2 可能出现许多与相分离无关的织构变化.

Helfrich 对不稳定性作出了漂亮的解释 [43]. 材料有两个电导率 $\sigma_{\parallel}$ (沿局部指向矢 $\boldsymbol{n}$ 测量) 和 $\sigma_{\perp}$ (垂直于 $\boldsymbol{n}$ 测量), 这里感兴趣的情形是 $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. 类似地, 还有两个介电常数 $\epsilon_{\parallel}$ 和 $\epsilon_{\perp}$. 我们从平面织构出发, 研究如图 6.16 所示的微小畸变的效应. 假定畴变形成了起伏, 其空间波长比螺距大得多, 这样, 我们就能利用粗粒近似描述, 正如在第 6.2 节末尾

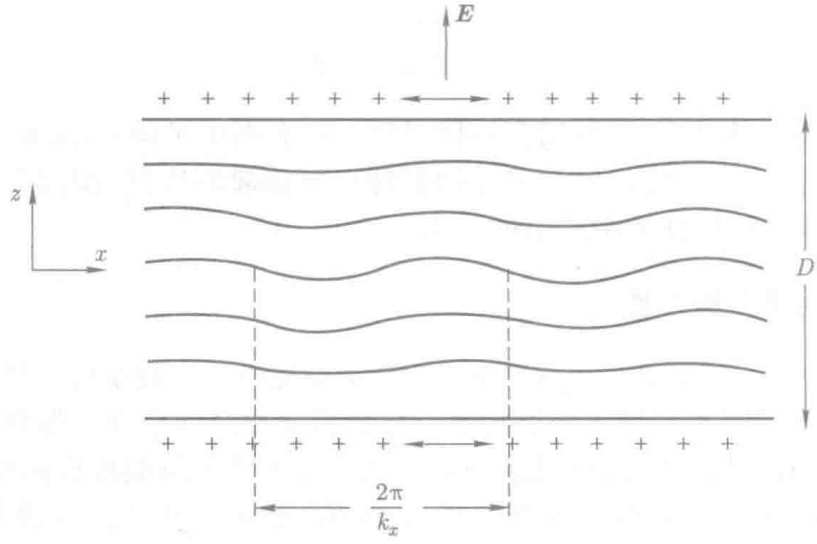


图 6.16 在电场作用下 ($\epsilon_a > 0$), 胆甾相平面织构的 Helfrich 畸变模式. 图 6.17 所示的方格畸变就是两个互成直角 (沿 x 和 y) 的这种畸变的叠加.

[302] 的例题中那样处理. 我们把胆甾平面的位移 $u(r)$ 取作变量 (令 z 轴平行于未受扰动的螺旋轴, 并沿 z 轴测量 u), Helfrich 所讨论的畸变相当于

$$u = u_0 \exp(\mathrm{i}k_x x) \sin(k_z z) \tag{6.76}$$

式中 $k_z = \pi/D$. 位移之所以写成这种形式, 是为了在两块玻璃片上 ($z = 0$ 和 $z = D$) 使 $u = 0$, 其中 D 是样品厚度. 后面将选取适当的 k_x 使得不稳定性为最大. 局域态也可以用垂直于层的单位矢量 $\boldsymbol{d}$ 来描写. 这里, 我们得到

$$d_z \simeq 1 \tag{6.77}$$

$$d_x \simeq -\frac{\partial u}{\partial x}$$

在这种粗粒近似下, 胆甾型介质是单轴材料, 其电导率为

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}} &= \sigma_{\perp} && (\text{沿着 } \boldsymbol{d}) \\ \sigma_{\perp \boldsymbol{d}} &= \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}) && (\text{垂直于 } \boldsymbol{d}). \end{aligned} \tag{6.78}$$

注意, 对于感兴趣的情形 ($\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$) 有 $\sigma_{\perp \boldsymbol{d}} > \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}$. 我们还可以用并矢来表示 $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{\perp \boldsymbol{d}} + (\sigma_{\parallel \boldsymbol{d}} - \sigma_{\perp \boldsymbol{d}})\boldsymbol{d} : \boldsymbol{d} \tag{6.79}$$

类似的方程适用于介电张量.

现在我们写出畸变结构中出现的电流 $\boldsymbol{J}$. $\boldsymbol{J}$ 是由总电场 $\boldsymbol{E}$, 即外电场 $\boldsymbol{E}_0$ 与 Carr–Helfrich 电荷激发的电场之和所产生的

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{E} \tag{6.80}$$

矢量 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{d}$ 沿 x 轴的分量都很小, 取这些分量的一级项, 我们会发现 J_z 是一个常数, 而

$$J_x = \sigma_{\perp \boldsymbol{d}} E_x + (\sigma_{\parallel \boldsymbol{d}} - \sigma_{\perp \boldsymbol{d}}) E_0 d_x \tag{6.81}$$

由电荷守恒条件 $\operatorname{div} \boldsymbol{J} = 0$ 可以得到 $(\partial/\partial x) J_x = 0$, 最后得到 $J_x = 0$, 这使得侧向电场分量

$$E_x = +E_0 d_x \frac{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}} - \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}}} = -E_0 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}} - \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}}} \tag{6.82}$$

保持不变. 知道了电场分布, 就能求出相应的电荷密度:

1. 迁移载流子密度 ρ_{c} 为

$$\rho_{\mathrm{c}} = \frac{1}{4\pi} \operatorname{div}(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{E}) = \frac{\epsilon_{\perp \boldsymbol{d}} E_0}{4\pi} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \left\{ \frac{\sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}}} - \frac{\epsilon_{\parallel \boldsymbol{d}}}{\epsilon_{\perp \boldsymbol{d}}} \right\} \tag{6.83}$$

2. 总电荷密度 (迁移载流子加上介电极化) 为 [303]

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \boldsymbol{E} = -\frac{E_{\mathrm{c}}}{4\pi} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}} - \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}}} \tag{6.84}$$

迁移载流子产生的竖直电场力是

$$\phi_{\mathrm{c}} = \rho_{\mathrm{c}} E_0 \tag{6.85}$$

这不是总的电场力, 电场力还有另外一个贡献 ϕ_{d}, 它是这样得来的: (用 u 描写的) 胆甾相结构的畸变使得介电张量发生某些变化, 因此静电能也发生了变化, 我们从作用在分子上的介电力矩 Γ_{d} (沿 y 轴指向) 可以求出 ϕ_{d}

$$\Gamma_{\mathrm{d}} = \frac{\epsilon_{\|\boldsymbol{d}} - \epsilon_{\perp\boldsymbol{d}}}{4\pi} E_0^2 \left(\frac{E_x}{E_0} - d_x\right) \tag{6.86}$$

做一个无限小的变换 $u(x) \to u(x) + \delta u(x)$, (沿轴单位长度) 所做的功是

$$\begin{aligned}\int \Gamma_{\mathrm{d}} \delta d_x \mathrm{d}x &= -\int \Gamma_{\mathrm{d}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} \delta \boldsymbol{u}(x) \mathrm{d}x \\ &= \int \frac{\partial \Gamma_{\mathrm{d}}}{\partial x} \delta u(x) \mathrm{d}x\end{aligned}$$

这意味着

$$\phi_{\mathrm{d}} = \frac{\partial \Gamma_{\mathrm{d}}}{\partial x} = \frac{\epsilon_{\|\mathrm{d}} - \epsilon_{\perp\mathrm{d}}}{4\pi} E_0^2 \frac{\sigma_{\|\mathrm{d}}}{\sigma_{\perp\mathrm{d}}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{6.87}$$

(这里我们利用了 (6.82) 式). 作用在层上的总电场力为

$$\phi_z = \phi_{\mathrm{c}} + \phi_{\mathrm{d}} = \frac{\epsilon_{\|}}{4\pi} \frac{\sigma_{\|} - \sigma_{\perp}}{\sigma_{\perp}} E_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{6.88}$$

有趣的是 (尽管不明显) ϕ_z 是总电荷密度 ρ 和电位移 $D_0 = \epsilon_{\|d} E_0$ 的乘积.

现在我们必须用 ϕ_z 来平衡弹性恢复力 ϕ_{el}. 从粗粒近似连续体理论例题的结果 (见第 6.2 节的末尾) 我们可以求出 ϕ_{el}. 弹性能密度是

$$F_{\mathrm{cg}} = \frac{1}{2} K_2 q_0^2 k_z^2 u^2 + \frac{1}{2} \widetilde{K} k_x^4 u^2 \tag{6.89}$$

式中 $\widetilde{K} = \dfrac{3}{8} K_3$.

因此

$$\phi_{\mathrm{el},z} = -(K_2 q_0^2 k_z^2 + \widetilde{K} k_x^4) u \tag{6.90}$$

[304] 定义阈值的条件是

$$\phi_z = -\phi_{\mathrm{el},z} \tag{6.91}$$

当

$$k_x^2 = q_0 k_z (K_2/\widetilde{K})^{\frac{1}{2}} \tag{6.93}$$

时, 比值

$$-\frac{\phi_{\mathrm{el},z}}{\phi_z} = (K_2 q_0^2 k_z^2 / k_x^2 + \widetilde{K} k_x^2) \left(\frac{4\pi}{\epsilon_{\|\boldsymbol{d}} E_0^2}\right) \left(\frac{\sigma_{\perp\boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp\boldsymbol{d}} - \sigma_{\|\boldsymbol{d}}}\right) \tag{6.92}$$

为极小值.

这就定义了微扰的波长, 当电场增大时, 微扰首先变得不稳定. 既然 K_2 和 $\widetilde{K}$ 的大小差不多, 所以这个波长与螺距 $P = 2\pi/q_0$ 和样品厚度 $D = \pi/k_z$ 的几何平均值成正比. 我们的分析要求 $k_z \ll q_0$, 若 $D \gg P$, 这个条件确实是满足的, 所以阈值场的 Helfrich 公式为

$$E_c^2 = \frac{8\pi}{\epsilon_{\parallel \boldsymbol{d}}}\left(\frac{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}}}{\sigma_{\perp \boldsymbol{d}} - \sigma_{\parallel \boldsymbol{d}}}\right)(K_2\widetilde{K})^{\frac{1}{2}} q_0 \frac{\pi}{D} \tag{6.94}$$

因此阈值场强与 $(PD)^{-\frac{1}{2}}$ 成正比. 在最初的 Heilmeier 实验中, 螺距 P 很小, 电压 DE_c 很高, 更重要的是空间图案的周期 $(PD)^{\frac{1}{2}}$ 太小而不能进行直接的光学观察. 在最近的实验中, 使用了向列型-胆甾型混合物, 其螺距 P 较大, 所以能更精确地研究不稳定性 (G. Gerritsma, 私人通讯). 如图 6.17 所示, 当场强超过阈值时, 便形成一个方格图案 (两个相互垂直调制波的叠加). E_c 与 P 和 D 的关系以及空间波长与 D 的关系 ((6.93) 式) 都已经得到详尽的验证 (G. Gerritsma, 私人通讯). 这些都有力地证实了 Helfrich 思想的正确性. 此外, 不稳定性也可以用交变电场来进行研究 [48]. 在这种条件下, 人们发现也有两种与频率有关的方式——粗略地说, 类似于平面织构 MBBA 的 "导电" 方式和 "介电" 方式 (见第 5.3.4 节).

6.3.4 热通量产生的力矩

Pomeau 特别强调 [49], 在任何手性液体中, 物理定律的对称性与通常情形不同: 例如一个电场 $\boldsymbol{E}$ 竟然能够感应出磁矩 $\boldsymbol{M} = \alpha\boldsymbol{E}$! 但是这些效应通常很小. 然而在胆甾相中, 由于存在长程螺旋序, 所以这些效应要大得多, Leslie 分析了其中一种有趣的效应 [50a], 这里简短地总结一下. [305]

6.3.4.1 输运方程

我们考虑某一种输运流 $\boldsymbol{J}$, 它可以是电流、热流或者是扩散流. 这种输运流有一个共轭场 E, 对于上面所说的三种情况, 我们分别有

[306]

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{E} = -\nabla V \quad (V = \text{电势}) \\ &\boldsymbol{E} = -\frac{\nabla T}{T} \\ &\boldsymbol{E} = -\nabla\mu \quad (\mu = \text{扩散类型的化学势}). \end{aligned} \tag{6.95}$$

熵源包括流动、指向矢的旋转以及输运, 其形式为

$$T\dot{S} = \boldsymbol{A} : \boldsymbol{\sigma}' + \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{N} + \boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{E} \tag{6.96}$$

我们把 $\boldsymbol{A}, \boldsymbol{N}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 定义为通量, 而 $\boldsymbol{\sigma}', \boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{J}$ 定义为力. 这种选择稍微有些不对称, 因为在时间反演操作下 $\boldsymbol{E}$ 是偶函数, 而 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 是奇函数, 不过实际上这样做比较方便.

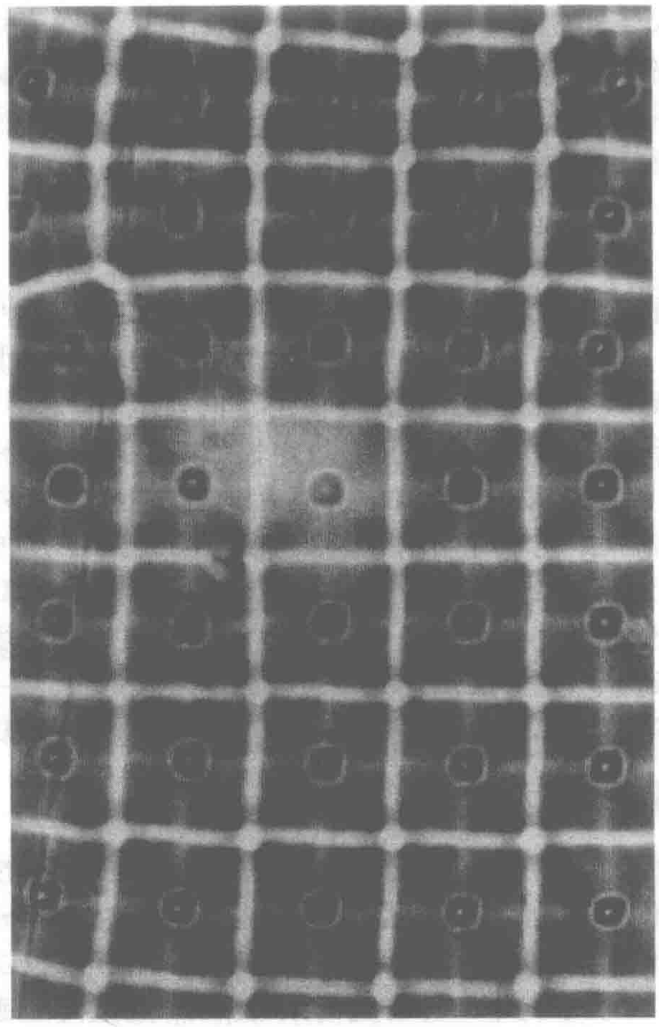


图 6.17 在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下平面胆甾相织构中所观察到的方格畸变 (承蒙 F. Rondelez 提供). 注意只有在大螺距材料中才能对这种畸变进行光学观察, 这里的电场 $\boldsymbol{E}$ 比阈值场强约大 10%. 当电场更大一些时, 将会观察到不同的图像.

通量和力之间的唯象方程式可以写成:

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \sigma^{\mathrm{H}}_{\alpha\beta} + \mu_1 n_\alpha (\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{n})_\beta + \mu_2 n_\beta (\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{n})_\alpha \tag{6.97}$$

$$\boldsymbol{h} = h^{\mathrm{H}} + \boldsymbol{v}\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{E} \tag{6.98}$$

$$\boldsymbol{J} = \sigma_\perp E + (\sigma_\parallel - \sigma_\perp)(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{n} + \boldsymbol{v}\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{N} - (\mu_1+\mu_2)\boldsymbol{n}\times(\boldsymbol{A}:\boldsymbol{n}) \tag{6.99}$$

在这些方程中 $\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{H}}$ 和 $\boldsymbol{h}^{\mathrm{H}}$ 都是从向列相动力学得到的标准贡献 † (它们是 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{N}$ 的线性函数, 具体形式由 (5.31) 和 (5.32) 式给出), $\sigma_\perp$ 和 $\sigma_\parallel$ 是通

† 上标 H 表示 "流体动力学".

常的电导率. 这里有三个新系数 μ_1、μ_2 和 ν. 注意出现在 (6.99) 式中的符号, 它们表示在时间反演操作下 $\boldsymbol{J}$ 是奇函数, 而 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{h}$ 是偶函数. 最后由力矩平衡条件得到

$$\begin{aligned} \Gamma_z &= \sigma'_{yx} - \sigma'_{xy} = (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{h})_z \\ \Gamma &= \boldsymbol{n} \times (\gamma_1 \boldsymbol{N} + \gamma_2 \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{n}) - \boldsymbol{v} \boldsymbol{E}_\perp \end{aligned} \tag{6.100}$$

式中 $\boldsymbol{E}_\perp$ 是 $\boldsymbol{E}$ 垂直于 $\boldsymbol{n}$ 的分量, ν 与 μ_1 和 μ_2 的关系满足恒等式

$$\nu = \mu_1 - \mu_2 \tag{6.101}$$

(6.100) 式表明在胆甾相中电场 $\boldsymbol{E}$ (它是一个极矢量) 可以产生力矩 (一个轴矢量), 只是因为胆甾相与它的镜像不同, 所以这才是可能的. Leslie [50a, b] 和 Prost [51] 讨论了交叉项的某些结果, 这里我们选取其中之一来介绍.

6.3.4.2 Lehmann 效应 [307]

当一滴胆甾相液滴受到一个平行 (或几乎平行) 于其螺旋轴的温度梯度的作用时, 局域分子轴就产生均匀旋转. 这个效应是 Lehmann 观察到的 [52], 以后又由 Oseen 进行了讨论 [53]. 从 Leslie 方程 (6.97)、(6.98)、(6.99) 式可以理解这个效应. 为简单起见, 考虑一个平面织构的胆甾相薄层 (螺旋轴平行于层的法线 z 轴) 受到一个平行于 z 的温度场 $E = -\nabla T/T$ 的作用. 容易证明在这种情形下没有流体的流动 ($\boldsymbol{A} \equiv 0$), 指向矢与液晶层平面内一个固定轴 (x 轴) 之间的夹角 $\varphi(z)$ 满足方程

$$\gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \nu E \tag{6.102}$$

边界条件与两个界面的性质有关:

1. 如果我们把样品制备成自由悬挂的薄膜 (这种情形或许与 Lehmann 液滴差不太多), 那么边界条件就是表面力矩为零, 由此可得到

$$\left.\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right|_{z=0} = \left.\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right|_{z=D} = q_0 \tag{6.103}$$

这里样品表面位于 $z = 0$ 和 $z = D$ 处. 于是 (6.102) 式的解就是

$$\varphi = q_0 z - \frac{\nu E}{\gamma_1} t + \text{常数} \tag{6.104}$$

分子以匀速 $\nu E/\gamma_1$ 旋转.

2. 如果样品的一个表面是锚定的 ($z=0$), 另一个表面是自由的 ($z=D$), 那么边界条件可表示为

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= 0 \\ \left.\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right|_D &= q_0 \end{aligned} \tag{6.105}$$

其解的形式与时间无关

$$\varphi = qz + \frac{1}{2}\frac{\nu E}{K_2}z^2$$

这里 q 与未受扰动时的 q_0 略为不同. 为了满足 (6.105) 式, 我们要求

[308]

$$q = q_0 - \frac{\nu E}{K_2}D$$

在这样一个实验中, 最容易测量的量是自由表面处的夹角

$$\varphi(D) = q_0 D - \frac{1}{2}\frac{\nu E}{K_2}D^2 \tag{6.106}$$

让我们根据量纲来估计一下 ν 的数量级, 若 $E=-\nabla T/T$, 则 ν 的量纲是每单位面积的能量. 进一步, 当 q_0 化为零时, ν 必须化为零, 并且 ν 必定是 q_0 的奇函数, 于是可以认为

$$\nu = xK_2q_0 \tag{6.107}$$

式中 x 是一个未知的常系数, 根据 (6.107) 式的估计, 于是得到

$$\frac{\varphi(D,E)-\varphi(D,O)}{q_0D} \sim x\frac{T(D)-T(0)}{T}$$

因此温度梯度引起的畸变可能相当大. 当然做这种实验应该用适当的混合物, 即螺距基本上与温度无关 ($\mathrm{d}q_0/\mathrm{d}T=0$).

6.4 胆甾相的织构与缺陷

迄今为止我们所讨论的理想螺旋排列都容易畸变成更复杂的织构. G. Friedel 在一篇评论文章中对主要的织构作了清楚易懂的阐述 [54]. 与织构相关的是各种奇异线, 这些奇异线的结构常常复杂得令人吃惊. 在这一节里, 我们只介绍最简单的织构和奇异线的类型.

6.4.1 织构

6.4.1.1 焦锥

当两块玻璃片之间的普通胆甾型流体从各向同性相冷却下来时, 通常得不到简单的平面织构 (螺旋轴垂直于玻璃片), 所发现的是另一种不同的分子排列, 在这种情形中, 平面畸变成曲面 (图 6.18).

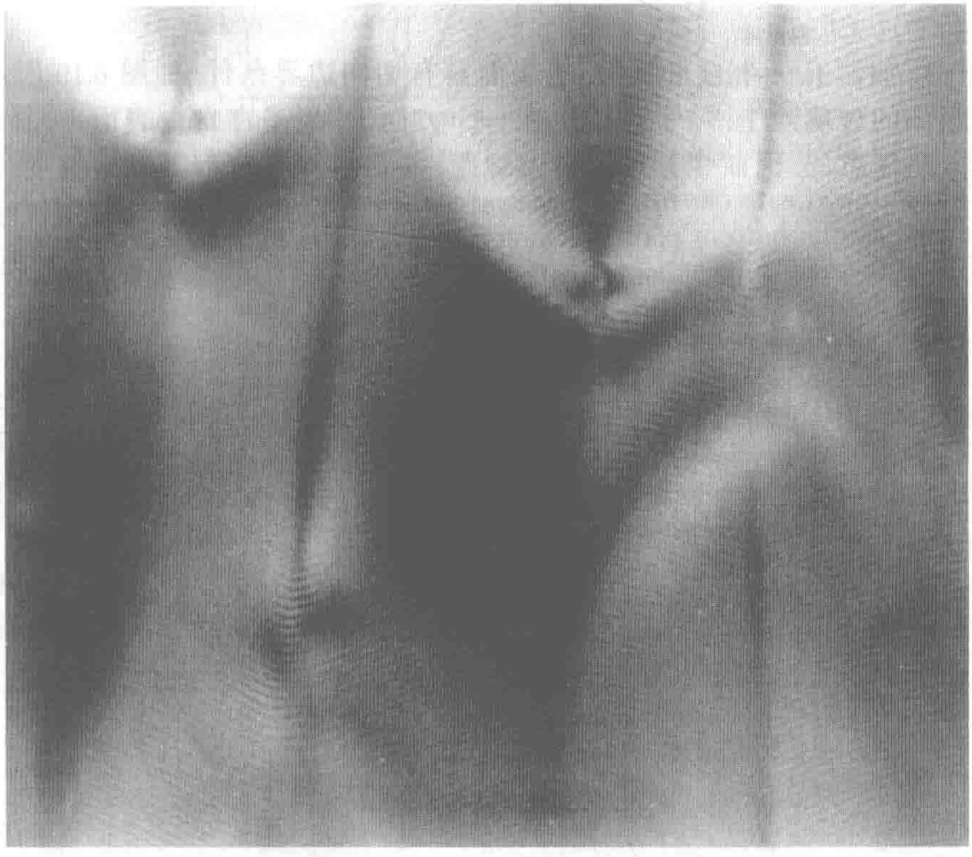


图 6.18 胆甾相中的焦锥 (承蒙 Y.Bouligand 提供). 将该图与图 9.1 作比较, 会发现与近晶 A 相的焦锥是类似的. 在图 9.5 中对焦锥的几何形状作了解释. 这里所示的理想排列情形是相当少见的, 通常观察到的是另一种畸变焦锥 [55].

在比较厚的样品中, 利用螺距为 5μm 左右的胆甾型–向列型混合物最容易得到这种织构. 它基本上与近晶 A 相的 "焦锥织构" 是相同的, 后者将在第 9 章中作更详细的描述. 胆甾相和近晶相都具有层状结构, 只要层的厚度不变, 这种层状结构就很容易发生形变. 当然胆甾相的层厚 (~ 1μm) 要比近晶相 (~ 20Å) 大得多, 但是几何结果是相似的. Bouligand 对这些织构进行了详细的讨论 [55], 他清楚地指明了胆甾相和近晶 A 相的相似和不同之处. 近晶 A 相和胆甾相在结构上的相似性使得早期文献 [309]

中常常发生混淆. G. Friedel 的一个巨大成就就是证实了胆甾相和近晶相的相似只限于某些宏观特征, 而在分子尺度上胆甾相却更像向列相.

为了消除焦锥, 通常稍微移动一块玻璃片就足够了 [54].

[310] **6.4.1.2 胆甾相劈**

为了研究螺旋结构, 将胆甾相不是置于两块平行板之间而是置于一个小角度劈内是很有意义的. 不过我们必须区分三种情形:

1. 液滴有一个自由表面, 该表面具有切向边界条件, 如图 6.19 所示. 在底部的玻璃片上, 分子被锚定在一个方向上, 但是在自由表面, 分子的取向是任意的, 因而螺旋形成自然螺距, 并且在所有点都不发生畸变. 用光学技术或者用微观沉淀物或者气泡的 "表面标记" 技术都能确定自由表面上分子的取向, 如第 4 章所解释的那样, 所以人们可以看到图 6.19 所示的 "拱形" 图案 †.

2. 两个有取向的固体表面之间的胆甾相劈 (图 20). Grandjean 在最早的观察中, 用一片云母片的解理面间隙制成了这种劈 [58]. 在最近的研究中 [6], 劈是用两块经过定向摩擦的玻璃片做成的. 这里重要的是要使得在情形 2 中所允许的螺旋圈数满足量子化条件, 于是螺旋的螺距作了调整, 这在图 6.20 中是显而易见的. 通过测量旋光率, 并且利且 de Vries 方程 (即 (6.36) 式), 人们可以测量出局部螺距. Cano 用这种技术 [6] 设法证明了图 6.20 的表示是正确的: 局部半螺距 $P/2$ 与局部厚度 d 的关系为

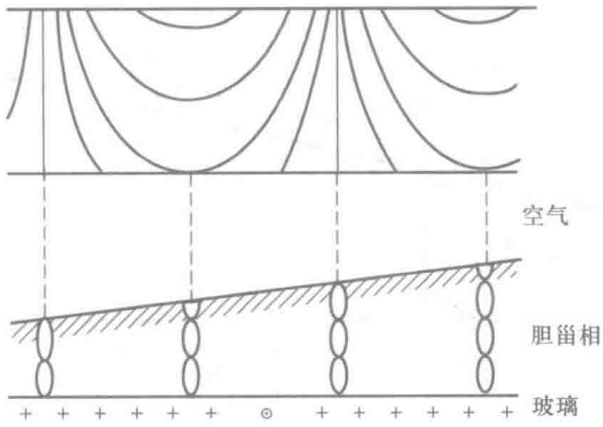
$$\frac{P}{2}=\frac{d}{n}$$

式中 n 是整数, 它是这样选择的, 即使 P 尽可能接近其未受扰动时的值. 一个有 n 个半圈的区域与另一个有 $n+1$ 个半圈的区域被一条尖锐的奇异线所隔开, 这种奇异线的本质在本节后面再讨论. 注意, 正如 J. Rault 首先所表明的那样 [59], 如果对具有一个自由表面的液滴施加一个水平方向的磁场, 就可能 "冻结" 这个表面上的分子取向 ‡, 并且从情形 1 变到情形 2: 在某一个阈值场强 H_2 时, 会出现一套奇异线.

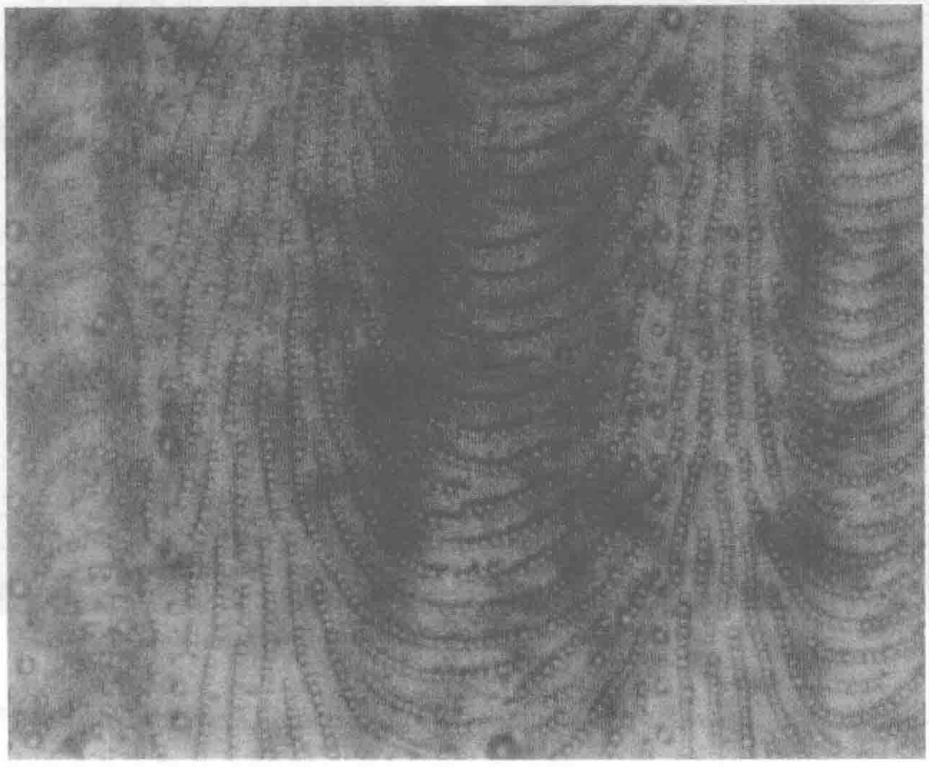
† 在某些螃蟹表皮斜切片的电子显微镜图像中也发现了相同的图案, 这里构造单元也排列成一个螺旋 [57].

‡ 表面处的排列方向并不沿着 $\boldsymbol{H}$, 而是与 $\boldsymbol{H}$ 成 45° 角, 根据对一个有限长螺旋线进行初步的磁能计算就可能明白这一点 [59].

[311]



(a)



(b)

图 6.19 (a) 具有切向边界条件胆甾相液滴的分子排列, 图下半部表示液滴的一小部分, 这里自由表面与水平面的夹角几乎保持不变; 图上半部表示从液滴上面向下看所见到自由表面处的分子排列, 分子在自由表面排列成拱形形状 (b) 用缀饰技术显示拱形图案 (见参考文献 56).

3. 如果我们使用有一定浓度梯度的 (比如说沿 x 轴) 胆甾相, 那么在两块平行的经过定向摩擦的玻璃片 (厚度 d 一定) 之间就会得到一种非

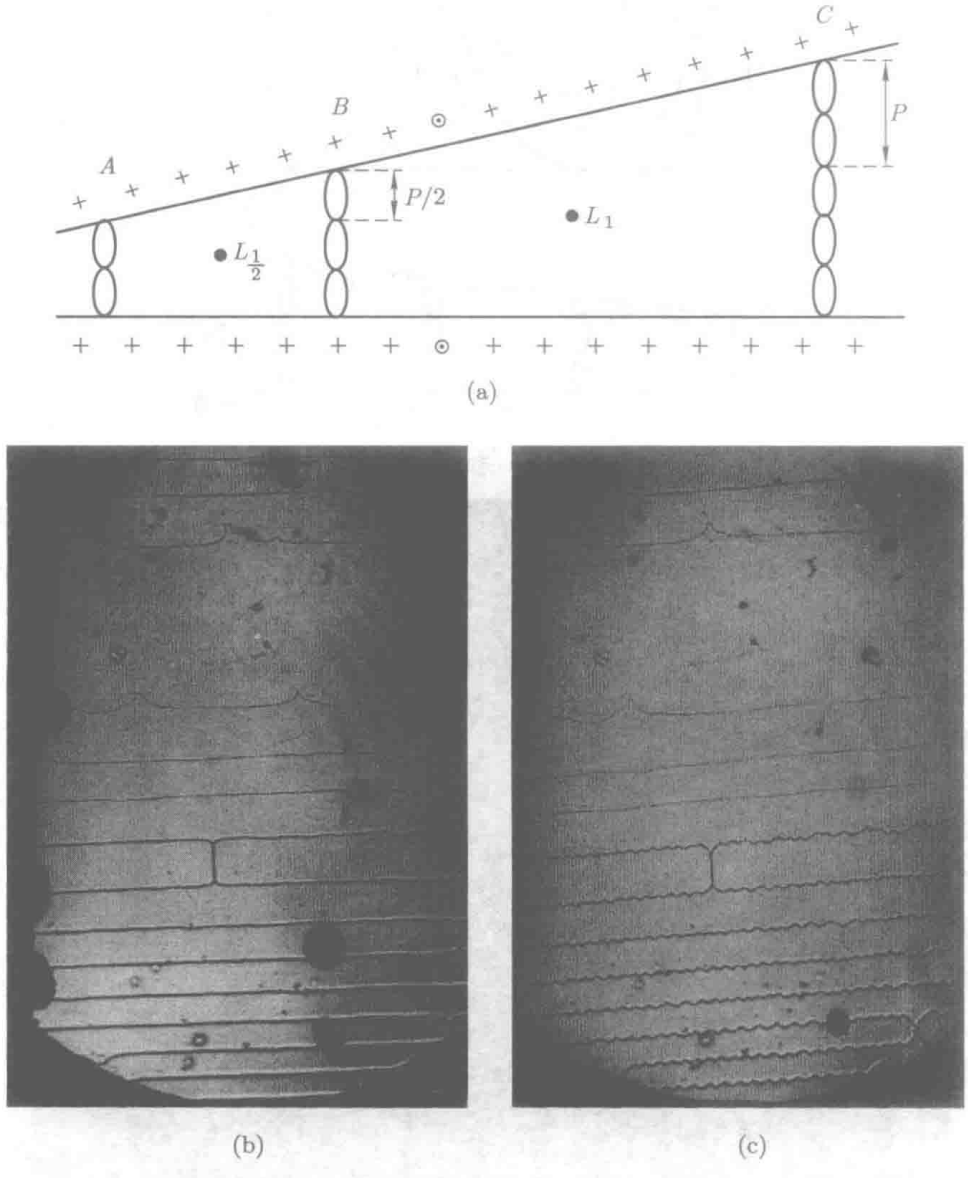


图 6.20 (a) Cano 劈. (强度为 1/2 的) 向错线 $L_{1/2}$ 将螺旋为两个半圈的 A 区域和螺旋为三个半圈的 B 区域分隔开, (强度为 1 的) 向错线 L_1 将 B 区域和 C 区域 (螺旋为五个半圈) 分隔开; (b) 一个圆柱形透镜和一块平板所形成的劈中的向错线 (承蒙 Orsay 小组提供). 图像显示无外场的情形, 细线是强度为 1/2 的向错线, 粗线是强度为 1 的向错线; (c) 垂直于向错线施加 $\boldsymbol{H} \sim 8000\text{G}$ 的磁场, $L_{1/2}$ 线不受影响, L_1 线形变成之字形.

常类似于情形 2 的状况: 于是未受扰动的螺距 P_0 是 x 的函数. 实际的螺距 P 是量子化的, 不过倾向于尽可能地接近 $P_0(x)$: 这样就会形成一系列的畴, 各个畴之间由同样尖锐的奇异线所隔开 [60].

6.4.1.3 "指纹" 织构 [312]

在略低于清亮点 T_c 来观察大螺距的胆甾相时, 常常会看到螺旋轴位于玻璃片平面内的织构, 即 "指纹" 织构. 这样我们就可以从侧面来观察螺旋, 所以这是一个很简单的测量螺距的方法. 不过也存在一些稍微复杂的情形:

1. 有时螺旋轴偏离了样品玻璃片的表面.

2. 在靠近样品上下玻璃片处, 螺旋轴必须畸变以调整自身来满足边界条件 (见参考文献 61). [313]

但是, 总的说来, 指纹织构对于观察某些缺陷还是极其有用的 (见图 6.27).

6.4.2 奇异线

正像在向列相中那样, 在胆甾相中我们也发现了某些奇异线, 在这些奇异线处指向矢是不连续的. 但是, 因为未受扰动的结构是一个螺旋, 所以在胆甾相中, 奇异线要远为复杂得多. 由于这个原因, 我们首先讨论这些奇异线的几何形状, 然后再来看一些实验.

6.4.2.1 Volterra 过程

很久以前 Volterra 就得出了在有序介质中产生奇异线的一般过程 [62], J. Friedel 和 M. Kléman 又把这种理论方法应用到胆甾相中 [63], 这里我们就来叙述他们的结果.

我们从理想的胆甾型螺旋出发, 进行下列操作:

1. 把胆甾相 "冻结" 成固体,

2. 沿一条曲线 L 所限制的某一曲面 S 将固体切开,

3. 将割缝的一岸 (比如说 S_1) 相对于另一岸 S_2 作某一平移 $\boldsymbol{b}$, 同时将 S_1 相对于 S_2 绕某一个轴 $\boldsymbol{v}$ 旋转角度 Ω.

我们要保证在进行了这些操作之后, 沿整个割缝位移后的 S_1 仍与 S_2 对齐, 这就要求平移 $\boldsymbol{b}$ 和旋转 $(\Omega, \boldsymbol{v})$ 属于未受扰动的螺旋所允许的对称操作 (下面我们列举这些可能性).

4. 用一些未受形变的胆甾相材料来填充由上述操作所产生的空隙 (或者, 如果两部分交叠, 则移去多余的部分)†,

5. 使物体 "解冻", 指向矢 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 可以调整自身以使 Frank 自由能为极小值. 同时, 若固态物体有局部的膨胀和压缩, 也可以用分子本身的位移来弛豫.

既然两岸 S_1 和 S_2 是 "对齐" 的, 指向矢场 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 在 S 处就是连续的, 但是 (通常) 在 L 上是不连续的, 因此这个过程产生了一条奇异线 (我们称之为向错线).

[314] 对于胆甾相这种特殊情形, 什么是所允许的操作 $(\boldsymbol{b}, \Omega, \boldsymbol{\nu})$ 呢? 这里列举了几种可能性:

1. 垂直于螺旋轴的平移 $\boldsymbol{b}$ 对指向矢不产生效应. 在冻结的系统里它可能产生一些局部的密度变化, 但是当解冻时, 由于黏滞流动, 这些压缩会完全弛豫, 不会产生什么效应. 因此, 这种平移可以不去考虑.

2. 沿螺旋轴的平移 b, 这里要满足 "对齐" 的条件, 必须有

$$b = mP \quad (m = \text{整数或半整数})$$

3. 绕平行于螺旋轴的一个轴 $\boldsymbol{\nu}$ 旋转 $\Omega = 2m\pi$, 然而, 因为胆甾相具有螺旋对称性, 所以很容易看出这种操作与操作 2 没有什么不同.

4. 绕垂直于螺旋轴的一个轴 $\boldsymbol{\nu}$ 旋转 $\Omega = 2m\pi$, 当 (且仅当) $\boldsymbol{\nu}$ 平行或垂直于局部指向矢, 才是一个允许的对称操作.

当然, 我们也可以利用 1—4 可能性的任意组合.

将这些所允许的对称操作和向列相所允许的对称操作进行比较, 可能对问题的理解会有帮助. 在向列相中, 所有的平移 $\boldsymbol{b}$ 都是允许的, 但是不起什么作用. 唯一有用的操作是绕垂直于未受扰动的指向矢的轴 ν 旋转 $\Omega = 2m\pi$. 既然分别绕两个平行轴 ($\boldsymbol{\nu}$ 和 $\boldsymbol{\nu}'$) 的两个旋转 (Ω) 之间的差别只相当于一个平移, 所以旋转轴 $\boldsymbol{\nu}$ 的位置在哪里是无关紧要的. 这种观察就是第 4 章中所描写的简化的 Volterra 过程, 此时每一个分子绕自己的重心旋转. 然而对于胆甾相来说, 我们必须保留完整的过程.

† 未受形变的材料必须和初始螺旋有同样的定位和取向, 这样它才能与 S_1 和 S_2 对齐.

6.4.2.2 简单向错

现在在我们从 Volterra 过程结合上面列举的第 4 种操作出发来看几个例子, 考虑 $\Omega = \pi$ 就够了. 首先讨论旋转轴 $\boldsymbol{\nu}$ 与未受扰动螺旋中的分子相垂直的情形. 这个过程如图 6.21 所示, 所形成的向错线叫做 τ^- 线, (-) 号表示在两岸 S_1 和 S_2 分开后, 需要用一些未受形变的材料将空隙填满. 图 6.22 所示的是一条 λ^- 线 (旋转轴 $\boldsymbol{\nu}$ 平行于局部指向矢).

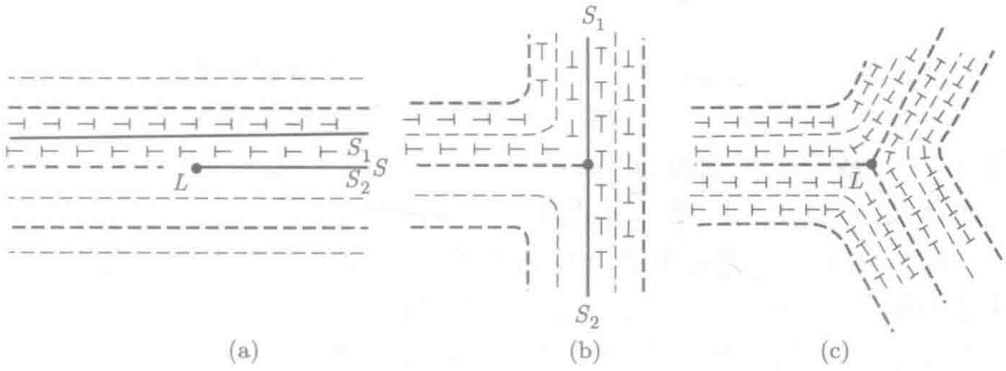


图 6.21 Volterra 过程. 例: 在胆甾相中产生一条 τ^- 线. (a) 沿半平面 S 将材料切开; (b) 割缝两岸 S_1, S_2 绕轴 L 相对旋转角度 π (S_1 旋转 $+\pi/2$, S_2 旋转 $-\pi/2$), 然后用未受形变的胆甾相材料填满右边留下的空间, 并与 S_1 和 S_2 上的指向矢场 "对齐"; (c) 将结构弛豫, 结果就得到奇异线 L. 点代表垂直纸面的分子, 破折线代表平行于纸面的分子, 钉子代表与纸平面斜交的分子.

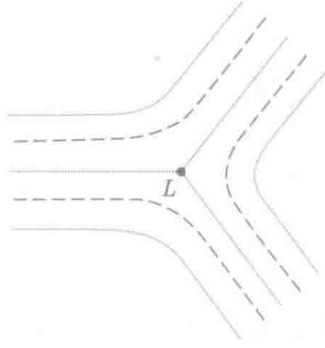


图 6.22 λ 线的结构. 注意指向矢场 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 在向错线所在处是连续的, λ 线没有芯.

如果我们将两岸反向位移, 结果需要移去多余的材料而不是填充材料, 那么就得到另外两种线, 分别叫做 λ^+ 线和 τ^+ 线 (图 6.23). 实际上, λ 线和 τ 线有一个重要区别. 在 λ 线中, 指向矢是连续的, 没有芯奇点 †. 另一方面, τ 线却有一条芯, 所以线能量较高.

† 这种情形使人联想起向列相中整数强度向错的 "向第三个方向逸散"(第 4 章).

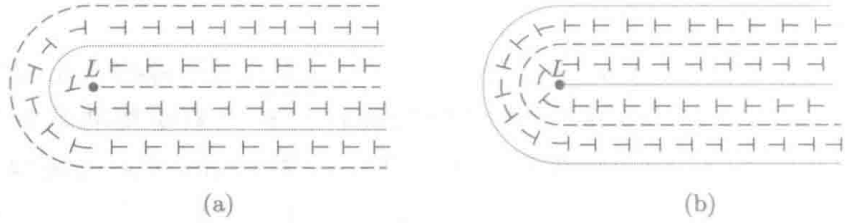


图 6.23 (a) τ^+ 线. (b) λ^+ 线 (无芯).

[315] 认识到一条孤立的 λ (或 τ) 线不容易形变是很重要的, 根据 Volterra 过程可以弄明白这一点. 如果我们要得到低能量的向错线, 那么两岸 S_1 和 S_2 在 L 线附近的相对位移必须很小, 要做到这点, 必须使旋转轴 $\boldsymbol{v}$ 与 L 重合, 这就意味着 L 是一条直线.

现在让我们讨论由操作 2 或与其等价的操作 3 所产生的向错线, 这些线叫做 χ 线. 每一条 χ 线都有一个强度值 (m). 可以从两种不同的角度来看 χ 线: 在层系统中它是一条位错线 (由操作 2 得到); 或者在扭曲向列相中是一条向错线 (由操作 3 得到).

这种 χ 线如图 6.24 所示, 注意 χ 线比 λ 线或 τ 线更柔软. 如果我们
[316] 用平行于螺旋轴的旋转轴 $\boldsymbol{v}$ 来产生 χ 线 (操作 3), 那么 S_1 和 S_2 之间的相对位移就垂直于该轴, 同时可以被黏滞性所弛豫, 这些位移并不增加线能量, 因此 χ 线并不一定要和它的旋转轴 $\boldsymbol{v}$ 重合, 它可以指向任何方向.

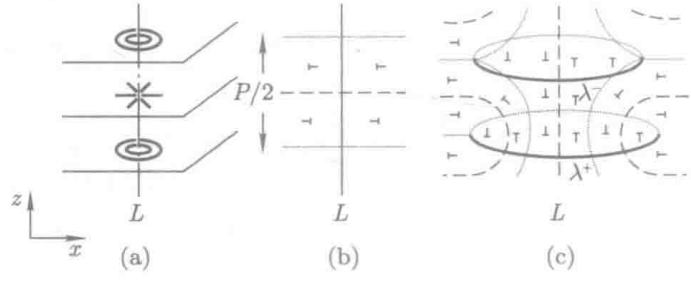


图 6.24 垂直于胆甾型平面, 强度为 +1 的 χ 线结构. (a) 芯处有强烈不连续性的 Navie 模型; (b) 同一个模型在径向平面 (x, y) 内的分子排列; (c) 分解模型: 向错线的芯处没有奇点, 它的周围是 λ 环的周期系统, 这里用透射法表示 (见参考文献 64).

6.4.2.3 χ 线的分解

在第 4 章中我们看到在向列型液体中, 整数强度的向错线一般是不稳定的. 在胆甾相中, 也发现 χ 线有稍微类似的效应. 例如, 考虑一个强度 $m/2$ 的 χ 线, 它垂直于螺旋轴 (z) 并且平行于 y 轴 (图 6.24). 初看起来,

类似于 (4.1) 式, 我们可能预料分子绕该线排列的形状为 [65]

$$
\begin{aligned}
n_x &= \cos(q_0 z + m\psi + \alpha_0) \\
n_y &= \sin(q_0 z + m\psi + \alpha_0) \\
n_z &= 0
\end{aligned}
\tag{6.108}
$$

式中 $\tan\psi = z/x$, α_0 是一个常数. 这对应于在 χ 线上 $(x \to 0, z \to 0)$ 指向矢场 $\boldsymbol{n}(\boldsymbol{r})$ 有一个强列的奇点, 这个奇点只当 $m = \pm\dfrac{1}{2}$ 时可能才有意义 †. 但是当 $m = \pm 1$ 时, χ 线往往会分解成一对线 [317]

$$\chi(1) \to \lambda^+ + \lambda^-$$

如图 6.25 所示. 由于 λ 线没有芯奇点, 所以这种分解是有利的. 这个对 $(\lambda^+\lambda^-)$ 叫做 P 对, 在对的一边 $(x \to +\infty)$ 的材料比对的另一边 $(x \to -\infty)$ 的材料多了两个胆甾型层 (或者一个整螺距 P).

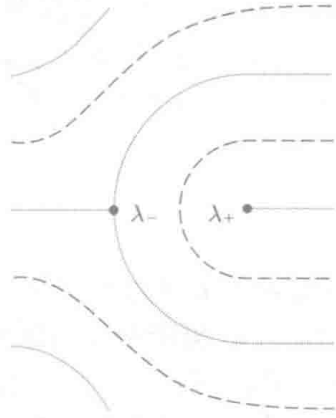


图 6.25 强度为 1 的向错线 (垂直于螺旋轴) 分解为一个 $\lambda^-\lambda^+$ 对, 这个对相应于图 6.20(b) 中的粗线.

这种重要的分解过程是 Friedel 和 Kleman 提出的 [63], 在与胆甾相平面斜交的 χ 线中或许会出现类似的 (尽管是更复杂的) 分解 [64].

我们可能要问半整数强度的 χ 线是否也会发生分解. 确实, 这是可能的. 考虑过程

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) \to \lambda^+ + \tau^-$$

如图 6.26 所示, 或者类似地 $\chi\left(\dfrac{1}{2}\right) \to \lambda^- + \tau^+$. 然而现在在最后的状态中却出现了一条具有一定芯能的 τ 线. 对于半整数强度线来说, 正如在第 4

† 然而必须指出, 尽管对于扭曲向列相 (6.108) 式是正确的, 但是对于胆甾相它却并不严格.

章所解释的, 不可能消除芯奇点, 因此分解成 $\lambda\tau$ 对不一定能真正降低能量 ($\lambda\tau$ 对常叫 $P/2$ 对).

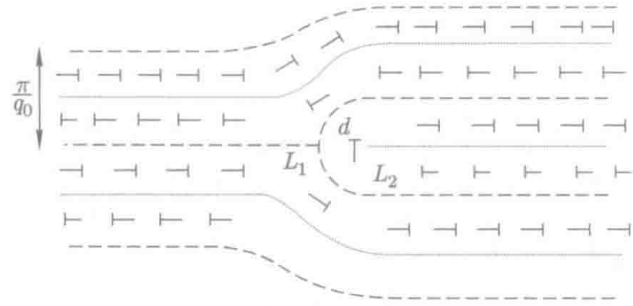


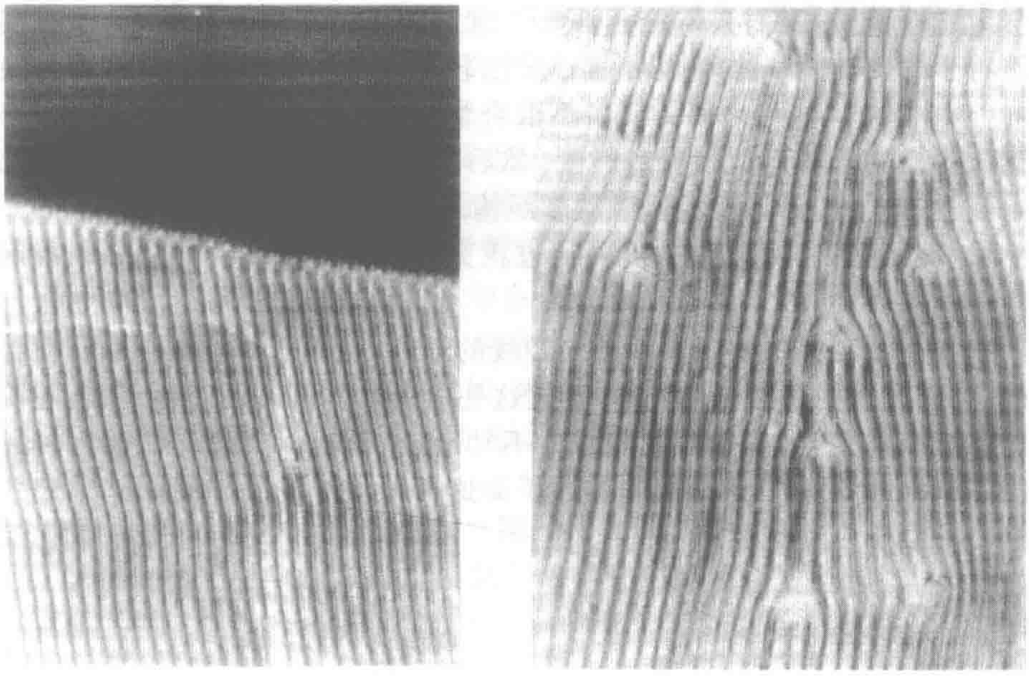
图 6.26 强度为 1/2 的向错线分解成一个 $\lambda^+\tau^-$ 对, 这个对可能是图 6.20(b) 中细线的结构.

[318] **6.4.2.4 线缺陷的观察**

在指纹织构中能得到 λ 线和 $\lambda^+\lambda^-$ 对存在的最直接例证 (图 6.27). 但是对于定量研究来说, 在平面织构中观察缺陷会更加准确. 为了产生垂直于螺旋轴的向错线, 有两个方法特别有用: 一个是静态方法, 另一个是动态方法.

1. Cano 劈 (图 6.20)

在薄的劈中, 总发现 Cano 所研究的不连续性 [6] 将 n 个半圈和 $(n+1)$ 个半圈的不同畴分隔开. Cano 最初用奇异面来解释这些不连续性, 但是很快就清楚了, 不连续性必定是 (强度为 1/2 的) 向错线. 在较厚的劈中, Orsay 小组后来系统地观察到强度为 1 的向错线 (将 n 个半圈和 $n+2$ 个半圈分隔开)[66]. 当时, 这种 "双线" 反常稳定性的原因还是个谜. Friedel 和 Kleman 用没有任何芯奇点的 $(\lambda^+\lambda^-)$ 对的模型解决了这个佯谬. 如果垂直于向错线和螺旋轴加上一个磁场 $\boldsymbol{H}$, 一旦 $H > H_z$ 时, 双线就会形成之字形组态 (图 6.20c), 这里 H_z 是数量级为 $H_c/2$ (H_c 是展开螺旋结构的临界场强) 的某一个阈值场强. 另一方面, 单线对磁场不敏感. Kleman 和 Friedel 解释了这种行为上的差别 [63], 实验是在 $\chi_\alpha > 0$ 的向列型–胆甾型混合物中进行的, 因此, 正如本章前面所看到的, 螺旋轴倾向垂直于磁场, λ^+ 和 λ^- 之间的区域 (图 6.25) 有一个沿 x 方向的螺旋轴, 所以处于高能形态. 在之字形组态中磁能会降低. Kleman 证明了可以定性地得到 $H_z \sim H_c/m$, 其中 $m/2$ 是向错线的强度, 所以, 对于强度为 1 的向错线其阈值场强为 $H_z \sim H_c/2$.



(a) (b)

图 6.27 (a) 胆甾相–各向同性相界面附近的指纹织构. (b) 指纹织构中的缺陷. 注意图中所有的缺陷都只与 λ 线有关 (没有芯能量). (承蒙 P. Cladis 和 J. Rault 提供.)

[319]

根据这些观察人们并不能确定强度为 1/2 向错线的结构: 例如, 用纯 χ 模型就比用 $\lambda\tau$ 模型能更好地解释为什么磁场对这些向错线不产生效应 (此处 $H_z \sim H_c$, 因此 H_z 检测不出来). 根据某些定性的光学特征 [66], 可以认为两种类型的 (分解的和未分解的) 1/2 强度向错线都可能存在, 这与样品的厚度有关, 讲清楚这一点是困难的, 不过可以考虑采用下面的技术: 在 Cano 劈中聚合胆甾相 (例如用胆甾醇丙烯酸酯来聚合 [67]), 然后用电子显微镜来研究所得到的冻结织构. [320]

2. 机械扭曲

这种产生向错线的方法类似于 Meyer 在向列相中所用过的技术 (第 4 章). 在两片经过定向摩擦的玻璃片之间形成胆甾型平面织构 (半圈数为 N_0), 然后旋转一块玻璃片, 或者改变两块玻璃片之间的间隔, 或者这两种过程同时进行, 结果就使扭曲突然产生变化. 当达到满足这些新条件的平衡状态时, 最适宜的圈数 N_f 通常与 N_0 不同, $N_0 \to N_f$ 的转变是靠向错环的移动来实现的. 只要适当地小心操作就能形成强度为 1/2 或 1 的向错线 [64], 并且能测量出其线张力或流动性.

迄今为止, 我们只讨论了垂直于螺旋轴的向错线的形成. 为了观察平行于螺旋轴的 χ 线, 利用下面的方法较为方便 [64]: 在玻璃片和自由表面 (切向边界条件) 之间的胆甾型混合物, 通过惰性溶剂的缓慢蒸发, 得到从各向同性相向胆甾相的转变, 然后就形成了平面织构, 其中存在几条竖直的 χ 线, 其形态类似于纹影织构, 每一条 χ 线都有一个 "核" 的光学形貌, 正如在向列相中那样. 通过正交 Nicol 棱镜的观察, 便可以决定向错线的强度 $m/2$.

在光学观察中发现大多数向错线的强度为整数, 并且有一个相当粗的芯, 或许它们已经分解成对, 不过这些对的几何形态很复杂, 而且还没有完全搞清楚. 半整数强度向错线不常出现, 而且似乎只有一个比较细的芯. Rault 在其博士论文中描述了对这两种向错线所作的详细观察并给出了似乎合理的模型.

6.5 蓝相

6.5.1 实验观察

如果我们像 Reinitzer 在 1888 年那样, 在偏光显微镜下观察由手性分子组成的液晶化合物, 我们多半会看见一种紫色和蓝色现象出现, 然后很快消失, 只剩下云状的物质, 不过仍然是液态的 [68, 69]. 这种云状物质很早就知道是胆甾相, 不过只是在最近这种彩色现象才被适当地认定是物质一种平衡态的表现形式. 容积量热 [70] 和扫描量热 [71] 以及精确高分辨的焓测量 [72] 已经证实了三种相的存在 (在无外场时), 由于历史的原因, 它们被称为蓝相. 它们之间以及它们与各向同性和胆甾相之间的相变都是一级相变. 在有些情况下, 形容词 "蓝" 其实不是蓝色, 而是明亮的黄色或是红色. 颜色可以追溯到特殊波长的选择性 Bragg 反射, 这表明结构是周期性的.

[321]

在反射时, 人们在特殊的 Bragg 条件下观察到液晶层散射一种确定的颜色. 散射波是圆偏振光. 在正交偏光透射下 (或差不多时, 既然在 100 μm 厚的样品中残留的旋光率基本上忽略不计了), 在没有 Bragg 反射时, 视场是黑暗的; 如果有一个给定波长和一个给定的圆偏振光的平面 Bragg 反射, 那么相反方向的圆偏振光透射并且穿过线性检偏片, 结果观察到同样的颜色. 与反射的差别仅仅在于穿过一层典型的液晶层, 几片试板可能满足不同的 Bragg 条件并且导致颜色的叠加.

Bragg 反射的序列 [73, 74], 光学各向同性, 以及从各向同性熔体以适当的生长方式长出来的美丽的晶体面 [75, 76] 都表明, 这些相都具有立方

对称性. 结构的周期接近于胆甾相, 明显位于光波长范围, 因此在一个单胞内有 10^7—10^8 个分子. 进一步, X 射线研究表明局部序是液态的! 然而一个局部是液体的又怎么在宏观上是一个晶体呢? 事实上, 如果我们理解胆甾相是一维晶体 (例如, 见第 6.2.2 节的问题) 的话, 那么这也就不难理解了. 这样, 蓝相就成了胆甾相的三维对应相. 它们的晶体本质可以进一步由我们可以测量切变弹性常数 [76, 77] 这样的事实来确定. 蓝相是否被迫流动取决于边界条件, 正如在通常的晶体中那样, 并且与它们局部的流动特性无关. 数量级和通常晶体有很大的不同, 但是维数分析解释了大部分所观察到的事实. 例如, 通常的重力足够大超过屈服应力, 并且, 在通常情况下, 蓝相被观察到流动. 在那种情况下它们非常类似于由多球组成的胶体晶体. 它们的 Bragg 反射特征和多球不同, 多球的反射波长是圆偏振光, 和胆甾相的情况一样.

所有这些观察表明, 对蓝相相关的描述应该包括对胆甾相 (甚至向列相) 相同的局部描述, 即, 根据第 2 章所引入的序参数 $Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})$ 既然存在 [322]
三维长程序, 那么 $Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})$ 可以展开为 Fourier 级数:

$$Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{q}} Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r} + \phi_{\boldsymbol{q}}) + \text{常数项} \tag{6.109}$$

其中求和是对所有可能与结构的三维空间群相一致的波矢.

和通常晶体最明显的差异是质量 (或电子的) 密度被无迹的向列相序参数所取代, 然而这并不意味着在蓝相中不存在密度调制. 事实上, 对有限波矢来说, 密度调制总是可以和角序参数二次变分耦合. 更精确地说, 我们总可以写成

$$\widetilde{\rho}(\boldsymbol{q}) = \lambda_{\widetilde{\boldsymbol{q}}} q_\alpha q_\beta Q_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) \tag{6.110}$$

因此在蓝相中也有一个三维周期性密度调制. 不过, 很清楚这只是一个次要现象. 从我们对各向同性–向列相的相变知识可以估计有几个百分点的相关调制.

一个在 (T, q_0) 平面上包含各向同性相、胆甾相和三个蓝相的相图如图 6.28 所示. (例如, q_0 是远离任何相变的胆甾相的波矢) 当 q_0 较小时, 我们观察到一个直接的各向同性相–胆甾相的相变. 但是随着 q_0 的增加, 开始出现稳定的畴, 通常有几十度宽的温度范围 (极端情形下, 只有几度), 这形成了三个不同的蓝相 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ (BP Ⅰ、BP Ⅱ、BP Ⅲ). 所有的相界都定 [323]
义了一级相变 [72]. 仔细比较用 $Q_{\alpha\beta}$ 构建的手性结构的 Bragg 选择规则的实验数据以及对单晶面的观察, 我们就会发现:

- BP Ⅰ 是体心立方.

• BP Ⅱ 是简立方.

• BP Ⅲ 是 "非晶态", 但是有短程手性序 (几个螺距长度).

(详尽的描述和书籍请见参考文献 [74]、[79] 和 [80].)

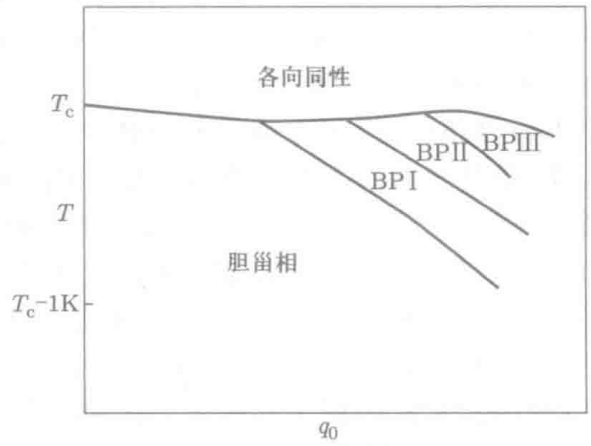


图 6.28 在温度手性平面上典型的相图, 所有的线都对应一级相变.

6.5.2 双扭曲理论

我们在第 6.5.1 节中很快总结的实验观察强烈地表明, 蓝相是胆甾相的三维对应相. 既然它们出现在各向同性相和胆甾相之间, 那么设法理解它们存在的一个自然的过程就是使用在第 2 章 [81, 82] 所描述的 Landau 理论的手性版, 这个方法最主要的特征将在下一节描述. 然而, 如果我们注意到, 胆甾相通常在垂直指向矢的所有方向同时展开它们的螺旋结构, 而不是只是选择一个方向展开的话 [83] (图 6.29), 那么对于它们的稳定性, 我们就能有一个较简单的定性理解. 这个倾向的精确原因不像通常想象的那样清楚, 特别是, 和手性无关: 一个简单的胆甾螺旋能够储存和扭曲能一样多的双扭曲能, 但是要耗去附加的鞍形展曲能 (如果 K_{24} 是正的), 因此是优先的.

为了理解能量差异的原因, 在做任何分部积分之前, 我们来看看一个局部单轴媒质的基本形变 (即, 张量不变性). 在这个问题中相关的两种形变是:

[324] • 膺标量对称性, 即扭曲

$$\left(\frac{\partial n_x}{\partial y}-\frac{\partial n_y}{\partial x}\right)$$

这里 $\boldsymbol{n}$ 沿着 z 轴.

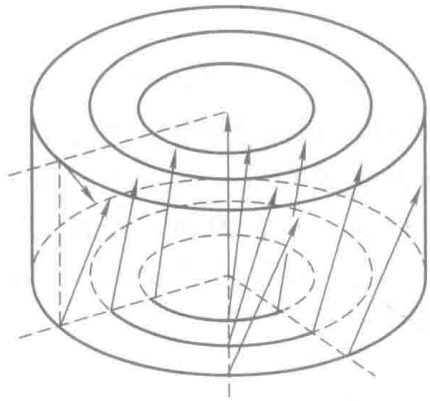


图 6.29　双扭曲的图示

• 四次对称性, 即鞍型展曲, 表示成无迹矩阵 ($\boldsymbol{n}$ 再次沿着 z 轴)

$$\begin{bmatrix} \dfrac{\partial n_x}{\partial x} - \dfrac{\partial n_y}{\partial y}, & \dfrac{\partial n_x}{\partial y} + \dfrac{\partial n_y}{\partial x} \\ \dfrac{\partial n_x}{\partial y} + \dfrac{\partial n_y}{\partial x}, & \dfrac{\partial n_y}{\partial y} - \dfrac{\partial n_x}{\partial x} \end{bmatrix}$$

相应的能量为

$$\frac{1}{2}K_2\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} - q_0\right)^2 + \frac{1}{2}K_{24}\left\{\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} - \frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} + \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2\right\} \tag{6.111}$$

现在我们在 z 轴的邻近比较一下能量 w_1 和 w_2

$$\text{简单扭曲} \qquad n_x = -qy, \quad n_y = 0, \quad n_z \simeq 1 \tag{6.112}$$

$$\text{双扭曲} \qquad n_x = -q'y, \quad n_y = +q'x, \quad n_z \simeq 1 \tag{6.113}$$

$$w_1 = \frac{1}{2}K_2(q - q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{24}q^2 \tag{6.114}$$

$$w_2 = \frac{1}{2}K_2(2q' - q_0)^2 \tag{6.115}$$

注意, 适当选择 q 和 q', 在两种情况下能量都可置为零. 然而, 简单扭曲包含一个鞍形展曲, w_1 的极小值不可能为零. 事实上 w_1 可重写为

$$w_1 = \frac{(K_2 + K_{24})}{2}(q - q_0')^2 + \frac{1}{2}(K_2K_{24}/(K_2 + K_{24}))q_0^2 \tag{6.116}$$

其中

$$q_0' = q_0\frac{K_2}{K_2 + K_{24}}$$

和

$$w_{2\min} - w_{1\min} = -\frac{1}{2}(K_2K_{24}/(K_2+K_{24}))q_0^2 \tag{6.117}$$

当 $K_{24}<0$, 单扭曲比双扭曲更稳定. 当 $K_{24}>0$, 则就反过来. 接近各向同性相时, Landau 理论表明 $K_{24}\simeq K_2>0$; 因此双扭曲更稳定. 注意在以前的章节中, 我们把 K_2+K_{24} 的和称为 K_2, 所以当 $K_2=K_{24}$ 时, 对于单扭曲和双扭曲来说, 最优波长是相同的, 即为 $q_0/2$.

这个解可以推广到所有空间吗?

观察图 6.29 就知道不行. 由以下方式可以得到一个更加技巧的证明 [80]. (6.113) 式可以重写成张量形式 (使用了对重复指数的求和惯例)

[325]

$$\frac{\partial n_j}{\partial x_i} = \frac{q_0}{2}\varepsilon_{ijk}n_k \tag{6.118}$$

(其中 ε_{ijk} 是完全反对称张量, 并有 $\varepsilon_{xyz}=1$, 波矢已经直接设置为最优值) 如果 (6.118) 式在畴内是成立的, 那么我们就可以对 x_l 求导数

$$\frac{\partial^2 n_j}{\partial x_l \partial x_i} = \frac{q_0}{2}\varepsilon_{ijk}\frac{\partial}{\partial x_l}n_k$$

或者利用 (6.118) 求 $\partial n_k/\partial x_l$, 并且利用恒等式 $\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{lkm}=\delta_{im}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jm}$, 得到

$$\frac{\partial^2 n_j}{\partial x_l \partial x_i} = \frac{q_0^2}{4}(n_i\delta_{jl}-n_j\delta_{il})$$

既然左边是对称的, 而右边不是, 很显然上式是不一致的. 这就证明了在一个连续畴中 (6.118) 式是不成立的 †. 事实上它只能在一条线上成立.

因此我们必然要考虑这种双扭曲线的排列. 为了方便讨论起见, 我们考虑图 6.30(a) 的排列. 双扭曲柱轴相互平行, 并且柱的剖面形成一个正方形晶格. 柱的半径是这样, 以使得在柱的接触点处的指向矢图案中不存在不连续性. 柱之间的空间确定了一个我们知道的 $s=-1$ 的向错线, 而指向矢场在沿着柱的方向能够逃逸, 所以柱之间的空间不要求有奇异性. 咋一看这像是一个节省能量的解, 既然它包含了双扭曲线一个有限的密度. 但实际上并非如此. 为了理解这一点, 我们回到鞍形展曲能的协方差公式 (记得第 3.1.2 节)

$$\frac{K_{24}}{2}\{(\operatorname{div}\boldsymbol{n})^2+2\operatorname{div}((\boldsymbol{n}\cdot\nabla)\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}\operatorname{div}\boldsymbol{n})+(\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n})^2\} \tag{6.119}$$

双扭曲 (6.113) 式和 (6.118) 式并不耗去鞍形展曲能, 这是因为:

† (6.118) 在曲面空间中, 更精确地说, 是在一个四维球的三维空间中可以准确满足 [84]. 例如它允许在蓝相中对缺陷的自然描述 [85].

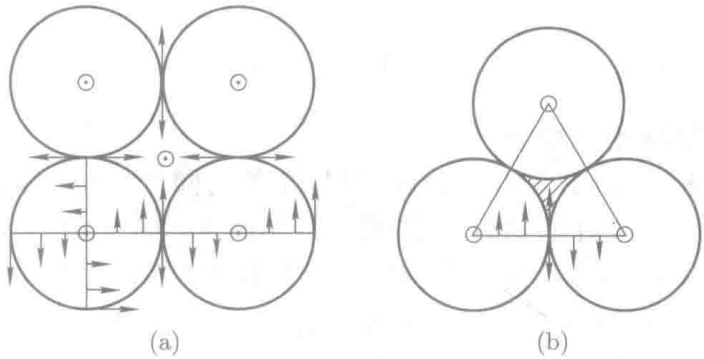


图 6.30　(a) 双扭曲柱的正方排列. 柱垂直于图面并且伸展到无限远. 注意 $s=-1$ 向错线以及它向第三个方向逃逸; (b) 双扭曲柱的三角排列. 阴影部分被认为是各向同性相.

- 没有展曲,
- 第二项和第三项完全抵消.

然而这只在双扭曲线上局域成立. 在图 6.30(a) 所示的结构中, 第二项没有贡献, 因为它能够并到一个外表面上去, 而对于一个无限系统, 其影响就为零. 这样, 即使双扭曲线局域节省了能量(与胆甾相相比), 而整个结构却不会, 因为在空间其他地方也会损失同样多的能量. 现在让我们考虑图 6.30(b) 的结构, 其中阴影部分是各向同性相. 按照 (在圆柱坐标中) [83], 双扭曲组态的推广为 [326]

$$\boldsymbol{n}=\widehat{\boldsymbol{z}}\cos\frac{q_0}{2}\rho+\widehat{\boldsymbol{v}}\sin\frac{q_0}{2}\rho \tag{6.120}$$

总的弹性能包含扭曲、鞍形展曲和弯曲能量. 用单一常数近似, 我们很容易计算出每单胞 (三角形) 中能量的数值 ($K_2+K_{24}=2K_{24}=K_3=K$; 胆甾相能量作为参考, 双扭曲柱半径为 $R=\pi/q_0$). 这样,

$$W=\frac{\pi K}{2}\int_0^{\pi/q_0}\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho}\sin^2\frac{q_0p}{2}-\frac{\pi}{2}K\simeq-1.4\pi K \tag{6.121}$$

第一项包含弯曲和扭曲能, 第二项只包含鞍形展曲能. 能量可以直接计算或者注意到各向同性区域等价于一个强度为 $-1/2$ 的向错线. 实际上, 既然存在一个各向同性畴, 我们就应该加上它和胆甾相之间的自由能差和界面张量. 就在胆甾相–各向同性相变处, 我们只需考虑界面张力, 使得

$$W=-(1.4)\pi K+\pi R\sigma \tag{6.122}$$

[327] 只要

$$\frac{\pi}{q_0} = R < 1.4K/\sigma$$

这个结构比胆甾相更稳定.

一般说来, 我们不知道 σ 的值, 但是在各向同性–向列相界面上测量的值提供了一个合理的估计 [86]. 取 $\sigma \simeq 10^{-2}\text{erg cm}^{-2}, K \simeq 3 \times 10^{-7}\text{dyn}$, 我们就得到 $R < 0.4\ \mu\text{m}$, 这与实验值符合的相当好. 从这个简单的例子我们可以看到, 蓝相只有在自然螺距足够小的情况下才能存在.

我们能估计蓝相稳定存在的温度范围吗? 只有引入各向同性相和胆甾相之间的自由能差以及 K 和 σ 与温度之间的关系, (6.122) 式才能完整并表示成

$$W = -1.4\pi K + \pi R\sigma + \left(\sqrt{3 - \frac{\pi}{2}}\right) fR^2 \tag{6.123}$$

既然胆甾相–各向同性相的相变是一级相变, 我们假定 [当 $(T_c - T) \ll T_c$]

$$f \simeq a(T_c - T), \quad K = K_c + K'(T_c - T), \quad \sigma = \sigma_c + \sigma'(T_c - T)$$

利用合理的数值 $a \simeq 8 \times 10^4\text{erg K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ [83], $\sigma \simeq 2 \times 10^{-2}\text{erg K}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 以及 $K' \simeq 10^{-8}\text{dyn K}^{-1}$ 我们得到

$$W \simeq -6 \times 10^{-7} + (T_c - T)3 \times 10^{-6}\text{erg}$$

从这个结果得到, 蓝相有 2K 的温度范围. 这个值很小, 但数量级是正确的. 注意, 如果 K' 大得多, 我们就能相当大的增加稳定畴, 进而得出线性近似的有效范围. 尽管这个结构在实验上还没有观察到, 但是这是第一次在 Landau 描述 [81] 中被证明是稳定的. 同时也注意到, 如果在图 (6.30a) 的情况中我们用各向同性相将柱间的空间填满, 也能得到一个稳定畴.

我们考虑到由外半径为 $R = \pi/q_0$ 的柱可以允许我们构建一个二维有序的蓝相. 由外半径为 $R = \pi/2q_0$ 的柱, 其指向矢从轴向旋转 $\pi/4$, 我们就得到一个如图 6.31 所示的立方结构 [83][87], 其中图 6.31(a) 所示的是简立方, 图 6.31(b) 所示的是体心立方. $\pi/4$ 的方向旋转允许柱接触点处的不连续性消失, 但是结构要求一个和图 6.30(b) 类似的 $-1/2$ 向错线. 如果我们将双扭曲轴和 $-1/2$ 向错线相互交换, 就能得到另一个体心立方结构 (注意, 为了保证指向矢场连续, 指向矢的旋转必须为 54.7°). 详细的计
[328] 算 (其中指向矢场允许弛豫到局部平衡) 表明在各向同性相和胆甾相之间的狭窄温度范围内这些结构是稳定的, 正如在实验上所观察到的那样. 因此, 双扭曲倾向是蓝相的基本要素似乎是正确的, 然而我们不知道这些结构距离实际生活到底有多近. 我们已经看到它们要求同时存在各向

同性相和凝聚畴. 借助界面张量 σ 的描述, 只有当界面厚度小到可以和螺距相比时才是正确的. 因为这个原因, 这个方法已经被称为低手性极限 [80]. 既然 N–I 相变的相干长度是几百个埃的数量级, 而螺距是几千个埃的数量级, 那么实验系统就不应该远离这个极限. 然而, 清楚的是, 能够更详细地描述与各向同性相的界面, 并且双轴性应该起作用 (在有序区域内只有很小的双轴性, 但是在界面肯定要大得多). [329]

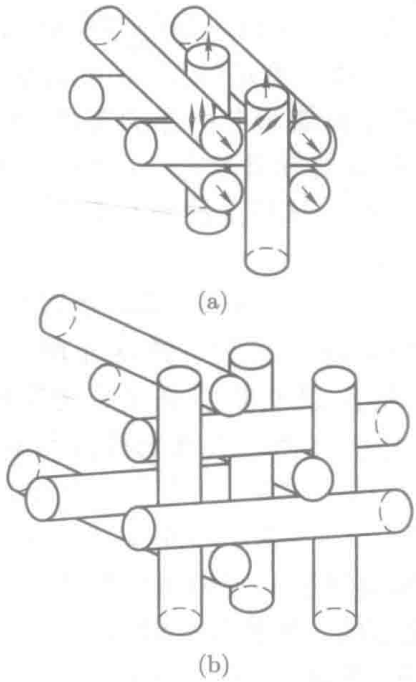


图 6.31　(a) 双扭曲柱的简立方排列. 注意在柱的接触点 $\pi/4$ 的倾斜可以得到连续的指向矢取向; (b) 双扭曲柱的体心立方排列.

6.5.3 Landau 理论

在 2.1.3 节我们引入了 Landau 自由能, 它可以描述各向同性相–向列相的相变. 在手性情况下相关表达式不同, 是因为我们现在接受了膺标量 [88]. 因此, 均匀部分没有变化, 但是梯度部分有一个附加项

$$\varepsilon_{\alpha\gamma\delta} Q_{\alpha\beta} \frac{\partial Q_{\delta\beta}}{\partial x_\gamma}$$

(表面上看, 其他不同的表达式要么消失要么等价于这一个.) 这一项在梯度上是线性的, 包含了自然扭曲倾向.

这样, 在手性情形下, 各向同性相–手性向列相的自由能可以写作

$$F = F_0 + \int_v \left(\frac{1}{2} A(T) Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3} B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4} C (Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha})^2 \right.$$
$$\left. + \frac{L_2}{2} \left(\varepsilon_{\alpha\gamma\delta} \frac{\partial Q_{\delta\beta}}{\partial x_\gamma} + 2q_0 Q_{\alpha\beta} \right)^2 + \frac{L_1}{2} \left(\frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 \right) \mathrm{d}^3 x \tag{6.124}$$

正如在第 2.3.1 节描述的那样, 相变是由 $A(T)$ 的符号变化所引起. 对于有限的 q_0 和 B, 现在没有求 F 极小值的精确解. 在低手性极限情形, 这似乎是和实验状况有关. 对于给定的结构, (6.124) 式可以用来计算有序相和各向同性相之间的界面能和自由能的差值. 既然我们应该考虑结构本身的变量, 那么这个任务就非常复杂. 保持以前章节的精神, 有可能表明当在远距离振幅趋于零的双扭曲浸没在各向同性相环境中是稳定的 [88], 这里 A 稍微为正, 而 q_0 足够大.

这给出了以前几节所描述的基础. 然而最有效的方法是展开诸如像 (6.109) 式来计算相应的能量. 原则上, 这种处理方法不限于高或低手性极限. 然而在低手性极限下, 既然我们要保留大量的 Fourier 分量来提供尖锐界面的敏感描述, 那么这种方法就变得极其不方便了. 另一方面, 在高手性极限下 (即, 自然螺距较短, 或可与第 2.3.1 节所定义的相干长度相比拟), 基本调制提供了一个满意的相描述. 由于计算技术的原因, 我们只给出了为什么蓝相能够是稳定的定性描述. 下面我们参考文献 [80]. 读者若想要了解更详细的话, 可参考文献 [79], [81] 和 [82].

[330]

从第 2 章我们知道, 当 $B \neq 0$ 和 $q_0 = 0$,

- 稳定的低对称性相是单轴向列相.
- 相变是一级的, 且当 A 为正时 (使得 $AC \sim B^2$) 才发生.

那么当 $q_0 \neq 0$ 时, 会发生什么呢? 利用文献 80 的记号和描述, 做适当的变量代换, (6.124) 式就变成

$$\phi = \phi_0 + \int_v \left\{ \tau \chi_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} - \sqrt{6} \chi_{\alpha\beta} \chi_{\beta\gamma} \chi_{\gamma\alpha} + (\chi_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta})^2 \right.$$
$$\left. + K^2 \left[\left(\varepsilon_{\alpha\gamma\delta} \frac{\partial \chi_{\delta\beta}}{\partial x_\gamma} + \chi_{\alpha\beta} \right)^2 + \eta \left(\frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} \right)^2 \right] \right\} \mathrm{d}^3 x \tag{6.125}$$

测量的长度以 $(1/2q_0)$ 为单位, 并且

$$(\phi - \phi_0) = (3^6 C^3 / 2^4 B^4)(F - F_0)$$

$$\tau = 3CA/4B^2$$
$$\chi_{\alpha\beta} = -(3\sqrt{6}C/4B)Q_{\alpha\beta}$$
$$K = (3^3CL_2q_0^2/B^2)^{\frac{1}{2}} = q_0\xi$$
$$\eta = L_1/L_2$$

$\xi = (3^3CL_2/B^2)^{\frac{1}{2}}$ 是相干长度, 在这个距离上 Q 序的振幅可以变化. (6.125) 式表明, 利用平均场近似, 相图的拓扑只包含三个参数. 进一步, 并不指望弹性模量之比, $\eta = L_1/L_2$, 起到重要作用. 所以, 利用适当的单位, 主要的参数是温度 τ 和手性 $K = q_0\xi$.

让我们考虑试验序参数

$$\chi = \sqrt{6}\lambda\cos\theta\begin{pmatrix} -\frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix} + (\lambda/\sqrt{2})\sin\theta\begin{pmatrix} \cos z & \sin z & 0 \\ \sin z & -\cos z & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.126}$$

χ 取决于两个参数: λ 描述角有序量, θ 描述双轴性. [331]

例如,

1. $\theta = 0 \to$ 单轴向列相
2. $\theta = \dfrac{2\pi}{3} \to$ 单轴胆甾相, 其中

$$\chi_{ij} = \lambda\sqrt{\frac{3}{2}}\left(n_in_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right)$$
$$\boldsymbol{n} = (\cos z/2, \sin z/2, 0)$$

3. $\theta = \dfrac{\pi}{2} \to$ 强的双轴胆甾相

其中 $\chi_{ij} = \dfrac{\lambda}{\sqrt{2}}(n_in_j - m_im_j)$

和 $\boldsymbol{n} = (\cos z/2, \sin z/2, 0)$, $\boldsymbol{m} = (\sin z/2, -\cos z/2, 0)$

利用 (6.126) 式, 能量 (6.125) 式变成

$$(\phi/v) = (K^2/2 + \tau)\lambda^2 + \lambda^4 - \lambda^3\cos 3\theta + \frac{1}{2}K^2\lambda^2\cos 2\theta \tag{6.127}$$

其中 v 是体积分 (假定大到可与周期相比).

很明显, 大的 λ 倾向于 $\cos 3\theta = 1$, 即单轴胆甾相. 这是一个信号, 表明标准的胆甾相倾向存在在足够低的温度. 另一方面, 大的 K^2 倾向于 $\cos 2\theta = 1$, 即强的双轴胆甾相. 注意, 当 $\theta = \pi/2$, 三级项消失, 相变可能是二级的. 真的是这样吗?

我们假定 $\theta = \dfrac{\pi}{2} + \varepsilon$ 这里 $\varepsilon \ll 1$, 将 (6.127) 式对 θ 求极小, 得到,

$$\varepsilon \simeq \frac{3\lambda}{2K^2}$$

和

$$(\phi/v) \simeq \tau\lambda^2 + \lambda^4\left(1 - \frac{9}{4K^2}\right) \tag{6.128}$$

这样对 θ 求极小后, 我们得到一个典型的二级相变表达式. 相变发生在 τ 的符号改变时. 这个过程是自洽的, 只要四级项的系数是正的, 即 $K > 3/2$†. 然而它不意味着这个相能在实验中被观察到. 确实, 从计算所得到的任何一个序参数通过一个旋转或一个平移都能得到同样的自由能, 并且更重要的, 这些序参量的任何线性组合 (适当归一化) 都能给出同样的二级项. 如果有机会的话, 一个给定的组合就会得到一个非零的立方项, 既然对于正的 τ, 序凝聚会发生, 那么相应的相倾向于 "强" 的双轴胆甾相. 它证明总是可以得到的. 实际上, 强的双轴解的一般表达式为

[332]

$$\chi_{ij} = \mathrm{Re}\{(n_i - \mathrm{i}m_i)(n_j - \mathrm{i}m_j)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\}$$

其中 $\boldsymbol{n}, \boldsymbol{m}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 是三个两两正交的矢量. 如果我们现在选择这样表达式的线性组合

$$\chi_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N} a^\alpha\{(n_i^\alpha - \mathrm{i}m_i^\alpha)(n_j^\alpha - \mathrm{i}m_j^\alpha)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}}\} \tag{6.129}$$

其中 a^α 定义一个给定双轴螺旋的振幅和相位. 那么立方项就包含了 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}_\alpha+\boldsymbol{q}_{\alpha'}+\boldsymbol{q}_{\alpha''})\cdot\boldsymbol{r}}$ 的空间平均值. 如果 $\boldsymbol{q}_\alpha + \boldsymbol{q}_{\alpha'} + \boldsymbol{q}_{\alpha''} = 0$, 那么这一项就不为零. 注意, 允许这个条件被满足的最简单的结构是如图 6.30(b) 所示, 但是实际上有许多其他的可能性 (体心立方、简立方、六方和二十面体). 这些相都会有稳定的畴, 因为 τ 为正 ($\tau \sim 1$, 像向列相). 至于哪一种结构最稳定则取决于详细的计算. 只要计入较高阶的谐函数 [89], 计算结果都会定性地与实验结果相吻合. 因为相变本质上是一级的, 所以蓝相的稳定极限在低手性边扩展到 $K \simeq 0.3$. 进一步, 蓝相存在的讨论告诉我们, 稳

† 如果 $K = 3/2$, 相变是一级的, 并有 (指数 c 指在相变点取的值)

$$\tau_\mathrm{c} = \frac{1}{8}\left[1 - 4K^2 + \left(1 + \frac{4}{3}K^2\right)^{3/2}\right], \quad \cos 2\theta_\mathrm{c} = -\frac{1}{2}\left(1 + \frac{4}{3}K^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

定的范围应该和 $(T_{\mathrm{NI}}-T^*)$ 相比拟 (记得第 2 章的记号), 即一度的量级, 这基本上是正确的数量级.

因此, 这个方法所产生的结果和低手性极限指向同样的方向. 每件事情都还没有搞清楚.

- 由张量序参数所决定的一些 Bragg 反射的选择规则并不被 BP Ⅱ 所满足 [90].
- 蓝相 Ⅲ 未能以这种图像来描述.

如果我们说所有的散射用不着是相干的 [91], 并且进一步, 按照常规的选择规则也存在一个密度调制来产生散射, 那么第一点或许就不是太严重了.

蓝相 Ⅲ 更加使人感到困惑. 一个吸引人的假设是它是具有二十面体对称性的准晶体. 这样的一个结构确实是对能量立方项求极大值而得到的其中一个. 然而似乎是它的能量要比体心结构最低能量要高一些 [91]. 既然准晶体比晶体的熵要高, 那么它们缺少稳定性就还没有真正被证实. 我们也可以想象其他的图像. 例如, 蓝相 Ⅲ 也可能是三维键有序相 [92]. [333]
确实, 既然蓝相 Ⅲ 是一个晶体, 那么它的拓扑缺陷就是位错. 从维数分析得知, 位错线的能量等于弹性模量和位错的伯格斯矢量的平方之积. 进一步, 位错线具有熵 (典型的每单位长度 $k_{\mathrm{B}}Tq_0$). 因此, (每单位长度) 位错自由能为

$$f \sim Bq_0^{-2} - k_{\mathrm{B}}Tq_0 \tag{6.130}$$

当接近各向同性相时, 既然 B 趋近于零, 那么在蓝相 Ⅲ– 各向同性相相变之前 f 可能改变符号, 并且位错经受一个释放相变. 这样一个简单讨论表明这种图像是可能的. 单晶实验将会告诉我们是否是这种情况. 我们也不可能排除这种可能性: 即 BP Ⅲ 是一种具有高度局部有序的各向同性液体, 被 BP Ⅱ 和常规各向同性液体所分开, 其间相变是一级的.

参考文献

1. Mathieu, J. P. *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.* **62**, 172 (1939).
2. Berreman, D. W. and Scheffer, T. J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **11**, 395 (1970).
3. Billard, J. *Mol. Cryst.* **3**, 227 (1968).
4. Taupin, D. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **69** (Suppl. C4), 32 (1969).
5. Mauguin, C. *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.* **34**, 3 (1911).

6. Cano, R. *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.* **90**, 333 (1967); see also Kassubeck, G. and Meier, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **8**, 305 (1969).

7. de Vries, H. *Acta Crystallogr.* **4**, 219 (1951). Earlier calculations on the same lines are found in reference 5 and in Oseen, C. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 833 (1933).

8. See, for example, Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Quantum mechanics*, Section 104, p. 384. Pergamon, London (1959).

9. Levelut, A. and Billard, J. *Acta Crystallogr.* **A26**, 390 (1970).

10. Baessler, H *et al. Mol. Cryst.* **6**, 329 (1970).

11. Fergason, J. In *Liquid crystals, Proceedings of the Second Kent Conference* (ed. G. Brown, G. Dienes, and M. Labes), p. 89. Gordon and Breach, New York (1966); Fergason, J., Goldberg, N., and Nadalin, R. In *Liquid crystals, Proceedings of the Second Kent Conference* (ed. G. Brown, G. Dienes, and M. Labes), p. 105. Gordon and Breach, New York (1966); Adams, J. and Haas, W. *Mol. Cryst.* **11**, 229 (1970).

12. Alben, R. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **20**, 231 (1973).

13. See, for example, Magne, M. and Pinard, P. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 117 (1960).

14. Fergason, J. *Sci. Amer.* **211**, 77 (1964); *Mol. Cryst.* **1**, 309 (1966); Ennulat, R. and Fergason, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **13**, 149 (1971).

15. Crissey, J. *et al. J. invest. Dermatol.* **43**, 89 (1965); Selawry, O. *et al. Mol. Cryst.* **1**, 495 (1966); Gautherie, M. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30** (Suppl. C4), 122 (1969).

[334] 16. Hansen, J., Fergason, J., and Okaya, A. *Appl. Opt.* **3**, 987 (1964); Keilmann, F. *Appl. Opt.* **9**, 1319 (1970).

17. Iizuka, K. *Electronics Lett.* **5**, 27 (1968).

18. Ennulat, R. *Mol. Cryst.* **8**, 247 (1969).

19. Cano, R. and Chatelain, P. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B259**, 252 (1964); Adams, J., Haas, W., and Wysocki, J. *Liquid crystals and ordered fluids* (ed. R. S. Porter and J. F. Johnson), p. 463. Plenum Press, New York (1970).

20. Baessler, H. and Labes, M. *J. chem. Phys.* **52**, 631 (1970); Adams, J. and Haas, W. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 27 (1971).

21. Dolphin, D., Muljani, Z., Cheng, J., Meyer, R. B., *J. chem. Phys.* **58** (1), 413 (1973).

22. Adams, J., Haas, W., and Wysocki, J. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 92 (1969).

23. Adams, J., Haas, W., and Wysocki, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **7**, 371 (1969).

24. Jenkins, J. T. Unpublished D.Phil. thesis, Johns Hopkins University (1969).

25. Haas, W., Adams, J., and Flannery, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 577 (1970); see also Muller, J. H. *Mol. Cryst.* **2**, 167 (1966).

26. Sackmann, E., Meiboom, S., and Snyder, L. C. *J. Am. chem. Soc.* **89**, 5892 (1967).

27. Wysocki, J., Adams, J., and Haas, W. *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1025 (1968); **21**, 1791 (1968); *Mol. Cryst.* **8**, 471 (1969).

28. Durand, G., Leger, L., Rondelez, F, and Veyssie, M. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 227 (1969); Meyer, R. B. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 208 (1969).

29. Kahn, F. J. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 209 (1970).

30. Heilmeier, G. and Goldmacher, J. *J. chem. Phys.* **51**, 1258 (1969).

31. de Gennes, P. G. *Solid State Commun.* **6**, 163 (1968).

32. (*a*) Meyer, R. B. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 208 (1969); (*b*) Meyer, R. B. Unpublished D.Phil. thesis, Harvard University (1969).

33. (*a*) Luckhurst, G. and Smith, H. *Mol. Cryst.* **20**, 319 (1973). (*b*) Regaya, B., Gasparoux, H., and Prost, J. *Rev. Phys. appl.* **7**, 83 (1972).

34. Chou Cheung, L. and Meyer, R. B. *Solid State Commun.* **2**, 977 (1972).

35. (*a*) Magnetic field effects; Rondelez, F. and Hulin, J. P. *Solid State Commun.* **10**, 1009 (1972). (*b*) Electric field effects: Gerritsma, G. and van Zanten, P. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 267 (1971); *Phys. Lett.* **37A**, 47 (1971); Rondelez, F. and Arnould, H. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B273**, 549 (1971).

36. (*a*) Helfrich, W. *Appl. Phys. Lett.* **17**, 531 (1970); (*b*) Helfrich, W. *J. chem. Phys.* **55**, 839 (1971).

37. Hurault, J. P. *J. chem. Phys.* **59**, 2068 (1973).

38. Leslie, F. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **7**, 407 (1969).

39. Fan, C., Kramer, K., and Stephen, M. *Phys. Rev.* **A2**, 2482 (1970).

40. Gasparoux, H. and Prost, J. *Mol. Cryst. liq-Cryst.* **22**, 25 (1973).

41. (*a*) Brochard, F. *J. Phys. (Paris)* **32**, 685 (1971). (*b*) Martinoty, P. and Candau, S. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1361 (1972).

42. Pincus, P. *C.R. Acad. Sci., Paris* **B267**, 1290 (1968).

43. See, for example, Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Fluid mechanics*, Chapter 2, p. 17. Pergamon, London (1952).

44. Sakamoto, K., Porter, R., and Johnson, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **8**, 443 (1969). See also Pochan, J. and March, D. *J. chem. Phys.* **57**, 1193 (1972).

45. Helfrich, W. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 372 (1969).

46. Such experiments are very difficult to control experimentally. Wysocki, J. *et al. J. appl. Phys.* **40**, 3865 (1969).

47. Heilmeier, G. and Goldmacher, J. *Proc. IEEE* **57**, 34 (1969). [335]

48. Arnould, H. and Rondelez, F. *Mol. Cryst.* **26**, 11 (1974).

49. Pomeau, Y. *Phys. Rev. Lett.* **A34**, 143 (1971).

50. (*a*) Leslie, F. *Proc. Soc.* **A307**, 359 (1968). (*b*) Leslie, F. In *Symposia of the Faraday Society*, no. 5. *Liquid crystals*, p. 63 (1971).

51. Prost, J. *Solid State Commun.* **11**, 183 (1972).

52. Lehmann, O. *Ann. Phys., Leipzig* **2**, 649 (1900).

53. Oseen, C. W. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).

54. Friedel, G. *Ann. Phys., Paris* **18**, 273 (1922).

55. Bouligand, Y. *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 715 (1972).

56. Cladis, P., Kleman, M., and Pieranski, P. *C.R. Acad. Sci., Paris* **273**, 275 (1971).

57. Bouligand, Y. *J. Phys.* (*Paris*) **30** (Suppl. C4), 90 (1969); **36** (Suppl. C1), 331 (1975).

58. Grandjean, F. *C.R. Acad. Sci., Paris* **172** 71 (1921).

59. Rau1t, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **16**, 143 (1972).

60. Kelker, H. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **15**, 347 (1972).

61. Kleman, M. and Cladis, P. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **16**, 1 (1972).

62. See, for example, Friedel, J. *Dislocations.* Pergamon, London (1964); for a more recent reference see Kleman, M. *Points, lignes, parois*, Vols I and II, les Editions de Physique (1977).

63. Kleman, M. and Friedel, J. *J. Phys.* (*Paris*) **30** (Suppl. C4), 43 (1969). See also Simmons, de Wit, and Bullough (ed.) *Fundamental aspects of dislocation theory*, National Bureau of Standards Special Publication, no. 317, p. 1. National Bureau of Standards, Washington, DC (1970); Kleman, M. *Points, lignes, parois*, Vols I and II, les Editions de Physique (1977).

64. Rault, J. Unpublished D.Phil. thesis, Orsay (1971).

65. de Gennes, P. G. *C.R. Acad. Sci., Paris* **266**, 571 (1968).

66. Orsay Group on Liquid Crystals *Phys. Lett.* **A28**, 687 (1969); *J. Phys.* (*Paris*) **30** (Suppl. C4), 38 (1969).

67. Strzelecki, L. and Liebert, L. *Bull. Soc. chim., Paris*, no. 2, pp. 597, 603, 605 (1972). Bouligand, Y., Cladis, P., Liebert, L., and Strzelecki, L. , *Mol. Cryst.* **25**, 233 (1974).

68. Kelker, H. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **21**, 000 (1973).

69. Pieranski, P. and Cladis, P. E. *Europhys. News* **17**, 113 (1986).

70. Armitage, D. and Price, F. P. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 133 (1975).

71. Armitage, D. and Price, F. P. *J. chem. Phys.* **66**, 3414 (1977).

72. Thoen, J. *Phys. Rev.* **A37**, 1754 (1988).

73. Johnson, P. L., Flack, J. H., and Crooker, P. P. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 641 (1980).

74. For general experimental references see Stegemeyer, H., Blümel, Th., Hiltrop, K., Onusseit, H., and Porsch, F. *Liquid Cryst.* **1**, 3 (1986).

75. Onusseit, H. and Stegemeyer, H. *Z. Naturforsch.* **36a**, 1083 (1981).

76. Marcus, M. *Phys. Rev.* **A30**, 1109 (1984); Cladis, P. E., Pieranski, P., and Joanicot, M. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 542 (1984).

77. Clark, N. A., Vohra, S. T., and Handschy, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 57 (1984).

78. Hornreich, R. M. and Shtrikman, S. *Phys. Lett.* **A84**, 20 (1981).

79. Belyakov, V. A. and Dmitrienko, V. E. *Usp. Fiz. Nauk.* **146**, 369 (1985) (*Sov. Phys. JETP* **28**, 636 (1985)).

80. Wright, D. C. and Mermin, N. D. *Rev. mod. Phys.* **61**, 385 (1989).

81. Brazovskii, S. A. *Zh. Eksp. Ter. Fiz.* **68**, 175 (1975) (*Sov. Phys. JETP* **41**, 85 (1975)).

82. Hornreich, R. M. and Shtrikman, S. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **65**, 183 (1988). [336]

83. Meiboom, S., Sethna, J. P., Anderson, P. W., and Brinkman, W. F. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1216 (1981).

84. Sethna, J. P., Wright, D. C., and Mermin, N. D. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 467 (1983).

85. Dubois Violette, E. and Pansu, B. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **165**, 151 (1988).

86. Langevin, D. and Bouchiat, M. A. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **36** (Suppl. C1), 197 (1975).

87. Meiboom, S., Sammon, M., and Berreman, D. W. *Phys. Rev.* **A28**, 3553 (1983).

88. de Gennes, P. G. , *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **12**, 193 (1971). Hornreich, R. M., Kugler, M., and Shtrikman, S. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1404 (1982).

89. Grebel, H. R., Hornreich, R. M., and Shtrikman, S. *Phys. Rev.* **A28**, 1114; **A28**, 3669 (1983); **A30**, 3264 (1984).

90. Tanimoto, K. and Crooker, P. P. *Phys. Rev.* **A29**, 1566 (1984).

91. Hornreich, R. M. and Shtrikman, S. *Z. Phys. B, Condensed Matter* **8**, 369 (1987) and references therein.

92. Nelson, D. R. and Toner, J. *Phys. Rev.* **B24**, 363 (1981).

第七章

[337] # 近晶相和柱状相的宏观行为

7.1 近晶相和柱状相的连续体描述: 静力学

在第 1 章描述了近晶相和柱状相后, 我们简短地讨论了热涨落在这些系统中的影响. 为此, 我们引入了我们称之为弹性理论的 "简单版本", 这就允许我们引入短程序、长程序和准长程序的概念. 主要的要素是 "液状" 方向的数目, 但是并不关注相关变量的数目. 进一步的实验要求我们适当考虑所涉及的对称性. 因为手性系统独有的特征, 我们将在第 7.2 节中另外考虑.

7.1.1 变量的选择

7.1.1.1 近晶相

我们已经在第 1 章中引入了近晶相中的层位移 u 的概念. 很明显, u 可以很好地描述结构从一个理想的单畴样品偏离所产生的微小位移. 还需要引入其他的变量吗? 必须要区分开三种情况: 近晶 A 相、六方 B 相和近晶 C 相.

近晶 A 相　在简单流体中, 通常将密度考虑作为相关变量. 事实上, 在发生畸变的材料中, 密度 ρ 通常和它在平衡态的值 ρ_0 不同

$$\rho = \rho_0(1 - \theta(r)) \tag{7.1}$$

然而, 对于这里感兴趣的静畸变来说, $\theta(r)$ 将会调整自身使得在一个给定的 $u(\boldsymbol{r})$ 组态中自由能为极小. 这样 (在不存在改变 ρ 的外压力的情况下), 它就用不着作为一个独立变量了 †.

† 这段叙述只适用于静力学现象: 为了研究动力学效应, 我们必须保留 θ 作为独立变量, 因为 (7.1) 式是一个平衡关系, 在声频时失效.

实际上, 在纯粹对称性的基础上可以求出 θ 和 u 在平衡时的关系形式: 我们首先注意到均匀位移将不改变 ρ, 这样 θ 必然只取决于 u 的导数, 而且使得导数是一阶的. 对称性所允许的唯一关系式是 [338]

$$\theta = m\frac{\partial u}{\partial z} \tag{7.2}$$

其中 m 是表征材料的无量纲常数, 它可正可负.

再深入一点讨论这个例子来作为说明. 在第 1.6.1 节中我们看到层的膨胀 (压缩) $(\partial u/\partial z)$ 将引起能量密度的变化: $\frac{1}{2}B(\partial u/\partial z)^2$(见 (1.4c) 式, 其中这里的 B 变成 C). 同样地, 体膨胀也引起能量密度的增加: $\frac{1}{2}A\theta^2$. 然而, 既然 θ 和 $(\partial u/\partial z)$ 都具有相似的对称性质, 因此 θ 和 $(\partial u/\partial z)$ 的同时存在就要求包含第三项 $C\theta(\partial u/\partial z)$. 这样总能量就为

$$F = \frac{1}{2}A\theta^2 + C\theta\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) + \frac{1}{2}B\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \tag{7.3}$$

按照通常的定义, 压力为

$$p = -\frac{\partial F}{\partial \theta} \tag{7.4}$$

在恒压下所做的任何实验, $p=0$ 都意味着得到 (7.2) 式, 其中 $m=-C/A$. 那么 (7.3) 就简化为

$$F = \frac{1}{2}\overline{B}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \tag{7.5}$$

其中 $\overline{B} = B - C^2/A$.

现在假定在一个密封的未形变 $(\theta=0)$ 的容器中进行实验, 那么 (7.3) 式就简化为

$$F = \frac{1}{2}B\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \tag{7.6}$$

如果在密封容器中我们计入小气泡, 那么我们就必须保留 $(\partial u/\partial z)$ 和 θ, 并且有效弹性常数 B^{e} 将满足 $\overline{B} \leqslant B^{\mathrm{e}} \leqslant B$.

实际上所有的实验都在恒压下进行, θ 不是一个独立变量 †.

类似的, 分子相对于层面倾斜也不是一个独立变量. 在图 1.21 中我们表示一阶导数 $\partial u/\partial x, \partial u/\partial y$ 对应于近晶系统的简单旋转. 当然, 这并不能改变分子相对于层面的取向. 这样, 如果我们将单位指向矢 $\boldsymbol{n}$ 和光

† 注意这种类型的分析对任何标量变量都适用, 特别是对混合物中的浓度适用.

轴相联系, 那么就有分量 †

[339]

$$\left.\begin{aligned} n_x &= -\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1 \\ n_y &= -\frac{\partial u}{\partial y} \ll 1 \end{aligned}\right\} \tag{7.7}$$

(7.7) 式简单地表明在每一点, $\boldsymbol{n}$ 都垂直层面. 这样就有一个有趣的结果, 即

$$\boldsymbol{n} \cdot \operatorname{curl} \boldsymbol{n} = 0$$

因此, 我们看到在向列相中扭曲形变是允许存在的, 但在近晶 A 相中是被禁止的.

六方近晶相 (S_{BHex}) 在第 1 章中我们已经看到 S_{BHex} 是由一个在层方向密度–密度相关函数的六次调制所表征 (图 1.15(b)). 需要一个额外变量吗? 答案是肯定的: 我们可以绕层面的法线旋转与 u 无关的 X 射线图形的六次调制花样 (即, 键序). 我们需要这样一个旋转 Ω_z (图 7.1(a)) 的知识来指明六方近晶相的状态. 层的定义如同近晶 A 相.

近晶 C 相 在这个相中分子相对于层倾斜的图像让我们很容易理解需要一个额外的变量. 通过一个和 u 无关的旋转 Ω_z (图 7.1(b)), 我们确实改变了分子的方位角的方向而不改变自由能. 因此这种情况非常类似于 S_{BHex}.

注意, 既然 S_F、S_I 和 S_K 的对称性和 S_C 相同, 那么就不需要任何其他的宏观变量了: X 射线调制和分子的倾斜严格一致. ‡

7.1.1.2 柱状相

在第 1 章我们引入了 "柱位移" 变量 $\boldsymbol{u}_\perp$ (图 1.20). 既然沿柱方向总存在 "液状" 序, 那么它就是一个二维矢量 (见第 1 章中的问题). 在近晶相中 ρ 和 $\boldsymbol{u}$ 的相互依赖关系在这里有其对应: 利用 θ 的相同定义, 在对称性的基础上我们可以写出

[340]

$$\theta = m\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y}\right) \tag{7.8}$$

(z 沿柱方向).

† 在更复杂的情况下, 在一个 "微观" 长度尺度 $\lambda(T)$ 内可能产生相对于层面的有效倾斜, 详情请见参考文献 1 和第 10 章.

‡ 如果我们称 Ω_{z1} 和 Ω_{z2} 分别为倾斜方向的旋转和键序的旋转, 那么就能够在自由能中引入和 $-\cos(6(\Omega_{z1}-\Omega_{z2}))$ 成比例的耦合. 平衡要求 $\Omega_{z1} = \Omega_{z2} + k\pi/3$ (k 为整数).

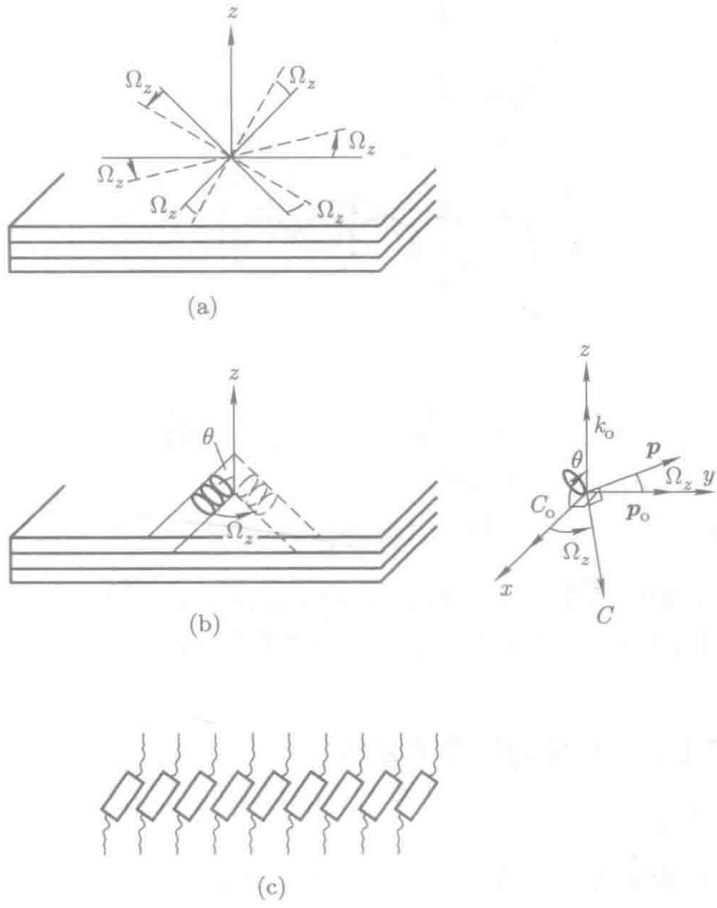


图 7.1 (a) 一个 S_{Bhex} 相绕层法线旋转 Ω_z: 键序方向改变 (实线转到虚线), 但是很清楚能量没有变化; (b) 一个 S_C 相绕层法线旋转 Ω_z: 倾斜方向变化 (实线再次转到虚线), 能量也没有变化; (c) 根据 Bartolino 等人 [12] 所给出 S_C 的之字形模型.

我们已经看到有许多不同的 "二维" 有序结构, 那么我们需要引入一个额外的变量就像在近晶 B_{Hexh} 相或近晶 C 相中那样吗? 答案是否定的. 论证这个理由对于分子倾斜的情况是最合适的.

假定柱轴呈长方形排列, 对称性要求 x 和 y 是倾斜方向自由能取极值的方向. 因此, 在平衡时, 在这个方向和 x 轴及 y 轴之间有一个确定的关系 (注意, 可能有有限数目的极小值, 在形成畴时会起作用, 不过我们这里处理的是单畴样品). 结果, 倾斜旋转简单地由晶格旋转所给出 (图 7.2(a)). [341]

$$\Omega_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}\right) \tag{7.9}$$

对于更复杂的结构, 也可以进行类似的讨论: 在这方面, 柱状相的情形要比近晶相简单些.

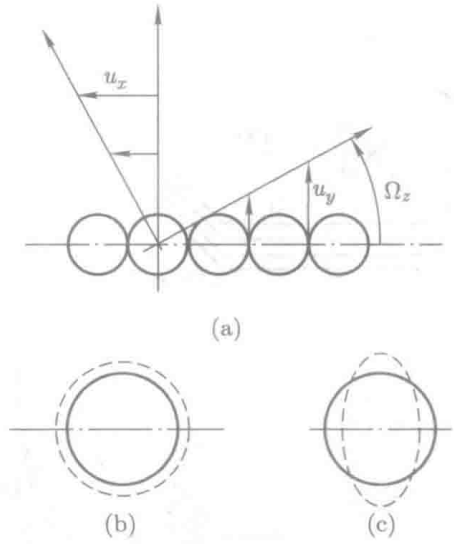


图 7.2 (a) 绕 z 旋转: 注意 $\Omega_z = \frac{1}{2}[(\partial u_y/\partial x) - (\partial u_x/\partial y)]$; (b) 柱均匀膨胀的图示; (c) 柱的 "纯切变" 相当于在一个方向上压缩, 而在与之垂直的方向上产生相等的膨胀.

7.1.2 (非手性) 近晶相的畸变自由能

7.1.2.1 近晶相

我们已经很快求出了形变近晶相的自由能, 给出几个更多的细节是值得的. 在这种 "调和函数" 描述中, 我们常假定 grad u 很小. 在物理上, 这意味着我们考虑层既不是非常倾斜偏离 $x-y$ 平面, 也不是受到强烈的压缩 (膨胀). 这个假定排除了某些感兴趣的情况, 比如像焦锥织构, 但是它使得数学变得明晰得多.

[342] 我们写出在一个参考点 $\boldsymbol{r}$ 的邻近 u 的变化为

$$\delta u = \nabla \boldsymbol{u} \cdot \delta r + \frac{1}{2}(\delta \boldsymbol{r} \cdot \nabla\nabla u) \cdot \delta \boldsymbol{r} + O(\delta r^3) \tag{7.10}$$

$$\delta \boldsymbol{r} = \begin{cases} \delta x \\ \delta y, \\ \delta z \end{cases} \qquad \delta \boldsymbol{x}_\perp = \begin{cases} \delta x \\ \delta y \\ 0 \end{cases}$$

这可以直接操作转变成

$$\delta u = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\delta z - \boldsymbol{n}_\perp \cdot \delta \boldsymbol{x}_\perp + \frac{1}{4}(\delta x, \delta y)\begin{pmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y} & 0 \\ 0 & \dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix}$$

$$+\frac{1}{2}(\delta x,\delta y)\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}\right) & \frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}\\ \frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial u}{\partial x}\right)\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x\\ \delta y\end{pmatrix}$$

$$+\delta z\delta\boldsymbol{x}_\perp\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial z\partial\boldsymbol{x}_\perp}+\frac{1}{2}\delta z^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{7.11}$$

在 (7.11) 式中, 形变的物理意义是明显的.

- 第一项当然是层的压缩 (膨胀) 项.
- 第二项仅仅描述了层的倾斜; 因为旋转不变性, 所以它不能进入自由能中.
- 第三项在 z 方向具有矢量对称性: 它是在第 3.1.2 节中所引入的展曲 (例如 $\boldsymbol{n}_\perp=-\nabla_\perp u$).
- 如果我们所选择的轴使得矩阵对角化,

$$(\delta x_0,\delta y_0)\begin{pmatrix}a & 0\\ 0 & -a\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x_0\\ \delta y_0\end{pmatrix}$$

那么第四项的解释就很简单了. 在 x_0 方向层有一个向上的曲率, 而沿 y_0 方向层有一个向下的曲率 (注意: 既然矩阵是对称的, 那么 x_0 和 y_0 是相互垂直的): 这就是马鞍形–展曲形变.

- 第五项在 $x,y-$ 平面内有一个矢量对称性, 这不是别的, 正是弯曲 (也引自第 3.1.2 节).
- 最后一项很显然是沿着 z 方向压缩的变化率. 它表现了一个沿 z 方向的矢量对称性, 即展曲形变. [343]

可能进入自由能的那些项必须在使近晶 A 相处于未扰动的操作中保持不变 (即, $z\to -z$ 并且基本上绕 z 轴旋转). 这要求我们分别取每一项的标量平方, 加上第三项和第六项的乘积. 原则上, 可能包括一个线性贡献 $\partial u/\partial z$. 它的存在给出了一个非零 $\partial u/\partial z$ 的平衡值: 这简单地意味着后者的平衡厚度的选择是不适当的. 下面我们略去这样的线性相关性.

马鞍型展曲对能量的贡献为

$$\begin{aligned}&\frac{K}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2+4\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}\right)^2\right]\\ &=\frac{K}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2+4\left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}\right)^2-\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)\right]\end{aligned} \tag{7.12}$$

我们认出 (7.12) 式右边的第一项是对展曲能的贡献, 第二项很容易证明是一个表面项 †, 因此它不会出现在体积方程中. 这并不意味着 K 应该总是被忽略的: 对于一个给定的系统, 它有确定的值, 在一些情况下它的影响可能被认可 ‡. 类似地, 弯曲能只是通过表面项才与 (7.11) 式第三项和第六项的乘积不同. 有了这些限制条件, 我们就得出自由能的形式为 [3]

$$F = F_0 + \frac{\overline{B}}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{K_1}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \frac{K'}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)^2 + \frac{K''}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \tag{7.13}$$

(7.13) 式的最后两项被包括进来以便完整, 但是事实上 (在长程畸变中) 是观察不到的, 因为它们只在位移 u 沿 z 变化时才有贡献. 但是, 在这种情形下, $\frac{1}{2}\overline{B}(\partial u/\partial z)^2$ 项占据主要的地位, 而这在空间变量中是较低阶的. 因此今后在所有地方我们都将忽略 K' 和 K''.

总结一下, 近晶 A 相的静态性质是由两个常数来描述的: $\overline{B}$ (量纲: 能量/长度 ^{3}) 和 K_1 (量纲: 能量/长度). 常常为了方便起见, 引入一个相关长度

[344]

$$\lambda = \left(\frac{K_1}{\overline{B}}\right)^{1/2} \tag{7.14}$$

远离相变时, λ 应该和层厚 a_0 相当. 可以容易地将场效应包括在内, 平行于 z 方向的磁场能可以写作

$$\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}} H^2 \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right) = \text{常数} - \frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})^2 \tag{7.15}$$

从对向列相的讨论 (第 3 章) 中我们熟悉后一项形式, 通常各向异性 χ_{a} 和我们在向列相中所发现的大小相当 (即, $\chi_{\mathrm{a}} > 0$ 并且 $\chi_{\mathrm{a}} \sim 10^{-7}$cgs 单位).

电场作用在完全绝缘样品上所得到的介电相互作用类似于 (7.15) 式 (用 $\boldsymbol{E}$ 取代 $\boldsymbol{H}$, 用 $\epsilon_{\mathrm{a}}/4\pi$ 取代 χ_{a}). ϵ_{a} 也与向列相的相当: 在近晶相中, 当角序参数 S 增加时, ϵ_{a} 的值也会倾向较大; 但另一方面, 反铁电相干性会倾向使它们减少. 也存在挠曲电项 (确实我们已经认识到三种特征形变具有矢量对称性)

$$e_1 E_z\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) + e_3\left(E_x\frac{\partial^2 u}{\partial z\partial x} + E_y\frac{\partial^2 u}{\partial z\partial y}\right) + e_4 E_z\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{7.16}$$

† 这个表达式的 Fourier 变换明显地同样为零. 因此任何时候, Fourier 分析和边界条件相容时, 它的贡献严格为零. 在 x, y 方向半无限扩展的样品就是这种情形.

‡ 在 DPPL 卵磷脂–水系统中从对焦锥畴的观察中已经推导出 K 为负值 [2].

利用 $\operatorname{curl}\boldsymbol{E}=0$, 我们将 (7.16) 变换为

$$-(e_1+e_3)\left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial E_y}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial y}\right)-e_4\frac{\partial E_z}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{7.17}$$

在热致和溶致近晶 A 相中 [4,5] 已经从实验上证实了挠曲电耦合的存在, 但是没有给出系数的值.

7.1.2.2 六方近晶相 (S_{BHex})

S_{BHex} 的畸变自由能明显地由和 (7.13) 式相同的贡献所组成. 确实, 只要关系到弹性性质, 六次对称性的行为就像无限旋转对称性一样. 利用完全类似于我们在 u 所使用过的步骤, 可以写出 Ω_z 的相关部分 (确实, 只有 Ω_z 的梯度部分可以进入自由能). 我们得到 [6]

$$\frac{K_\perp}{2}\left[\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial y}\right)^2\right]+\frac{K_\parallel}{2}\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial z}\right)^2 \tag{7.18}$$

我们可以写出 u 和 Ω_z 之间的耦合吗? 答案是不行. 旋转对称性要求我们使用 u 和 Ω_z 相似不变性的点积 (对 Ω_z 可以进行类似于 (7.11) 式的展开). 然而, u 是一个 "真正的" 矢量的分量, 而 Ω_z 是一个膺矢量的分量, 反演对称性禁止这些项的存在. [345]

场效应如何呢? 介电和顺磁耦合明显地和近晶 A 相的相同, 挠曲电也是一样. 既然 Ω_z 是一个膺矢量的分量, 那么我们可能猜测在 S_{BHex} 中存在 "挠磁性"! 事实上, 根据时间反演对称性 ($t\to -t: \boldsymbol{H}\to -\boldsymbol{H}$, 但是 $\Omega_z\to\Omega_z$), 这是被禁止的.

7.1.2.3 近晶相 (S_C)

正如已经在 7.1.1 中所强调的, 像近晶 B_{Hex} 一样, 近晶 C 相有两个不同类型的自由度.

- 和所有近晶相一样, (沿 z 方向) 层的 "垂直" 位移. $\boldsymbol{u}$ 的长波长涨落是常见的并且振幅很大, 所有我们在近晶 A 相中讨论的相关效应在这里都有其对应.
- 倾斜方向的旋转 Ω_z. 等价地, 可以使用一个平行于近晶层的单位矢量 $\boldsymbol{c}$, 其指向沿着倾斜方向 (图 7.1(b)). $\boldsymbol{c}$ 稍微类似于向列相中的指向矢, 并且近晶 C 相有许多向列相的特点. 在参考文献 7 中可以发现两种表述之间的详细对应关系. 下面我们选 x 轴沿着未受扰动的 $\boldsymbol{c}$ 方向 ($\boldsymbol{c}_0$).

现在我们利用变量 $\Omega_z(\boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 来简叙近晶 C 相的静态连续性. 既然常数 $\partial u/\partial y$ 代表一个沿 x 轴的旋转 Ω_x, 那么有时同时利用三个 (小的) 旋转角是很方便的 [8]

$$\Omega_x = \frac{\partial u}{\partial y}, \quad \Omega_y = -\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \Omega_z \tag{7.19a}$$

注意 (7.19a) 式表明存在一个关系式

$$\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} = 0 \tag{7.19b}$$

均匀的旋转并不改变自由能 F: 因此 F 中和弹性畸变相关的部分 F_{d} 必然是梯度 $\partial_\alpha \Omega_\beta$ (或者更简明的 $\nabla\boldsymbol{\Omega}$) 的函数. F_{d} 也将取决于层间距离的变化, 这个变化用

$$\gamma = \frac{\partial u}{\partial z}$$

来描述.

[346] 为了具体地构建 F, 我们首先注意到如果未受扰动的结构具有中心对称, 那么就不可能出现 $\nabla\boldsymbol{\Omega}$ 的线性项: 在一个围绕这个中心的反映操作中, 像 Ω 这样的旋转矢量 (膺矢量) 是不变的, 而 (∇) 的算符改变符号. 如果未受扰动的层间距离具有它的平衡值, 那么 γ 中的线性项也不会出现.

最后, 利用通过分部积分能够进行相互转换的那些项之间的等价性, 并且消去某些 "未观察到" 的项 (类似于 (7.13) 式中 K' 和 K'' 的项), 我们得到结构

$$F_{\mathrm{d}} = F_{\mathrm{c}} + F_{\mathrm{s}} + F_{\mathrm{cs}} \tag{7.20}$$

其中 F_{c} 和固定层 $\boldsymbol{c}$ 矢量的畸变有关, 而 F_{s} 描述层的畸变. 最后 F_{cs} 包含两个效应的交叉耦合. 具体说来, 我们有

$$F_{\mathrm{c}} = \frac{1}{2}B_1\left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}B_2\left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}B_3\left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z}\right)^2 + B_{13}\frac{\partial \Omega_z}{\partial x}\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \tag{7.21}$$

$$F_{\mathrm{s}} = \frac{1}{2}A\left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}A_{12}\left(\frac{\partial \Omega_y}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}A_{21}\left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\overline{B}\gamma^2 \tag{7.22}$$

$$F_{\mathrm{cs}} = C_1\frac{\partial \Omega_x}{\partial x}\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} + C_2\frac{\partial \Omega_x}{\partial y}\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \tag{7.23}$$

第一组 (F_{c}) 是由 Saupe 引入的 [8], 参考文献 9 分析了第二组和第三组 †, 在 (7.22) 式中我们发现与纯的层畸变相关的两种类型项.

† 在这篇文献中, 有目的地将讨论限制在层间距保持恒定的情形 ($\gamma = 0$). 在现在的讨论中, 我们允许 γ 取有限值, 这样就在 (7.22) 式加上一项 $\frac{1}{2}\overline{B}\gamma^2$.

1. A, A_{12}, A_{21} 的项描述了层的曲率, 并且类似于 (对于单斜对称系统) 近晶 A 相中出现的展曲项 ((7.13) 式). 读者将回想起这个展曲项具有如下的形式

$$\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2=\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y}-\frac{\partial \Omega_y}{\partial x}\right)^2$$

2. 与层间距可能变化相关的 B 项: 正如在近晶 A 相中那样, 我们能够证明这些变化, 事实上, 在大多数实际情况中依然是很小的.

最后, (7.23) 式的 F_{cs} 描述了一些相当微妙的效应, 按照这些效应, 施加在 $\boldsymbol{c}$ 矢量上的形变将会反作用于近晶面的曲率.

至于量纲和数量级, 我们可能注意到 Saupe 系数 (B_1, B_2, B_3, B_{13}), A 系数 (A, A_{12}, A_{21}) 和 C 系数 (C_1, C_2) 都具有每单位长度能量的量纲 (dyn): 它们的大小或许可与均匀的向列相中的 Frank 弹性常数相比 (即,10^{-7}dyn). 另一方面, $\overline{B}$ 具有每单位体积能量的量纲, 如同在近晶 A 相中一样. [347]

已经测量了一些弹性常数 (例如 $\overline{B}$ 和在 $\mathrm{S_A}$ 中发现的一样, 或较小 [10], B_1 和 B_2 与和向列相比较所估计的值相当)†.

介电张量和顺磁张量有三个不相等的轴: 第一个几乎平行于排列方向 (在 x, z 平面), 第二个在这同一个平面上垂直于第一个轴, 第三个沿 y 轴. 实际上, 对于许多化合物来说, 沿第二个和第三个轴测量的值几乎相等, 介质几乎是单轴的, 其轴与层法线之间的角度为 θ. 只要我们将 "向列相指向矢" $\boldsymbol{n}$ (即, 第二本征轴) 表示为层法线 $\boldsymbol{k}$ 和倾斜方位角方向 $\boldsymbol{c}$ 的函数, 标准表达式 (3.47) (或者它的介电对应项) 仍然可以使用

$$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{k}\cos\theta+\boldsymbol{c}\sin\theta \tag{7.24}$$

$$F_{\mathrm{mag}}\simeq-\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})^2=-\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{H}\cos\theta+\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{H}\sin\theta)^2 \tag{7.25}$$

一个平行于层的磁场规定沿 $\boldsymbol{c}$ 轴 (在没有边界条件作用在 $\boldsymbol{c}$ 上的情况下) 并且对层施加一个力矩. 一个垂直于层的磁场也对层施加一个力矩. 在实际情况中, 比起边界效应这常常是被忽略的 (这个评述对 $\boldsymbol{c}$ 并不适用, 因为 $\boldsymbol{c}$ 是 "类向列相" 的; 磁相干长度可以用几个 B 来构建, 正像在第 3 章中用几个 K 一样.)

† 这种比较是可能的, 只要我们考虑倾斜角和向列相常数之间的关系 [11]

$$B_1\simeq K_2\sin^2\theta\cos^2\theta+K_3\sin^4\theta;\quad B_2\simeq K_1\sin^2\theta;\quad B_3\simeq K_2\sin^4\theta+K_3\sin^2\theta\cos^2\theta$$

其中 θ 是分子 "长" 轴和层法线之间的夹角, 见图 7.1(b).

用 X 射线和光学方法进行倾斜角度测量然后进行比较可以得出 S_C 的 "倾斜单轴" 描述的限制 [12]. 后一种技术对分子核心的取向是敏感的; 而第一种技术测量了分子长度沿 $\boldsymbol{k}$ 方向的投影: 对于某种分子来说, "之字形" 模型比简单倾斜更加确切 (图 7.1(c)).

也预料在近晶 C 相中存在挠曲电. 然而却不像向列相或近晶 A 相那样简单: 我们能数出多到 14 种挠曲电系数! 在倾斜单轴图像中, 只剩下 4 个系数. 关于近晶 C 相中挠曲电的性质我们知道的还很少.

问题: 找出产生 14 个独立的挠曲电系数的 14 个独立的矢量场的协变表达式

解: 利用 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{c}$, 和 $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{c}$ 的表示式是方便的.

[348] S_C 的对称元素 (记得: $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{c}$ 平面是一个对称平面, $\boldsymbol{p}$ 是一个 c_2 轴, 并且有一个反演对称性) 要求 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{c}$ 偶数次地进入表达式 (即, 不加区别地考虑 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{c}, \boldsymbol{kk}, \boldsymbol{kc}$, 和 $\boldsymbol{cc}$ 也是可接受的) 并且 $\boldsymbol{p}$ 也是如此, 但是要和前两个分开 (比较: 它有膺矢量的特征). 这样我们就得到:

(1) 包含 γ 的项

$$(\boldsymbol{k} \cdot \nabla\gamma)\boldsymbol{k}$$
$$(\boldsymbol{k} \cdot \nabla\gamma)\boldsymbol{c}$$
$$(\boldsymbol{c} \cdot \nabla\gamma)\boldsymbol{k}$$
$$(\boldsymbol{c} \cdot \nabla\gamma)\boldsymbol{c}$$
$$(\boldsymbol{p} \cdot \nabla\gamma)\boldsymbol{p}$$

注意 $\overline{\nabla}\gamma$ 的显性表达式并不是与所保留的式子无关.

(2) 包含 $\nabla\boldsymbol{k}$ 的项

$$(\boldsymbol{c} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{k}$$
$$(\boldsymbol{c} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{c}$$
$$(\boldsymbol{p} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{k}$$
$$(\boldsymbol{p} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{c}$$
$$(\boldsymbol{p} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{p}$$

(或者用指数记号 $c_i \nabla_i k_j c_j k_k$). 不过, 满足对称性要求的其他表达式并不是独立的 (即, $\nabla \cdot \boldsymbol{k}$ 或 $\boldsymbol{k} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{c} = \boldsymbol{c} \cdot \nabla\gamma$ 到最低阶) 或者是零 ($\boldsymbol{k} \cdot \nabla\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{k}$, 比较 $k^2 = 1$).

(3) 包含 $\nabla\boldsymbol{c}$ 的项

$$(\nabla \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{c}$$
$$(\nabla \cdot \boldsymbol{c})\boldsymbol{k}$$
$$(\boldsymbol{c} \cdot \nabla\boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p}$$
$$(\boldsymbol{k} \cdot \nabla\boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p}$$

既然 $\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}=0$ (比较 $\boldsymbol{c}^2=1$) 并且 $\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{c}, \boldsymbol{p}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p}\simeq\boldsymbol{c}\cdot\nabla\gamma+\nabla\boldsymbol{c}$ 到最低阶, 那么我们就能取 $\nabla\cdot\boldsymbol{c}$ 为独立项; 同样地 $\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}=0$ 并且 $\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{k}=-\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{c}$.

因此, 总共有 14 个挠曲项 †.

最容易探测或许也是最感兴趣的项肯定是

$$(\nabla\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E})=E_z(\nabla\cdot\boldsymbol{c})$$

这表明施加一个穿过层的电场将会产生一个方位倾斜方向的恒定展曲. [349]
这不是一个填充空间的结构: 不知道在什么地方就会不得不引入缺陷. 换句话说, 一个自由表面 (层平行于表面) 像 E_z 那样起作用: 在这些条件下常常观察到条纹畴, 已经利用类似于在这里发展的理论对这些现象进行了解释 [14].

"倾斜单轴" 的描述大大地简化了结果: 现在我们只要包含 $\boldsymbol{n}$ 的表达式, 正如在向列相中那样, 它们是 $\boldsymbol{n}\nabla\cdot\boldsymbol{n}$ 和 $(\boldsymbol{n}\cdot\nabla)\boldsymbol{n}$ 以及包含层膨胀的附加项

$$(\boldsymbol{n}\cdot\nabla\gamma)\boldsymbol{n} \quad 和 \quad (\nabla\gamma-\boldsymbol{n}\boldsymbol{n}\cdot\nabla\gamma)$$

(注意, E_z 和倾斜方向的展曲之间的耦合仍然存在.)

7.1.2.4 近晶 $\boldsymbol{F},\boldsymbol{I}$ 和 $\boldsymbol{K}$ 相

在第 1 章和第 7.1.1.1 节中我们指出这些相的对称性和 S_C 相完全一样, 结果, 在前一章讨论的每一件事情在这里都成立, 差别仅在于数量上的不同. 然而注意到, 如果在某个相其倾斜方向既不沿最近邻也不沿下一个最近邻, 正如在第 1 章参考文献 32 所描述的那样, 那么其弹性性质将与 S_C 不同.

7.1.3 柱状相的畸变自由能

在第 7.1.1 节中我们证明, 对于静态现象, 利用一个二维矢量场 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 来描述柱状相轴的位移是确切的. 将自由能按 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 导数的微小值进行展开的推导过程在相当大的程度上遵从在近晶相中所使用过的方法. 实际上, 它甚至更简单: 我们只要取具有相关点群对称性的晶体的弹性能, 去掉所有包含 u_z 或 $\partial\boldsymbol{u}/\partial z$ (这是旋转) 的项, 并且加上弯曲项 $\partial^2\boldsymbol{u}/\partial z^2$ [15].

7.1.3.1 单轴情形

尽管我们刚刚描绘的步骤是相当直接的, 但是我们发现给出几个更多的细节是有用的; 正如在 (7.10) 中那样, 我们在 $\boldsymbol{r}$ 的近邻写出 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 的

† 在参考文献 13 中, 错误地将 $(\nabla\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{c}, (\nabla\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{k}, (\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}$ 和 $(\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}$ 认作为独立贡献, 所以结果得到 12 项. 在参考文献 7 中给出所有 $\gamma=0$ 的表达式.

变化

$$\begin{pmatrix}\delta u_x\\ \delta u_y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\dfrac{\partial u_x}{\partial x} & \dfrac{\partial u_x}{\partial y}\\ \dfrac{\partial u_y}{\partial x} & \dfrac{\partial u_y}{\partial y}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x\\ \delta y\end{pmatrix}+\delta z\begin{pmatrix}\dfrac{\partial u_x}{\partial z}\\ \dfrac{\partial u_y}{\partial z}\end{pmatrix} \tag{7.26}$$

[350] 如同在 (7.10) 式中所做的同样处理, 得到

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix}\delta u_x\\ \delta u_y\end{pmatrix}=&\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\dfrac{\partial u_x}{\partial x}+\dfrac{\partial u_y}{\partial y} & 0\\ 0 & \dfrac{\partial u_x}{\partial x}+\dfrac{\partial u_y}{\partial y}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x\\ \delta y\end{pmatrix}\\ &+\frac{1}{2}\begin{pmatrix}\dfrac{\partial u_x}{\partial x}-\dfrac{\partial u_y}{\partial y} & \dfrac{\partial u_x}{\partial y}+\dfrac{\partial u_y}{\partial x}\\ \dfrac{\partial u_x}{\partial y}+\dfrac{\partial u_y}{\partial x} & \dfrac{\partial u_y}{\partial y}-\dfrac{\partial u_x}{\partial x}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x\\ \delta y\end{pmatrix}\\ &+\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & \dfrac{\partial u_x}{\partial y}-\dfrac{\partial u_y}{\partial x}\\ \dfrac{\partial u_y}{\partial x}-\dfrac{\partial u_x}{\partial y} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta x\\ \delta y\end{pmatrix}+\delta z\begin{pmatrix}\dfrac{\partial u_x}{\partial z}\\ \dfrac{\partial u_y}{\partial z}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{7.27}$$

最后两项对应结构的旋转 (图 1.21 和图 7.2(a)) 并且不能进入自由能. 第一项描述柱的径向均匀压缩 (膨胀)(即, 柱的直径的变化, 图 7.2(b)). 第二项, 像近晶相的马鞍形展曲矩阵那样, 能够用两个相互正交的本征方向进行对角化, 代表了一个柱的椭圆形变 (在恒定 "平均" 直径时的 "纯切变; 图 7.2(c)). 为了从 z 方向的畸变得到自由能的贡献, 正如在第 1 章中所做的评述那样, 需要包括 z 方向的二次导数; 这就是管的弯曲 (注意, 在 x, y 平面上有一个矢量对称性)

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial z^2}$$

因此, 能量简单地为

$$\begin{aligned}F=&\frac{1}{2}\overline{B}\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2+\frac{1}{2}C\left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}-\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2\right]\\ &+\frac{1}{2}K_3\left[\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2+\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2}\right)^2\right]\end{aligned} \tag{7.28}$$

在向列相中所熟悉的展曲和扭曲项怎么样呢? 由下式给出倾斜

$$\delta n_x=+\frac{\partial u_x}{\partial z},\quad \delta n_y=\frac{\partial u_y}{\partial z}$$

展曲为 [351]

$$\operatorname{div} \boldsymbol{n} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y}\right)$$

扭曲为

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{n}_z = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}\right)$$

两种类型的畸变都可以包括在 (7.28) 式中, 但是总是在包含 B 和 C 的一级项里先看到. 注意, 恒定的展曲和扭曲要求包含位错 (图 7.3).

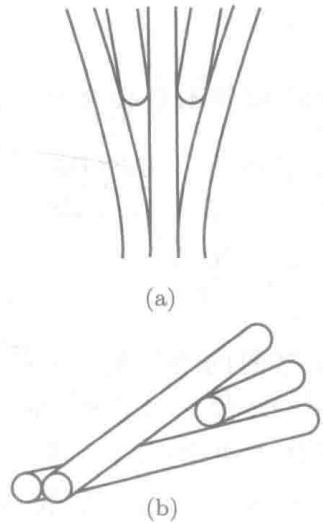


图 7.3 在 (a) 展曲 (b) 扭曲中必须引入位错的说明.

正如在近晶相中, 一级弹性常数 (B 和 C; 量纲: 能量/长度 ^{3}) 和二级弹性常数共存 (K_3; 量纲: 能量/长度). 我们可以定义两个相关长度

$$\lambda_B = \left(\frac{K_3}{B}\right)^{1/2}, \quad \lambda_C = \left(\frac{K_3}{C}\right)^{1/2} \tag{7.29}$$

既然柱之间缺少相关性, 那么就表明这些长度具有管直径的量级. [352]

顺磁和介电耦合类似于近晶 A 相或向列相, 并有 $\delta n_x = \partial u_x/\partial z$ 和 $\delta n_y = \partial u_y/\partial z$. 挠曲电应该存在并且由四个系数来描述 (对应于矢量场 $\nabla_z^2 \boldsymbol{u}, \nabla_\perp^2 \boldsymbol{u}, \nabla_\perp(\nabla \cdot \boldsymbol{u}), \nabla_z(\nabla \cdot \boldsymbol{u})$).

评论 在我们这里考虑的纯静态限制下, 有好几位作者使用了三维位移变量 [16][17], 这个步骤并不是合理的. 然而, 如果到达平衡密度所需要的时间比起实验中包含的特征时间长得多的话, 那么确实需要考虑一个附加变量. 一个自然的选择就是体膨胀 θ, 它容易推广到动力学现象中, 但是只要施加合适的边界条件, 我们也能使用变量 u_z. 在下面的部分, 既

然 θ 能够更好地着眼于问题的物理本质, 我们宁愿选它. 在这个限制下, (7.28) 式被取代为

$$F=\frac{1}{2}A\theta^2+\frac{1}{2}B\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2+\frac{1}{2}C\left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}-\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2\right]$$
$$+D\theta\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)+\frac{1}{2}K_3\left[\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2+\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2}\right)^2\right] \tag{7.30}$$

(注意, $\overline{B}=B-D^2/A$.)

7.1.3.2 双轴柱状相

这种情形比起单轴柱状相并不复杂多少. 自由能为 [18]

$$F=\frac{1}{2}B\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2+\frac{C}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2+\frac{D}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial x}+\frac{\partial u_x}{\partial y}\right)^2+E\frac{\partial u_x}{\partial x}\frac{\partial u_y}{\partial y}$$
$$+K\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2+K'\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2}\right)^2 \tag{7.31}$$

唯一值得注意的是 x 和 y 方向的不等价. 注意 (7.31) 式对 $\mathrm{D_{rob}}$ 以及 $\mathrm{D_r}$ 都是适用的 (记得第 1 章中: $\mathrm{D_r}$ 代表长方相, 即 x,y 平面是一个对称平面; $\mathrm{D_{rob}}$ 代表斜长方, 即, 点群对称性和近晶 C 相一样). 确实, 在斜长方情形中, 我们能够写出像 $\partial u_x/\partial x, \partial u_x/\partial z$ 这样的表达式而不违反对称性的要求, 但是, 既然 $\partial u_x/\partial z$ 仅仅只是一个旋转, 那么它就不能改变能量. 介电常数和磁化率的本征方向在 $\mathrm{D_r}$ 相是 x,y,z, 但是在 $\mathrm{D_{rob}}$ 的情形就不能先验地知道. 在 $\mathrm{D_r}$ (或 $\mathrm{D_{rob}}$) 系统中应该有 9 个 (或 14 个) 挠曲电系数.

[353]

7.1.4 边界条件

定义了相关的畸变和场能之后, 原则上, 我们能够求出使总能量为极小值的平衡组态 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ 的方程. 然而, (正像在向列相中一样) 以完全普遍的形式写下这些方程并不能对问题有更深入的了解. 我们还是直接看几个特殊的例子, 其中所用的数学相对比较简单. 大多数的例子都和器壁排列与场排列之间的竞争有关, 因此我们必须从关于边界条件的一些叙述开始.

关于器壁排列的详尽研究是相当少的. 在许多情形下, 当与玻璃表面或是与新鲜解理的晶体 (如云母) 接触时, 近晶 A 相倾向于使自己的近晶层平行于限制界面, 因此分子就垂直于表面 †: 这种类型的排列叫做垂直排列 (除非有另外指定的词语定义光轴). 在近晶 C 相这样的命名变

† 这个条件的数学表示式简单就是在表面 $\partial u/\partial x=\partial u/\partial y=0$.

得很难定义: 我们应该独立地指定层和倾斜取向, 同样的说法也适用于 S_{BHex}.

进行适当的处理可以得到分子与表面正切或斜交的边界条件, 我们在第 3 章里简要地描述过了: 仔细地从向列相冷却下来通常保留分子的排列. 在近晶 A 相的情形中, 可以得到唯一的层取向. 但是在近晶 C 相就不是这样的情况: 得到单晶样品并不是一件容易的事!

一个特别 "整齐" 的情况是空气-近晶相界面: 大部分时间层平行于界面不断发展. 在无任何外应变的情形下, 应力的 zz 分量必然为零. 所以 $\partial u/\partial z = 0$ 是正确的条件. 在 (小) 曲率存在的情况下, 层的应力必然要平衡由于 Laplace 力而引起的压强差. 因此 $B(\partial u/\partial z) = A_0\nabla_\perp^2 u$ (其中 A_0 是表面张力) 是正确的条件 (我们假定流体静力学压强是均匀的). 最近空气-液晶界面的 X 射线研究揭示了接近自由表面所发生的是一种 "欺瞒的" 表象 [19] [20]. 在很多情形下第一层 (或者更多!) 是处在一个完全不同的状态 (例如, 在一个 S_A 相-空气界面上, 它很可能是 S_C, 在一个 S_{BHex}-空气界面上, 它常常是晶体!). 这样的细微差别在固体-近晶相的界面上肯定存在, 并且关于它们对宏观边界条件表达式的影响知道的非常少. 进一步, 完全扁平或是局部光滑表面的概念是一个特别理想化的状态. 即使用 "漂浮" 的玻璃, 从分子的尺度上看它是光滑的, 那么还有:

- 长波长涨落 (在下面的问题中将会描述);
- 在近晶相中总是包含亚微观灰尘粒子的分凝, 这导致产生表面位错密度 (见第 8 章). [354]

柱状相的情况也是困难的. 将苯六甲酸涂布在器壁上可以使我们得到柱垂直于器壁的取向 [21], 这种取向通常称之为垂直排列. 但是这种命名法并没有清楚明白地定义这种情况, 具体地指定柱的取向和二维晶格会更好一些. 与向列相和近晶 A 相的情况不同, "垂直排列织构" 并不对应一个单畴样品. 它常常包含晶界、位错等. 对于平行器壁排列的柱, 现在没有真正满意的方法来产生单畴 [22].

问题: 近晶 A 相与一个起伏的玻璃表面接触 (图 7.4(a)), 近晶层面在局部与表面相切, 研究近晶相中的畸变 (G. Durand 和 N. Clark, 1972), 并和 D_r 相 (柱平行于表面: 图 7.4(b)) 比较.

解: 令 z 为起伏的局部振幅, 考虑一个正弦波的情形

$$z(x, y) = \alpha \cos kx \quad (k\alpha \ll 1)$$

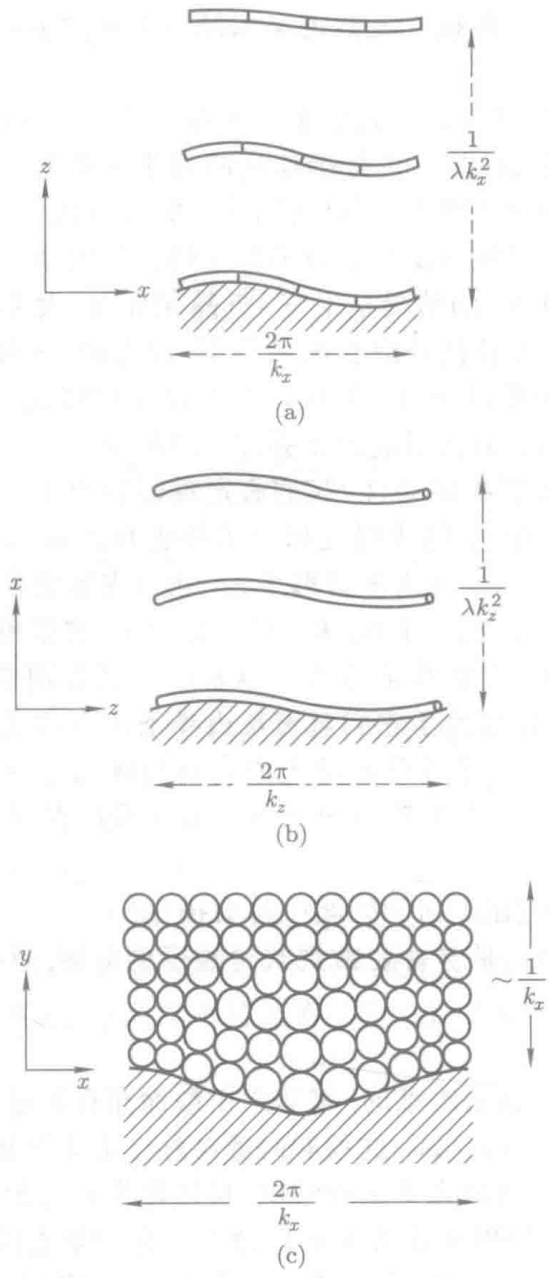


图 7.4 (a) 近晶相表面微小的起伏对样品内部有深远的效应, 渗透长度比向列相要大得多 (比较图 3.9); (b) 柱状相中的起伏: 注意两种情形的相似性 (即, 如果我们只关注 z, x 平面, 我们就不能和 (a)) 区分; (c) 当柱垂直于起伏方向并且与界面平行, 那么畸变的渗透长度就是波长 $2\pi/k_x$ 的数量级, 如同在晶体中那样.

[355]

近晶相占据了表面以上的区域 ($z > 0$), 在这个区域中畸变的形式为

$$u(x, y, z) = u_0(z) \cos kx$$

并且边界条件要求 $u_0(0)=\alpha$.

(7.6) 式描述的弹性能为 (在 x,y 平面做了平均)

$$F=\frac{1}{2}\overline{B}\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}z}\right)^2\langle\cos^2 kx\rangle+\frac{1}{2}K_1k^4u_0^2\langle\cos^2 kx\rangle=\frac{1}{4}\overline{B}\left[\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}z}\right)^2+\lambda^2k^4u_0^2\right]$$

将 F 对样品体积积分并求极小值, 我们得到 u_0 的方程

$$-\frac{\mathrm{d}^2u_0}{\mathrm{d}z^2}+\lambda^2k^4u^0=0$$

合适的解为 †

$$u_0=\alpha\theta^{-z/l}$$

其中 l 给出了畸变区域的厚度, 具体为

$$l=\frac{1}{k^2\lambda}$$

注意 l 比起伏波长 $(2\pi/k)$ 大得多. 例如, 如果 $2\pi/k=10\ \mu\mathrm{m}$ 并且 $\lambda=20$ Å, 那么 $l\simeq 1.4$ mm. [356]

从几种不同的观点看来, 这个评述很重要, 例如, 为了制备一个好的近晶相单晶, 很清楚需要非常仔细地摩擦玻璃基板. 畸变对近晶 A 相的毛细性质也有反作用. 考虑一个近晶 A 相和各向同性流体之间的界面, 假定近晶层总是在局域平行于界面, 与起伏 $\zeta(x)$ 相关的表面张力能为 (沿 y 每厘米)

$$A_0\int\sqrt{\mathrm{d}x^2+\mathrm{d}\zeta^2}\simeq\frac{1}{2}A_0\int\left(\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}x}\right)^2\mathrm{d}x+\text{常数}$$

此处 A_0 为表面张力. 对于一个振幅为 α 波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的正弦畸变, 这给出 (每平方厘米)

$$\frac{1}{2}A_0k^2\alpha^2\langle\sin^2 kx\rangle=\frac{1}{4}A_0k^2\alpha^2$$

但是, 在近晶 A 相中, 我们必须将这一项加到以上所讨论的项中, 即

$$\int_0^\infty\mathrm{d}z\frac{1}{4}\overline{B}\left[\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}z}\right)^2+\frac{u_0^2}{l^2}\right]=\frac{1}{4}\frac{\overline{B}\alpha^2}{l}=\frac{1}{4}\overline{B}\lambda\alpha^2k^2$$

因此, 有效表面张力增加为

$$\delta A=\overline{B}\lambda$$

即使我们能够利用适当的洗涤剂将 A_0 减小, 我们从近晶相体性质的结果也只得到一个有限的 δA.

柱状相如何呢?

我们可以区别两种情形:

† 这个解只当很弱调制 $\alpha<a$ 时才是正确的. 对于 $\alpha>a$, 必须包括非线性效应, 并且这些效应减小了振幅.

1. 柱平行 x 方向. 很快地看一下图 7.4(b), 就可以很容易让我们信服, 我们对于近晶 A 相所说的依然有效, 只要利用如下对应

近晶相		$\mathrm{D_h}$
u	$\rightarrow$	u_x
x	$\rightarrow$	z
z	$\rightarrow$	x
$\overline{B}$	$\rightarrow$	$(\overline{B}+C)$
K_1	$\rightarrow$	K_3

2. 柱垂直 x 方向 (图 7.4(c)). 这种情形类似于晶体. 我们假定 $B \ll C$: 这就使我们能令 $u_y = 0$ 并且在不改变物理本质的情形下简化了数学. 正如在前面的情况一样, 我们能写出

$$u_x(x,y) = u_0(y)\cos kx$$

[357] 以及平均能量

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2}C\left[\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}y}\right)^2\langle\cos^2 kx\rangle + k^2u_0^2\langle\cos^2 kx\rangle\right] \\ &= \frac{1}{4}C\left[\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}y}\right)^2 + k^2u_0^2\right] \end{aligned}$$

由极小值条件得出

$$-\frac{\mathrm{d}^2u_0}{\mathrm{d}y^2} + k^2u_0 = 0$$

因此

$$u_0 = \alpha\mathrm{e}^{-ky}$$

与近晶相和其他取向的情形相反, 在相当于表面起伏波长的长度范围内畸变消失. 当我们放宽条件 $B \ll C$, 这个结果仍然成立 (例如, 将 x, y 分别成比例变为 kx, ky 来产生一个与 k 无关的能量 (F/k^2), 我们就会发现事实上两种长度比例都与 k^{-1} 线性相关).

积分能量 (每平方厘米) 的值为

$$F = \frac{C}{4}\int\left[\left(\frac{\mathrm{d}u_0}{\mathrm{d}y}\right)^2 + k^2u_0^2\right]\mathrm{d}y = \frac{C}{4}k\alpha^2$$

与前面的情形正相反, 它并不标度为表面张力项, 而是与波矢呈线性关系 (如果 $B \neq 0$; C 被包含 B 和 C 的线性组合简单地所取代, 那么这个结果仍然成立).

情形 1 和情形 2 的能量之比为

$$\sim \lambda k$$

既然我们期待 λ 为分子尺寸的量级, 无限展开的沟槽应该有利于柱垂直沟槽排列 (比较: $k\lambda \ll 1$ 是容易实现的)

7.1.5 特殊的几何形式

7.1.5.1 三维系统

简单的几何形式能用来研究近晶相和柱状相的动力学和热力学的性质. 最简单但是或许也是最基本的实验包括施加一个应力 σ_{zz} 作用在一个垂直排列 S_A 样品的边界上并且测量它如何传送到其他边界上 (参考轴如图 7.4(a) 所示): 原则上, zz 分量应该完全传送. 实验上更加有趣的事是施加一个位移 δd [23]. 应变 $\partial u/\partial z$ 简单地由 $(\delta d/d)$ 给出, 传送的应力为 $\overline{B}(\delta d/d)$. 于是这个实验提供了一个直接测量 $\overline{B}$ 的方法. 这应该是一个静态试验, 但是缺陷弛豫了应力并且只有短时行为导致得到 $\overline{B}$, 典型值为几个 10^8erg cm^{-3}, 但是在不同的系统中其值有相当大的变化. [358]

柱状相情况又是如何呢? 有两个基本的几何形式.

1. 柱平行于器壁: 行为类似于近晶相的情况 (然而, 我们必须对侧向边界条件, 即, 由图 7.4(b) 定义的轴, 要很小心). 由 $\partial u_y/\partial y = 0$, 我们测量了 $(\overline{B}+C)$; 由 $\sigma_{yy} = 0$, 我们测量了 $4\overline{B}C/(\overline{B}+C)$ [24].

2. 柱垂直于器壁: 既然我们在液体方向施加了一个应力, 那么应该没有别的, 只存在一难以觉察的小频率的流动. 然而存在一个时间尺度, 在这个期间内分子不可能从一个管流到下一个管: 在一个给定的柱, 分子的数目是一个守恒量, 并且压强是均匀的 †. 我们考虑一个薄样品的情形 ($d \ll L =$ 侧向尺寸). 在这样的条件下, 膨胀完全由边界位移所决定 (不存在第 7.1.7 节中所描述的弯曲),

$$\theta = \frac{\delta d}{d}$$

样品所传送的应力是一个简单的压强项 $p = A(\delta d/d)$. 发现模量 A 具有 5×10^8erg cm^{-3} 的数量级 [25].

7.1.5.2 降低维数

多年前 G. Friedel 发明了一项技术, 可以使我们得到一个理想的适于研究单晶近晶相的非常漂亮的几何形式 [26], 后来 Harvard 小组又使这项技术得以应用 [24][27]. 用一个刀片将近晶相在一个带有孔洞 (典型直径为几个毫米) 的板上涂刮以形成 "自由悬挂膜", 膜的厚度由反射测量来监控, 从几千层变化到几层 (图 7.5(a)). 这是一个特别适合研究维度效应 (从三维到二维) 以及高分辨 X 射线工作的工具 [28][29].

† 压强在对应于柱的长度与声速之比的时间尺度内被平衡掉了. 考虑一个 100 μm 厚的样品, 我们得到 $\tau \sim 10^{-2}/10^5 \sim 10^{-7}$s.

图 7.5 (a) 典型的自由悬挂膜的形貌: 支板可以是一片显微镜的盖片, 样品的中间部分很薄 (几层到几百层甚至几千层), 膜的边缘显著变厚并且作为 "体积储库"; (b) 自由悬挂绞股 (在涂布方向展开), 环的直径典型地从几个微米到几百个微米, 同样, 在绞股的两个末端要厚得多并且作为 "体积储库".

膜为什么具有稳定性, 其原因如下: 刺破一片膜就要产生一个孔洞, 其能量主要来自两个部分:

1. 一个正的线张力, 它产生一个贡献 $2\pi N a_0 A_0 R$ (N, 层的数目; a_0, 层的厚度; A_0, 空气/液晶界面张力; R, 孔洞的半径).

[359] 2. 负的界面项 $-2(\pi A_0 R^2)$. (因子 2 来自于膜的两面, 负号来自于这样的事实, 在产生孔洞的过程中, 分子从界面移到体内不消耗界面能) 这样产生一个半径为 R 孔洞的能量为

$$W_R = 2\pi A_0 (N a_0 R - R^2) \tag{7.32}$$

对于一个小的 R, W_R 是正的并且孔洞的成核需要消耗能量. 对于大的 R, 随着孔洞打开得越来越大, 系统能量增加: 膜突然爆裂.

存在一个形成这样孔洞的位垒 (在临界半径 $R_c = N a_0/2$, 对应于 W_R 的极大值)

$$W_c = \frac{\pi A_0}{2}(N a_0)^2 \tag{7.33}$$

每单位面积上的成核频率为

$$f \simeq f_0 \exp(-W_c/k_B T) \tag{7.34}$$

其中 f_0 是系统的自然频率 (每平方厘米). 取 f_0 的值为声速的量级除以一个分子直径和一个分子面积之积并且取 A_0 的典型值 ($\simeq 30$ erg cm^{-2}), 我们估计

$$f \simeq 10^{26} \exp(-50N^2) \mathrm{s}^1 \mathrm{cm}^{-2}$$

当 $N=1$, $f \simeq 2\times 10^6 \mathrm{s}^{-1}$ 而 $N=2$, $f \simeq 10^{-59}\mathrm{s}^{-1}$. 能量位垒与 N^2 的相关性有一个惊人的结果. 鉴于一层膜几乎从未稳定过, 在适宜的条件下, 两层膜或更厚的膜应该保存几个月.

为什么近晶层不应该一层接一层地爆裂呢? 答案很简单: 不存在表面能的增益. 只保留 R 中的一项线性项, 并且除非获得弹性能 (这需要一个紧绷的样品, 将在下一章中讨论), 否则不存在不稳定性并且预料 R 会增长.

D. H. Van Winkle 和 N. A. Clark 已经发现了柱状相对应的几何形式 [360]
[30]: 类似于制作近晶相膜所用的技术, 涂刮柱状相材料横过一个孔洞, 便产生自由悬挂绞股 (图 7.5(b)). 以下列的方式可以理解它们的稳定性: 在柱状几何形式中 (7.30) 式为 (径向畸变为 u_r, 并且假定 $u_\theta = 0$, 加上与 z 和 θ 无关的条件)

$$F = \overline{B}\pi \int \left(\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}r}\right)^2 r\mathrm{d}r \tag{7.35}$$

因此, 表示极值条件要求

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}r}\right) = 0 \tag{7.36}$$

这给出

$$\frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}r} = \frac{r_0}{r} \tag{7.37}$$

或者

$$u_r = r_0 \ln\left(\frac{r}{r_\mathrm{c}}\right) \tag{7.38}$$

此处 r_0 是一个有待决定的常数并且 r_c 是数量级为一个柱直径 a_0 的短程截止. 因此包括界面能的总能量为 (每单位长度)

$$F = 2\pi\left\{\overline{B}r_0^2 \ln\left(\frac{R}{r_\mathrm{c}}\right) + A_0 R\right\} \tag{7.39}$$

此处 R 是绞股的外半径. 如果柱的数目不是恒定的, 那么就可以得到对应于 $R = 0$ 的极小值能量, 即, 绞股是不稳定的. 如果最大应力超过毁坏一个柱的临界值 σ_c

$$\sigma_\mathrm{max} = \overline{B}\frac{r_0}{a_0} > \sigma_\mathrm{c}$$

这种情形就会发生. 相反的, 如果 $\sigma_\mathrm{max} < \sigma_\mathrm{c}$, 那么绞股是稳定的, 可以阻止柱一个接一个消失. 柱的守恒定律为

$$R - u_r(R) = Na_0$$

这里 N^2 与绞股中柱的数目成正比 (比例因子取决于柱的精确结构并且数量级为 1).

[361] 消去 r_0 后, 自由能为

$$F = 2\pi\left\{\overline{B}\frac{(R-Na_0)^2}{\ln\left(\dfrac{R}{r_c}\right)} + A_0R\right\}$$

对于有限的 R, F 总有一个稳定的极小值. 因此, 当柱的数目恒定时, 液体射流的 Rayleigh 不稳定性就先出现了 [31]. 比值 $A_0/\overline{B} = e$ 具有长度的量纲, 长度应该是 a_0 的量级. 所以, 当 N 合理地大时 (宏观直径大于微米), R 接近 Na_0, 令 $R = Na_0 + u$ 并且求 F 的极小值, 得到

$$u \simeq -e\ln\left(\frac{Na_0}{r_c}\right)$$

因此柱位移是几个直径的量级, 但是 $\sigma_{\max} = -\overline{B}(e/a_0)$ 具有合理预料的 σ_c 的量级. 这样, 绞股能不能稳定就取决于系统的详细性质.

高分辨 X 射线工作 [32] 让我们知道在几十个微米厚的绞股中, 尽管柱轴已经非常明确了 (误差 $< 0.3°$), 但是几个畴常常共存. 足够的退火可以产生单晶.

7.1.6 外力引起的相变: Helfrich-Hurault 效应

我们首先考虑在两片玻璃片之间具有垂直排列织构的近晶 A 相. 未受扰动的近晶层平行于玻璃片平面 (x, y); 分子沿 z 轴排列, 在 x 方向对该系统施加一个磁场 $\boldsymbol{H}$, 并且假定抗磁各向异性 χ_a 是正的. 为了使磁能取极小值, 系统就要旋转其光轴, 但是在两个器壁上近晶层被强烈地钳制, 那么将会发生什么现象呢?

如果我们研究向列相, 就会期待在超过某个阈值之上找到一种 Frederiks 型的弯曲畸变, 如下结构的指向矢分量为

$$\begin{aligned} n_x(z) &\neq 0 \\ n_y &= 0 \quad (\text{恰在阈值之上 } n_x \ll 1) \\ n_z &\simeq 1 \end{aligned}$$

根据 (7.7) 式, 这相应于

$$u(x, y, z) = \text{常数} - xn_x(z),$$

[362] 即, 当近晶层从一块玻璃片排到另一块玻璃片时, 在两块玻璃片的附近近晶层以很高的密度堆积起来, 并且通过 (7.13) 式中的 $\overline{B}$ 项产生了无限大

的弹性能. 因此我们必须要提出另一种解, 从它也能得到非零的 n_x —— 即沿 $\boldsymbol{H}$ 的一些部分排列.

事实上在第 6 章研究电场作用下胆甾相的行为 (Helfrich 效应) 时, 就遇到过类似的问题, 不过那是在另一种层状系统中. 沿 x 方向层产生周期性的畸变 (图 7.6), 利用位移 u 表示, 这对应于

$$u(x,z) = u_0(z)\cos kx \tag{7.40}$$

其中 k 是一个确定的波矢, 后面将求出其最优值. (7.40) 式仍然与 z 有关, 因为在两片玻璃片上位移必须为零. 事实上, 对于小振幅畸变 (恰在阈值之上) 我们可以设 $u_0(z)$ 为正弦波, 在 $z=0$ 和 $z=d$ 处, $u_0(z)$ 均等于零, 这样就有

$$\left.\begin{aligned} u_0(z) &= u_0\sin(k_z z) \\ k_z &= \frac{\pi}{d} \end{aligned}\right\} \tag{7.41}$$

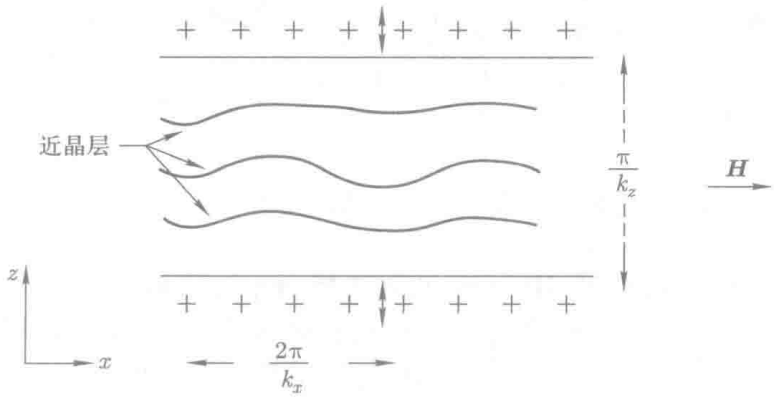


图 7.6 近晶 A 相的 Helfrich-Hurault 转变. 原则上, 施加一个磁场 **H** 就能产生这种转变. 实际上对于限制板施加一个机械张力来实现这种转变会更加方便.

近晶层的这种畸变所对应的局部确定的光轴为

$$\left.\begin{aligned} n_x &= -\frac{\partial u}{\partial x} = \epsilon\sin(k_z z)\sin kx \\ n_y &= 0 \\ n_z &\simeq 1 \end{aligned}\right\} \tag{7.42}$$

我们写下由 (7.13) 式导出的弹性自由能 $\langle F_{\mathrm{el}}\rangle$ (并且对样品厚度取平均)

$$\langle F_{\mathrm{el}}\rangle = \frac{1}{2}\epsilon^2\left[\overline{B}\left(\frac{k_z}{k}\right)^2\langle\cos^2 k_z z\rangle\langle\cos^2 kx + K_1 k^2\rangle\langle\sin^2 k_z z\rangle\langle\sin^2 kx\rangle\right] \tag{7.43}$$

[363]

我们还必须加上磁场项: 它与 (7.13) 式不同, 因为在现在这个例子中, 磁场位于近晶层平面内

$$\langle F_{\mathrm{mag}}\rangle = -\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\langle n_x^2\rangle = \frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2\epsilon^2\langle\sin^2 k_z z\rangle\langle\sin^2 kx\rangle \tag{7.44}$$

形式为 $\langle\sin^2\theta\rangle$ 和 $\langle\cos^2\theta\rangle$ 的所有的平均值都等于 1/2, 所以总自由能变为

$$\langle F_{\mathrm{el}} + F_{\mathrm{mag}}\rangle = \frac{\epsilon^2}{8}\overline{B}\left[\left(\frac{k_z}{k}\right)^2 + k^2\lambda^2\right] - \frac{\epsilon^2}{8}\chi_{\mathrm{a}}H^2 \tag{7.45}$$

当 (7.45) 式中 ϵ^2 的全部系数对于所有 k 值均为正值, 则未受扰动的排列是稳定的. 不稳定性首先出现在 (7.45) 式中第一个括号为极小 k 的值, 即为

$$k^2 = k_z/\lambda = \pi/\lambda d \tag{7.46}$$

因此畸变的最优波长 $(2\pi/k)$ (除了数值系数以外) 等于样品厚度 d 和微观长度 λ 的几何平均值. 这个结果在胆甾相中已经得到了实验证实, 在那里类似的方程是适用的 (λ 与螺距有关 [33]). 不过迄今为止在近晶相中还没有进行过这种实验, 问题在于要有非常大的样品或非常强的磁场. 为了明白这一点, 我们现在写出当 (7.45) 式中的弹性项和磁场项严格地相互抵消时所得到的阈值场强 H_{c}. 我们有

$$\chi_{\mathrm{a}}H_{\mathrm{c}}^2 = 2\overline{B}\left(\frac{k_z}{k}\right)^2 = 2\overline{B}k_2\lambda = 2\pi\frac{\overline{B}\lambda}{d} \tag{7.47}$$

(7.47) 式是 Hurault 受到 Helfrich 早期计算 [34] 的启迪而导出的. 该式表明 H_{c} 与 $d^{-1/2}$ 成正比. 这个结果与我们在通常的 Frederiks 转变所得到的结果, 即, $H_{\mathrm{c}} \sim d^{-1}$ 很不相同, 这里磁场随样品的厚度的增加而减小得更为缓慢. 将 (7.47) 式写成如下的形式

$$\chi_{\mathrm{a}}H_{\mathrm{c}}^2 = 2\pi\frac{K_1}{\lambda d} \tag{7.48}$$

并且利用估计值 $K_1 = 10^{-6}$ dyn, $\lambda = 20$ Å, $d = 1$ mm, 以及 $\chi_{\mathrm{a}} = 10^{-7}$ 我们得到 $H_{\mathrm{c}} \sim 60$ kG. 为了使 H_{c} 的值处于更方便的范围 (比如说 20 kG), 我们就需要近晶相单晶的厚度为 1 cm. 这样厚的样品已经制备出来. 然而存在一个严重的困难, 超过阈值时 (比如说, $H = 2H_{\mathrm{c}}$) 畸变振幅 ϵ 仍然很小, 近晶层的起伏强烈地受到层间距离 (几乎) 恒定的限制. 在这种情形下, 我们说这是一个 "鬼相变", 在形式上它是存在的, 但却很难观察到 †.

[364]

† 光散射实验是敏感的, 足以证实这样的畸变, 但是人们宁愿利用其他的现象来研究近晶相弹性的特点并且测量 $\overline{B}$ 和 K_1. 另一个导致近晶 A 相在磁场作用下产生类似鬼相变的几何形式在参考文献 35 中有更详细的讨论.

对于柱状相可以进行类似的考虑. 很明显, 关于在近晶相中观察到场效应的评述在柱状相中也适用. 因此, 除非我们能够制备大的单晶样品, 否则将不会观察到场驱动不稳定性. 鉴于这个原因, 我们宁可关注下节中将要描述的力学不稳定性.

7.1.7 外力引起的相变: 机械张力产生的起伏

7.1.7.1 近晶相

如果把具有垂直排列的近晶 A 相置于机械张力的作用下, 人们就能观察到 Helfrich–Hurault 型的近晶层周期起伏, 其波长 $2\pi/k$ 正比于样品厚度 d 的平方根, 如 (7.46) 式那样. 这种显著的形变只在张力作用下出现 (在压力作用下不出现). Delaye、Ribotta 和 Durand 通过光在周期起伏的近晶相的衍射发现并研究了这个现象 [36a], Harvard 小组也独立地预言了这个效应 [36b].

这种机械–光效应很容易理解. 如果我们假定在进行研究时, 样品中近晶层的数目是一定的 (改变这个数目必须涉及位错的运动, 这将在后面讨论), 那么当系统膨胀时, 就有两种不同的行为: 一种是近晶层均匀地扩张 (这需要耗用相当高的能量, 这个能量和弹性模量 $\overline{B}$ 成正比); 另一种是近晶层的厚度基本保持不变, 但是设法用图 7.6 所示的起伏来填满所有的空间. 在高应变时, 后一种变化更容易发生.

这个阈值可以借助于允许产生有限应变的弹性能公式 (7.13) 的简单推广来进行分析. 在许多实际问题中这种推广很有用. 这里对这种推广稍微详细地做些描述, 我们仍然只要写出与层的膨胀有关的能量就够了

$$F_{\mathrm{dil}} = \frac{1}{2}\overline{B}\gamma^2 \tag{7.49}$$

但是必须改进 $\gamma = \partial u/\partial z$ 的线性形式, 首先考虑近晶层均匀倾斜的情形. [365]
在最低阶

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0$$
$$\frac{\partial u}{\partial x} = -n_x \quad (\ll 1)$$

现在记住, 在我们的问题中整个近晶层的数目保持不变, 这表示沿 z 测量它们之间的距离仍然等于未受扰动的间隔 a, 但是它们之间的实际距离是 $a\cos n_z \cong a\left(1-\frac{1}{2}n_x^2\right) < a$.

因此在这种情形下, 膨胀很小 (取二次项)

$$\gamma = -\frac{n_x^2}{2} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2$$

现在再回到普遍情形 (其中 u 与 x 和 z 都有关, 但是层的数目仍然保持不变), 我们有

$$\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{n_x^2}{2} \tag{7.50}$$

弹性能的形式仍然为

$$F = \frac{1}{2}\overline{B}\gamma^2 + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2 \tag{7.51}$$

此处 γ 由 (7.50) 式给出, 现在我们把位移 u (或者是所得到的膨胀) 分成两项

$$\begin{aligned} u &= u_0 + u_1(x,z) \\ \gamma &= \gamma_0 + \gamma_1 \end{aligned} \tag{7.52}$$

式中 $u_0 = \gamma_0 z$ 是与所施加的应变 $\gamma_0(\gamma_0 > 0)$ 相关的均匀位移, 而 u_1 将描写起伏. 我们只对起伏突然出现的阈值感兴趣: 因此 γ_0 和 u_0 都是有限的, 而 u_1 是无限小量. 然后将自由能 (7.51) 式展开到 u_1^2 项, 我们发现

$$F = F_0 + \overline{B}\gamma_0\frac{\partial u_1}{\partial z} - \overline{B}\gamma_0\frac{n_x^2}{2} + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}\right)^2 \tag{7.53}$$

对 z 进行积分, 结果线性项 $\partial u_1/\partial z$ 为零 (既然 u_1 在两块板上都定义为零), 所感兴趣的新项是第三项, 在形式上它与产生不稳定性的磁场 $\boldsymbol{H}$ 的效应相同, 两者的对应关系为

[366]

$$-\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{a}}H^2 n_x^2 = -\overline{B}\gamma_0 n_x^2 \tag{7.54}$$

因此我们所有关于 Helfrich-Hurault 阈值的讨论都可以用到现在这种情形, 不稳定模式的空间波长仍然由 (7.46) 式给出, 而应变 γ_{oc} 的阈值由 (7.47)(7.54) 式求出为

$$\gamma_{\mathrm{oc}} = 2\pi\frac{\lambda}{d} \tag{7.55}$$

典型地, 这相应于样品厚度只增加 $2\pi\lambda \sim 150$ Å, 所以尽管 γ_0 比 γ_{oc} 大得多, 但是这样的应变还是很容易产生. 在这种情形下, 畸变完全能够看得见, 因此机械耦合比磁耦合要方便得多.

在阈值时畸变具有与 (7.40) 式和 (7.41) 式相同的平面波结构. 随后的膨胀引起二次不稳定性, 这将产生方格图像并且最终得到抛物线型焦锥畴的方形阵列 [37]†.

† 在第 9 章中将讨论近晶相中的位错和焦锥畴.

必须强调张力产生的畸变态是亚稳态: 如果我们等待的时间足够长, 样品中近晶层的数目就会倾向通过位错的运动来调整自己. 实际上, 人们发现稳定性强烈地取决于扰动的振幅 γ_0: 如果 γ_0 不是很大 (尽管比 γ_{oc} 大), 那么起伏只能持续很短的时间; 而如果 γ_0 很大那么周期性畸变就不再是连续的了 (比如像焦锥畴这样的缺陷有可能出现), 而且它们非常难以恢复; 这种性质类似于第 6 章所讨论的胆甾相的存贮模式.

最后注意到我们已经讨论了 (7.13) 式最简单的修正, 它允许我们理解起伏不稳定性实验; 其他的非线性也包括在内 (几何或物理的起因), 但是在寻常的实验条件下它们并不起着基本的作用.

7.1.7.2 柱状相

实验表明起伏不稳定性类似于近晶相中的情形. 看一下图 7.6, 很难说我们是从侧面看在研究近晶层还是在研究平行于图平面的柱 (和图 7.4(a)(b) 比较). 这说明对于在 x, z 平面内偏振的模式来说, 两个系统的行为是相同的. 这样, 将近晶相的结果直接外推就会预言, 超过位移阈值

$$\delta d = d\gamma_{oc} = 2\pi\widetilde{\lambda}_3 \tag{7.56}$$

将存在不稳定性 [16].

其中 [367]

$$\widetilde{\lambda}_3 = \sqrt{K_3/(B+C)} \tag{7.57}$$

沿着柱的波矢为

$$k^2 = \pi/\widetilde{\lambda}_3 d \tag{7.58}$$

实际上, 情况要更微妙些: 为了探查 y 方向的起伏, 我们必须研究系统的稳定性与波矢 $k_x = \pi/d, k_y, k_z$ 的位移 u_x 和 u_y 之间的关系 (图 7.7(a)(b))[37].

对于 $2C > B$, 第一个不稳定性是近晶型的 ($Uy \equiv 0$).

对于 $2C < B$, 在 x 和 y 方向上柱都偏离并且起伏图像是二维的. 向这个调制态的转变应该是不连续的. 按照数量级 k_y 标度为 k_z (如同 $(\lambda d)^{-1/2}$) 以及在阈值时位移标度为 λ, 这种情形还没有观察到.

另一种感兴趣的不稳定性是由与表面正交的柱受到压缩应力所得到的 (沿 z 轴)(图 7.8). 我们再次考虑薄样品的情形 [16]. 正如在第 7.1.3 节中评述的那样: [368]

- 在非常小的频率下, 既然我们在流体方向挤压样品, 那么除了流动以外什么都不会出现.

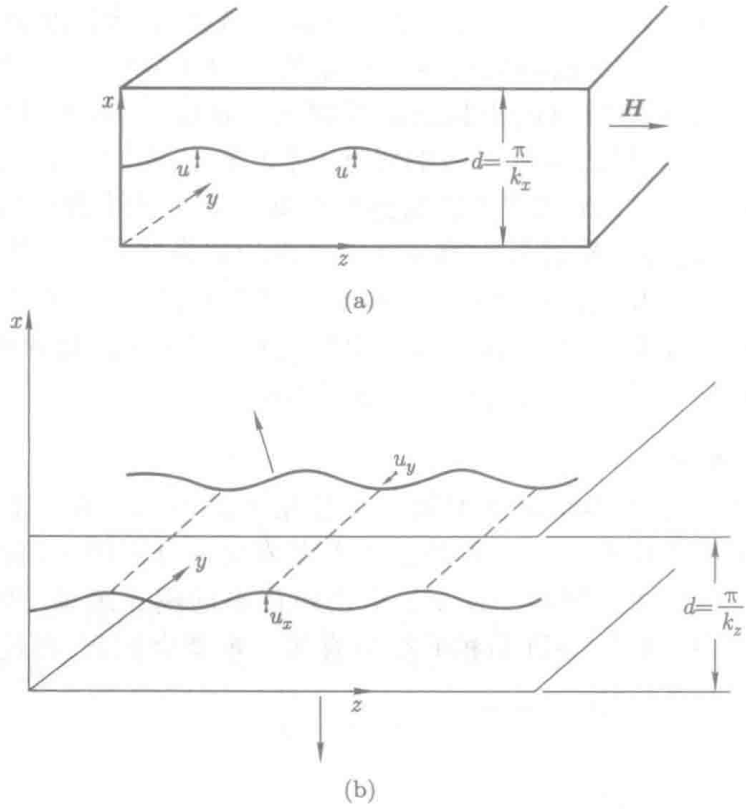


图 7.7 (a) 柱状相中的 Helfrich-Hurault 转变. 对于 $\frac{1}{2}B < C$, 这个情形与近晶相中相同 (畸变在 x, z 平面上); (b) 对于 $\frac{1}{2}B > C$, 我们从沿 x 所施加的方向得到一个二维的图形 (注意 u_x 和 u_y 不等于零).

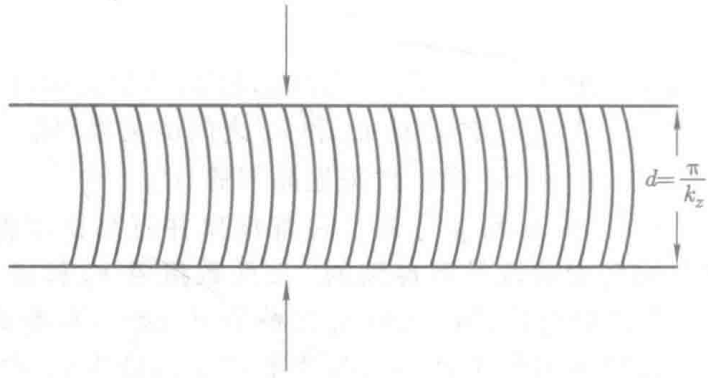


图 7.8 在 "薄" 方式中的弯曲不稳定性

• 在渗透不可能发生的时间尺度内 †, 在给定的柱内分子的数目是

† 渗透的特征将在第 7.2 节中描述.

一个恒定的量, 利用这个守恒方程直接给出 θ (在下面的讨论中我们假定 $\nabla_y u_x = 0$).

• 相关的能量由 (7.30) 式给出.

于是由一个给定的柱的总长度的变化简单地得出膨胀为 (除以平衡长度 d)

$$\theta = \frac{\delta d}{d} + \frac{1}{2d}\int_0^d (\nabla_z \boldsymbol{u})^2 \mathrm{d}z \tag{7.59}$$

我们寻找简单的弯曲

$$u_x = \alpha \sin\frac{\pi z}{d}, \quad u_y = 0 \tag{7.60}$$

由 (7.50) 式的推广得到

$$\gamma_x = \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)^2 = -\frac{\alpha^2\pi^2}{2d^2}\cos^2\frac{\pi z}{d} \tag{7.61}$$

利用 (7.59)—(7.61) 式, 弹性能 (7.30) 式的 α^2 部分可以写作 (每平方厘米)

$$F = d\frac{\alpha^2}{4}\left((A-D)\frac{\delta d}{d}\frac{\pi^2}{d^2} + K_3\frac{\pi^4}{d^4}\right) \tag{7.62}$$

对于位移 (负号对应压缩情况) [369]

$$\delta d_{\mathrm{c}} = -\frac{\pi^2 K_3}{d(A-D)} \tag{7.63}$$

(7.62) 式变得不稳定.

取 $(A-D) \sim 10^9 - 10^8$ erg cm^{-3}, $K_3 \sim 10^{-6}$ dyn, 以及 $d \sim 10^{-3}$cm, $\delta d_{\mathrm{c}} \simeq 10^{-11} - 10^{-10}$cm!! 这个极其小的数表明, 除非分子能够从一个柱流到另一个柱, 这个系统在实际情况下不可能呈单晶态.

实验确实证实了起伏和弯曲不稳定性 [20,22,38]. 阈值证明是比预想的要大得多. 如果我们考虑对应于无缺陷的结果, 那么就暗示, 假定弹性常数为 10^8 erg cm^{-3}, 那么 K_3 的值要比向列相的大 10^6 倍. 由 "线" 连接点缺陷的结果可以看到这个现象.

7.1.8 外力引起的相变: 近晶 A 相中的热–光效应

在近晶 A 相中产生 Helfrich–Hurault 起伏的另一个实验装置是 Kahn 提出来的 [40]. 一个垂直排列的样品置于一个强光束的照射之下, 由于材料对光有一定的吸收, 故样品被少许加热, 然后光强突然减少: 于是样品便冷却下来, 这时近晶层倾向于收缩. 如果样品厚度 d 保持不变, 这就产生了起伏; 畸变以非常细的方格形式出现.

既然 Kahn 效应能使我们在近晶相中非常小的尺度上存储信息, 即利用适当强度的光束可以写、读和擦去信息, 所以这种 Kahn 效应在技术上会有一些有意义的应用.

直接的焦耳热基本上有相同的效应 [41]. 实际上, 为了得到由尽可能小的畴组成的织构, 将样品加热到各向同性相在技术上是有意义的. 快速冷却提供了一个强烈的散射织构, 这可以应用在显示器件上. 这就是"写"序列. 在电场作用下冷却很容易实现擦除. 注意, 既然杂散电场对近晶相地址没有影响 (参看, 鬼相变!), 所以这种显示具有良好的多路驱动特性, 并且有快的响应时间: 最慢的响应是由热扩散率提供: $\tau \simeq 1/Kq^2$, 其中 $q \simeq \pi/d$. 取 $d \simeq 10^{-3}$ cm $K \sim 10^{-2}$ cm^{2}s^{-1}, 得到 $\tau \sim 10^{-5}$ s. 这比典型的向列相显示要快得多. 然而, 有一个缺点, 功耗不再是忽略不计的了.

[370] **7.1.9 涨落**

7.1.9.1 近晶 A 相

我们回到一个未受扰动单畴的近晶 A 相中来并且研究近晶层位置的自发涨落. 这些涨落特别控制着光散射和 X 射线散射 (记得: 第 1 章 X 射线段落).

为了决定涨落的振幅, 我们从 (7.13) 式出发 (为简单起见令 $H=0$) 并且对位移 $u(r)$ 进行 Fourier 变换得到 u_q. 利用各种 u_q, 自由能 F 取如下的形式

$$F = \sum_q \frac{1}{2}(\overline{B}q_z^2 + K_\perp q_\perp^4)|u_q|^2 \tag{7.64}$$

其中 $q_\perp^2 = q_x^2 + q_y^2$, 将经典的均分原理应用到 (7.64) 式, 我们得到热平均

$$\langle |u_q|^2 \rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{\overline{B}q_z^2 + K_1 q_\perp^4} = \frac{k_\mathrm{B}T}{\overline{B}(q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4)} \tag{7.65}$$

现在我们讨论这些涨落如何可以被光散射检测出来. 在未受扰动的状态, 介电张量 $\boldsymbol{\varepsilon}$ (在感兴趣的光频率) 有三个非零的分量

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \epsilon_{yy} = \epsilon_\perp \\ \epsilon_{zz} &= \epsilon_\parallel = \epsilon_\perp + \epsilon_\mathrm{a} \end{aligned} \tag{7.66}$$

在涨落系统, 由于密度和层间距离的变化, 我们首先对 $\epsilon_\parallel$ 和 $\epsilon_\perp$ 的大小做些修正: 它们类似于在常规液体中所发现的那样并且将不产生任何奇特的效应 (对这一点做更详细的讨论, 见参考文献 42). 我们也预料光轴 $\boldsymbol{n}$ 相对于层法线有一定的偏离会对消偏振散射有贡献, 不过正如已经提及的那样, 在小波矢 $\boldsymbol{q}(q\lambda \ll 1)$ 的情况下, 这些偏离并不重要.

最后, 最有趣的贡献是与近晶层系统可能的旋转有关, 分子仍然垂直于局域层. 与这样旋转相关的介电张量的涨落 $\delta\varepsilon$ 可以写为 (如在第 3 章中对向列相所做的那样)

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \epsilon_\perp + \epsilon_{\mathrm{a}}\boldsymbol{n}:\boldsymbol{n}$$

$$\delta\boldsymbol{\varepsilon} = \epsilon_{\mathrm{a}}[\delta\boldsymbol{n}:\boldsymbol{n} + \boldsymbol{n}:\delta\boldsymbol{n}]$$

利用 (7.7) 式, 上式给出两个非零项 [371]

$$\left.\begin{aligned}\delta\epsilon_{xz} &= -\epsilon_{\mathrm{a}}\frac{\partial u}{\partial x}\\ \delta\epsilon_{yz} &= -\epsilon_{\mathrm{a}}\frac{\partial u}{\partial y}\end{aligned}\right\} \tag{7.67}$$

假定 ϵ_{a} 不太大, 由 Born 近似公式给出散射强度 (对于一个给定的散射波矢 $\boldsymbol{q}$)

$$I(q) = \langle|\boldsymbol{i}\cdot\delta\varepsilon(q)\cdot\boldsymbol{f}|^2\rangle \tag{7.68}$$

因此为了获得强散射, 让入射偏振矢量 $\boldsymbol{i}$ 沿 z 轴方向, 而出射偏振矢量 $\boldsymbol{f}$ 位于 x, y 平面内 (或者相反) 是有利的. 我们假定这个条件实现了, 于是利用 (7.65)(7.67) 和 (7.68) 式, 我们得到

$$I = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\overline{B}}\epsilon_{\mathrm{a}}^2\frac{q_\perp^2}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4} \tag{7.69}$$

(7.69) 式预言存在两种广泛不同的方式.

1. 如果 $\boldsymbol{q}$ 是倾斜的 ($q_z \sim q_\perp \neq 0$), 既然对可见光来说 $q\lambda \ll 1$, 我们可以写出

$$I \sim \epsilon_{\mathrm{a}}^2\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\overline{B}}\frac{q_\perp^2}{q_z^2} \tag{7.70}$$

强度 $\boldsymbol{I}$ 具有 $k_{\mathrm{B}}T/\overline{B}$ 的量级, 即, 可以与在常规液体中所观察到的强度相比. 注意, "倾斜" 情形对应于透射实验中大部分散射事件; (7.70) 式指出, 近晶 A 相 (在单畴织构中) 不应该像向列相那样混浊. 所观察到的事实确实是这样.

2. 如果 $\boldsymbol{q}$ 位于近晶层的平面内 ($q_z = 0$), 则强度变为

$$I = \epsilon_{\mathrm{a}}^2\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\overline{B}\lambda^2 q^2} = \epsilon_{\mathrm{a}}^2\frac{k_{\mathrm{B}}T}{K_1 q^2} \tag{7.71}$$

(7.71) 式具有第 3 章中所发现的向列相散射强度的形式, 并且预示强度很大. 物理上, 当层形变时, 模式 $q_z = 0$ 是纯起伏模式 (图 7.9), 但是层间距并不变. 这种类型的涨落所需要的能量很小, 但振幅很大.

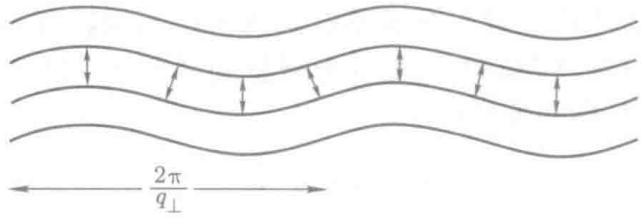


图 7.9 近晶相的纯起伏. 在这个模式中层间距不受影响.

条件 $q_z = 0$ 限制了强度散射在一个圆锥上 (图 7.10). 圆锥角定义得非常明确: 从 (7.69) 式我们看到当

[372]

$$\left.\begin{aligned} q_z^2 &< \lambda^2 q^4 \\ \frac{q_z}{q} &< \lambda q \sim 10^{-3} \end{aligned}\right\} \tag{7.72}$$

强度 $\boldsymbol{I}$ 变大了. 这暗示散射实验必须只在极好的单畴样品中进行, 并且样品厚度 d 必须较大, 以保证起伏模式不被限制界面所钳制. 在 (7.72) 式中取代 $q_z \to \pi/d$ 就得到对 d 的要求. 在这种几何形式中已经观察到由于热起伏所产生的光散射 [43], 但是平面几何形式 (即, 近晶层垂直于表面) 更适合这种研究 [44]. 可以检验完整的公式 (7.69) 并且从实验得到 $\overline{B}$ 和 K_1. 人们再次发现 $\overline{B}$ 在 $10^7 - 10^8$ erg cm^{-3} 的范围内, 并且 K_1 常常与它在向列相中的值几乎相同.

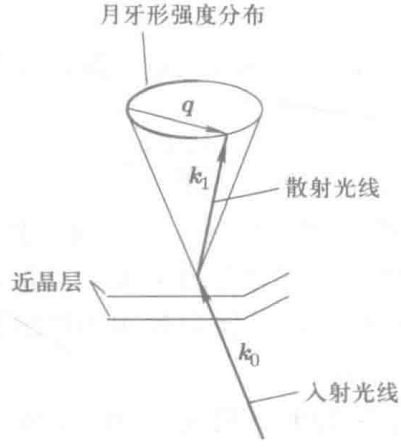


图 7.10 在一个理想的近晶相样品中光散射强度的分布. 为了简单起见, 忽略了两个偏振 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 的折射率之差: 于是 $\boldsymbol{k}_0$ 和 $\boldsymbol{k}_1$ 有同样的长度.

[373]

7.1.9.2 柱状 D 相

如同在向列相那样, 在 $(\hat{\boldsymbol{z}}, \boldsymbol{q})$ 平面内偏振的 $\boldsymbol{u}$ 的涨落 (图 7.11 中的方

向 1) 和 $\boldsymbol{u}$ 在垂直于该平面偏振的涨落自然在 Fourier 空间分离. 因此

$$F=\sum_q\left\{\frac{1}{2}[(\overline{B}+C)q_\perp^2+K_zq_z^4]|u_1(q)|^2+\frac{1}{2}[Cq_\perp^2+K_zq_z^4]|u_2(q)|^2\right\} \tag{7.73}$$

均分原理 (再次) 给出

$$\left.\begin{aligned}|u_1(q)|^2&=\frac{k_\mathrm{B}T}{(\overline{B}+C)q_\perp^2+K_zq_z^4}\\|u_2(q)|^2&=\frac{k_\mathrm{B}T}{Cq_\perp^2+K_zq_z^4}\end{aligned}\right\} \tag{7.74}$$

(7.73) 式和 (7.74) 式之间的相似性是显著的, 但是注意到 $\boldsymbol{q}_\perp$ 和 q_z 已经相互交换过了. 在近晶相中在 $q_z=0$ 的平面内, 一级弹性常数的贡献为零; 但是在柱状相中只有沿着 $\boldsymbol{q}_\perp=0$ 的线, 一级弹性常数的贡献才为零.

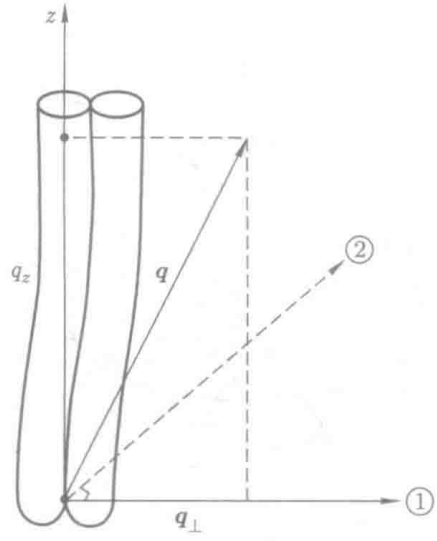


图 7.11 对于一个给定的波矢, 柱位移分解成独立的分量.

利用以前使用过的相同的限制性条件, 主要的介电张量的变化为

$$\left.\begin{aligned}\delta\epsilon_{z1}&=\epsilon_\mathrm{a}\frac{\delta u_1}{\delta z}\\\delta\epsilon_{z2}&=\epsilon_\mathrm{a}\frac{\delta u_2}{\delta z}\end{aligned}\right\} \tag{7.75}$$

并且散射强度为

$$I_\mathrm{HV}\propto I_\mathrm{VH}\propto\langle|\delta\epsilon_{z2}(a)|^2\rangle=\epsilon_\mathrm{a}^2\frac{k_\mathrm{B}Tq_z^2}{Cq_\perp^2+K_3q_z^4} \tag{7.76}$$

[374]

$$I_{\mathrm{VV}} \propto \langle|\delta\epsilon_{z1}(q)|^2\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}Tq_z^2}{(\overline{B}+C)q_\perp^2 + K_3q_z^4} \tag{7.77}$$

(V 指在 $\{z,1\}$ 平面内电场的偏振, H 指图 7.11 中方向 2 的偏振; 通常第一个 (第二个) 下标指入射 (散射) 光的偏振.)

(7.76) 和 (7.77) 式隐藏了几何因素: 这些因素证明对 (7.76) 式是不重要的, 但是对 (7.77) 式是重要的. 确实, 对散射有影响的源项很容易证明和

$$\delta\varepsilon(q)(k_z^{\mathrm{s}}D_z^1 - k_1^{\mathrm{s}}D_1^1) \quad (\boldsymbol{k}^{\mathrm{s}} = \boldsymbol{k}^{\mathrm{i}} + \boldsymbol{q})$$

成正比. 此处 $\boldsymbol{D}$ 是位移矢量, 当 $\boldsymbol{q}_\perp = 0$ 时, $k_1^{\mathrm{s}} = k_1^{\mathrm{i}}$, 但是 $k_z^{\mathrm{s}} = -k_z^{\mathrm{i}}$ 源项 ($\propto \boldsymbol{k}^{\mathrm{i}} \cdot \boldsymbol{D}^{\mathrm{i}} = 0$) 为零. 结果散射基本上只集中在两点 (图 7.12)(注意: 对应于 I_{VH} 的散射在几何图形上和对应于 I_{HV} 的散射是不相同的). 柱状相这种有趣的奇特现象还没有观察到, 或许是因为很难得到大块高质量的样品.

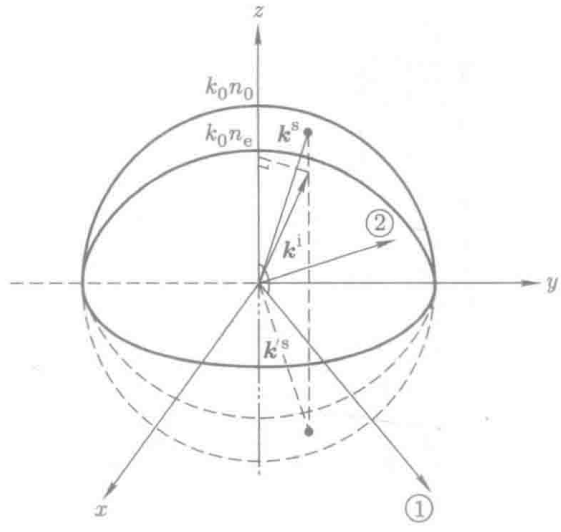


图 7.12 I_{VH} 的几何图形. 在 (1, 2) 平面内偏振的入射光的两个光散射点. 它们对应于在 2 方向上偏振的光 (注意, $\boldsymbol{k}^{\mathrm{i}}$ 的端点位于在 k_0n_e 的表面上, $\boldsymbol{k}^{\mathrm{s}}$ 和 $\boldsymbol{k}'^{\mathrm{s}}$ 的端点位于在 k_0n_0 的表面上) $k_0 = \omega/c$.

7.1.9.3 近晶 C 膜

与近晶 A 相比较, 近晶 C 相的新特征在于存在额外的动力学变量 Ω_z. 正如 Harvard 小组所表明的 [24][27], 自由悬挂膜的几何形式特别适于挑出这个变量. 对于比膜厚大的波长来说 (在光散射实验中基本上总是这种情况), 自由悬挂近晶 C 相表现得本质上像二维向列相 [45]. 每单位表面面积的自由能可以写为

$$F=\int\frac{1}{2}\left[B_1^*\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial x}\right)^2+B_2^*\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial y}\right)^2\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{7.78}$$ [375]

其中 $B_1^*\simeq d\widetilde{B}_1$ 并且 $B_2^*\simeq d\widetilde{B}_2$ (d 是膜厚). $\widetilde{B}_1$ 和 $\widetilde{B}_2$ 是 $\boldsymbol{c}$ 指向矢的弯曲和展曲弹性常数.

光散射实验允许图 7.13 的测量

$$\langle\Omega_z(\boldsymbol{q})\Omega_z(-\boldsymbol{q})\rangle=\frac{k_\mathrm{B}T}{B_1^*q_x^2+B_2^*q_y^2} \tag{7.79}$$

薄膜测量表明和体内值相比存在一个系统的偏离. 这说明表面和体内之间的结构差异. 最好的方法就是用 X 射线的工作来证实, 但是不参考相变的话就没有办法描述.

在第 1 章中我们强调液晶中的短程、长程和准长程的概念并且宣称向列相显示出三维长程序, 但是在二维只有准长程序 [45]. 最近, $\langle\Omega_z^2(r,t)\Omega_z^2(r',t')\rangle$ 的直接测量清楚地证实了存在与二维相联系的对数相关性 [46][47].

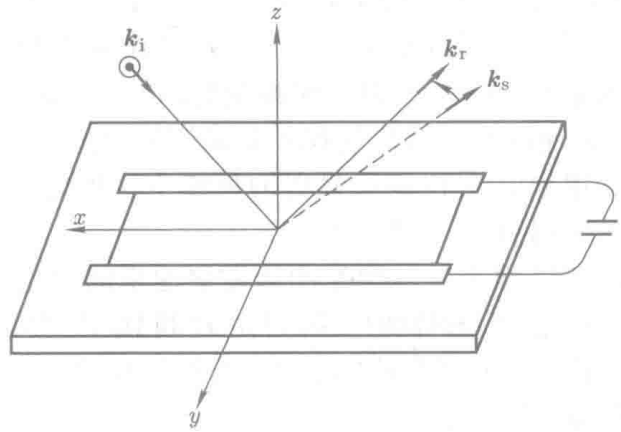


图 7.13 Young 等人 [24] 所用的自由悬挂近晶 C 膜的几何形式. 图中内部平行四边形代表一片显微镜玻璃盖板上的一个长方形的孔, 在孔上涂刮出一层近晶 C 膜. 孔的长边上的电极使得可以在 y 方向施加电场, 在铁电 S_C^* 的情形下这个方向具体指定了偏振方向 $\boldsymbol{P}_0$. $\boldsymbol{k}_\mathrm{i},\boldsymbol{k}_\mathrm{r},\boldsymbol{k}_\mathrm{s}$ 代表与样品相交的光束的入射波矢、镜面反射波矢和散射波矢. 在图中所示的样品中, $q_x\neq 0, q_y=0$, 入射偏振沿 y 方向而散射偏振在 x,z 平面内. 散射是由于 $\delta\varepsilon_{xy}$ 涨落所引起的, 在涨落小的情况下, 它与 Ω_z 成正比.

7.2 手性近晶相和柱状相的连续体描述 [376]

7.2.1 手性 S_A^* 和 S_C^*

S_A 和 S_A^* 在哪些方面不同呢? 既然在它们的构建中我们只使用了平移和旋转不变性, 那么很清楚弹性和挠曲电表达式是相同的. 另一

方面我们认为在 S_A^* 中存在旋光率 (预料具有各向同性相的量级), 而在 S_A 中则没有. R.B.Meyer 已经指出了另一个有趣的差别 [48]: 旋转 $\Omega_x = -\delta n_y, \Omega_y = \delta n_x$ 它们是膺矢量, 遍布在电场上并且对自由能有贡献. (注意现在允许膺标量系数.) 当然仅仅旋转并不能改变自由能: 它只是相对近晶层旋转, 就是说

$$F_e = e\left[\left(\Omega_x - \frac{\partial u}{\partial y}\right)E_x + \left(\Omega_y + \frac{\partial u}{\partial x}\right)E_y\right] \tag{7.80}$$

这个耦合描述了 "电斜" 效应. 知道了它要求能量

$$F' = \frac{1}{2}D\left[\left(\Omega_x - \frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\Omega_y + \frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right] \tag{7.81}$$

来使得指向矢与层法线斜交, 我们就发现电场在 S_A^* 里诱发了这种倾斜. 例如, 对于固定的层有

$$\Omega_x = -eE_x/D \tag{7.82}$$

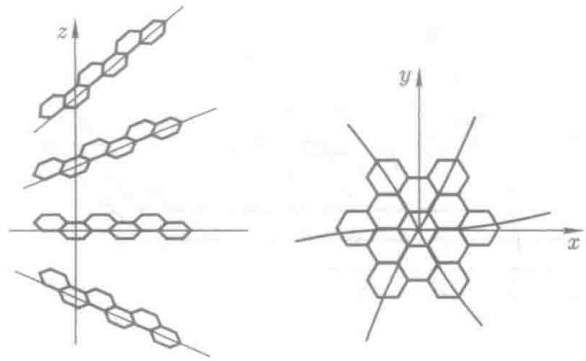
既然我们说到相对于近晶层的旋转, 那么旋转的特征时间并不取决于波长, 因此是 "微观的". (典型地, $\tau = \gamma/D$, 黏滞率 γ 可以估计为向列相扭曲黏滞率的量级 ~ 1P, 远离任何相变时, $D \simeq 10^7 \mathrm{ergcm}^{-3}$ [49], 因此 $\tau \sim 10^{-7}$s.) 这种线性的电光效应从本质上来讲是快速的! 尽管在早期的试验中这种效应很小 [50], 但是在最近的系统中这种效应相当大并且导致一些有意义的应用 [49].

S_{BHex}^* 怎么样呢? 很明显, 对 S_A^* 相所发展起来的讨论在这里也适用. 其挠曲电项就是 S_{BHex} 相的挠曲电项, 但是 $\boldsymbol{E}$ 和 Ω_z 之间以及 $\nabla\boldsymbol{E}$ 和 $\nabla\Omega_z$ 之间的额外耦合都是允许的 (图 7.14(b)). 然而最重要的特征就是在 z 方向键序的螺旋进动 (图 7.14(a)). 确实, $\partial\Omega_z/\partial z$ 是一个能进入自由能的膺标量, 结果基态包含一个非零的 $\partial\Omega_z/\partial z$.

[377] **7.2.2 手性 S_C^* (S_I^*, S_F^* 和 S_k^*)**

正如我们在第 1 章中已经注意到的, 表征这些系统的对称性元素只是 C_2. 它既垂直于近晶层法线又垂直于第 7.1.2 节中定义的倾斜方向 ($\mathbf{c}$). 我们也指出, 由于具有这种对称性, 这些相应该是铁电的, 电极化沿着 C_2 轴.

利用在第 7.1.2.3 节中所定义的 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{c}, \boldsymbol{p}$ 矢量, 我们来构建这些系统的自由能. 在非手性近晶 C 相中, 所有的 $\nabla\boldsymbol{k}(\boldsymbol{c}, \boldsymbol{p})$ 中的线性项都不允许出现在自由能中, 因为它们与反演对称性不相容. 现在有些相可以了: 它们类似于胆甾相的 Frank 能量中的 $\boldsymbol{n}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{n}$ 项 (第 6 章).



(a) (b)

图 7.14 (a) S_B^* 中的键序扭曲; (b) 在穿过近晶层的电场 E_z 作用下所引起的畸变:$\nabla_\perp \Omega_z \propto E_z$. 注意我们不能用这样的畸变来充满空间: 在 S_{BHex}^* 中, 当超过一个给定的阈值, 电场就会产生一排缺陷. 注意电场 E_x 简单地会产生一个扭曲 $\partial\Omega_z/\partial z$ 的 x 梯度. 注意 E_z 和 E_x 分别对展曲 $\nabla_\perp u$ 和弯曲 $\partial^2 u/\partial z\partial x$ 产生同样的效应. 在 (a) 和 (b) 中, 六边形只是肉眼观察键序的向导, 它们并不代表位置序.

在第 7.1.2.3 节的问题中, 我们写出表征 S_C 相的所有独立矢量. 沿着 $\boldsymbol{p}$ 方向指向的矢量都能进入 S_C^* 相的自由能. (注意, 当我们允许极化进入时, 同样的讨论也成立.)

$$\left.\begin{aligned}&(\boldsymbol{p}\cdot\nabla\gamma)\boldsymbol{p}\\&(\boldsymbol{p}\cdot\nabla\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{p}\\&(\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\\&(\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\end{aligned}\right\}\tag{7.83}$$

[378]

因此弹性能的一级部分为 †

$$F_1 = D_1(\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p}) - D_2(\boldsymbol{p}\cdot\nabla\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{c}) + D_3(\boldsymbol{k}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p}) + D_4(\boldsymbol{p}\cdot\nabla\gamma)\tag{7.84}$$

在不可压缩的限制下, D_4 项可以忽略. 利用 Ω 矢量场

$$F_1 = D_1\frac{\partial\Omega_z}{\partial x} + D_2\frac{\partial\Omega_x}{\partial x} + D_3\frac{\partial\Omega_z}{\partial z} + D_4\frac{\partial\Omega_x}{\partial z}\tag{7.85}$$

(7.84) 和 (7.85) 式是互补的阐释.

我们首先考虑 D_1 项: 它倾向弯曲 $\boldsymbol{c}$ 指向矢 (即展曲电极化), 如图 7.15 所示. 但是事实上, 在许多实际情况下, D_1 没有可观察到的效应. 确实

$$(\boldsymbol{c}\cdot\nabla\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{p}) = -(\boldsymbol{c}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{c})\cdot\boldsymbol{p} = (\operatorname{curl}\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{p}) = (\operatorname{curl}\boldsymbol{c})_z$$

(由第 3 章可知, 既然 $\boldsymbol{c}^2 = 1$, 故 $\boldsymbol{c}\times\operatorname{curl}\boldsymbol{c} = -(\boldsymbol{c}\cdot\nabla)\boldsymbol{c}$.)

† D_2 前面的负号是为了和前面的编写惯例相一致.

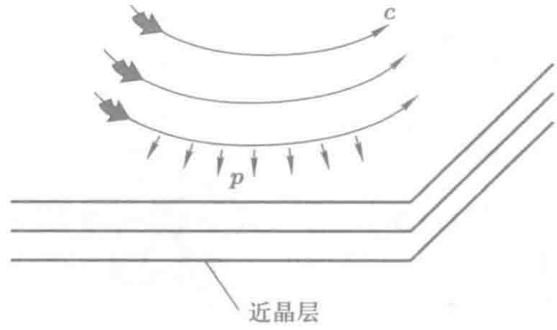


图 7.15 手性近晶 C 相中一种畸变模式. $\boldsymbol{c}$ 指向矢倾向弯曲, 然而, 这不是填满空间的结构.

如果 $\boldsymbol{c}$ 是连续的 (没有奇异线), 那么 $\operatorname{curl}\boldsymbol{c}$ 的体积分可以转变成面积分: 因此, D_1 项对体能没有贡献. 如果分子被强烈地锚定在限制界面上 (非简并情形), 那么就观察不到表面项 D_1. 在这种情形下, D_1 项只可能有的效应就是产生一个有限的缺陷密度 [51]. 为了讨论它们的稳定性, 我们必须考虑与它们电荷关联的电学项 (例如 $\operatorname{div}\boldsymbol{p}\neq 0$) 及其核心能.

[379] D_2 项倾向于将一个平面层转变成一个扭曲缎带. 这种类型的扭曲对于一个单层来说是完全可以接受的. 对于多层系统来说, 在局部仍然是可以接受的, 但是它与宏观样品具有恒定层间距的规则不相容; 因此在没有任何缺陷存在的情形下, 它也是观察不到的 (在存在螺位错密度的情形下, 它可能变得重要起来). Dahl 和 Lagerwall 提出了另一种解释 [52]. 考虑一个 S_C^* 的 "胶状卷饼" (图 7.16). 远离中心的地方畸变很小并且主要是线性项. 根据 D_2 的符号, $\boldsymbol{c}$ 将与柱轴成 $\pm\pi/4$ 角度排列.

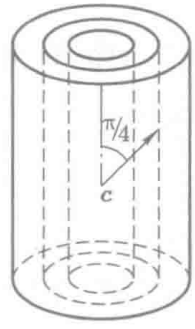


图 7.16 按照 Dahl 和 Lagerwall 的解释 [52], 在一个 "胶状卷饼" 的结构中 $\boldsymbol{c}$ 优先选的角度: S_C^* 远离中心.

D_3 项导致一个强烈的可观察到的效应: 它确实与 $\boldsymbol{c}$ 指向矢的简单扭

曲相耦合 (图 7.17).

$$q_0 = \frac{\partial \Omega_z}{\partial z} = -\frac{D_3}{B_3} \tag{7.86}$$

其中 B_3 在 (7.21) 式中定义. 这样 S_C^* 的基态就有螺旋电结构, 在宏观尺度上它恢复了 S_A^* 的 D_∞ 对称性.

D_4 项又是与恒定层间距的规则不相容, 于是要求存在位错密度. 不用说, 自由能的二次项与非手性的 S_C 自由能的二次项是相同的 ((7.21)—(7.23) 式).

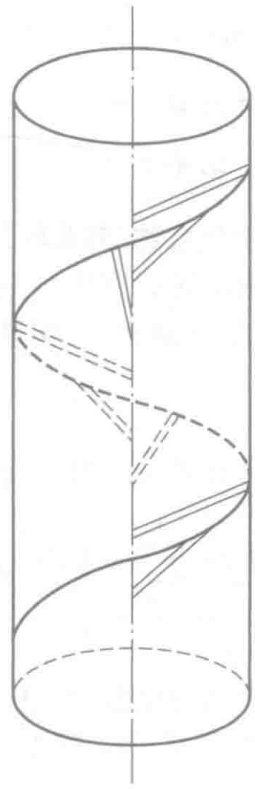


图 7.17 c 指向矢的螺旋进动

7.2.3 电学项

我们考虑完全绝缘的情况. 电能包含两个部分.

1. 一部分来自施加在包围 S_C^* 导体上的电压

$$-\int \left(\boldsymbol{P}_0 \cdot \boldsymbol{E} + \sum_{\alpha=1}^{14} e_\alpha \boldsymbol{G}_\alpha \cdot \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{E}}{8\pi} \right) \mathrm{d}v \tag{7.87}$$

其中积分对整个系统进行. $\boldsymbol{P}_0$ 是 S_C^* 的自发极化, 如在第 1 章所示, 它总 [380]

是沿着垂直于倾斜平面 $\boldsymbol{p}$ 的方向指向 (在第 7.1.2 中定义)

$$\boldsymbol{P}_0 = P_0\boldsymbol{p}$$

$\boldsymbol{G}_\alpha$ 是在第 7.1.2.3 节的问题中定义的 14 个矢量场, 并且 e_α 是相关的挠曲电系数. 现在关于 e_α 知道的很少; 我们预料这些值与向列相的值差不多 (即, 几个 10^{-4}cgs 单位). 已经广泛地测量了 P_0. 在纯粹维度的基础上

$$P_0 = (\text{产出率}) \times (\text{横向分子偶极子}) \times (\text{每单位体积内的分子数}) \tag{7.88}$$

利用每个分子一个 debye 量级的横向偶极子

$$\begin{aligned} P_0 &\simeq (\text{产出率}) \cdot 10^{-18} \times 2 \times 10^{21} \\ &\simeq (\text{产出率}) 2 \cdot 10^3 \text{ 静库 cm}^{-2} \end{aligned}$$

[381] 实验表明, 产出率取决于化合物, 其范围从几个 10^{-3} 到几个 10^{-1}. 这是一个直接测量分子绕长轴旋转的方法. 一些 S_C^* 适合局部几乎是单轴的相的图像, 另一些强烈地是双轴相. 很明显, 要想获得高自发极化, 选择后者是合适的 †.

2. 第二部分对应于极化电荷之间的 Coulomb 相互作用

$$\frac{1}{2}\iint \mathrm{d}v\mathrm{d}v' \frac{\nabla\cdot(\boldsymbol{P}_0 + \sum_{\alpha=1}^{14} e_\alpha G_\alpha)\nabla\cdot(\boldsymbol{P}_0 + \sum_{\beta=1}^{14} e_\beta G_\beta)}{\varepsilon|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{7.89}$$

ε 是作 "各向同性" 近似的平均介电常数. 由于电荷的屏蔽作用, 它对电势的贡献常常被忽略. 我们将在第 7.2.5 节中讨论一个例子来证实它的存在 [24].

电学项改变了结构的螺距吗? 在无外电荷的情况下, 或者导体保持在零电位时, 答案是否定的. 我们利用图 7.18 所示的简单几何形式来说明这个结果. 假定我们保持两块导体板接地, 利用电场沿 x 和 y 的不变性, 条件 $\nabla\cdot\boldsymbol{D}$ 和 $\mathrm{curl}\,\boldsymbol{E}=0$ 以及导体上不存在电荷, 就得到

$$D_z = 0, \quad \boldsymbol{E} = 0; \quad \text{因此} \quad \frac{\partial\Omega_z}{\partial z} = -D_3/B_3 \tag{7.90}$$

† 已经报道了高达 1000 静库/cm^2 的自发极化值 [53]. (注意, 数据通常用纳库/cm^2 给出, 纳库/cm^2 = 3 静库/cm^2.)

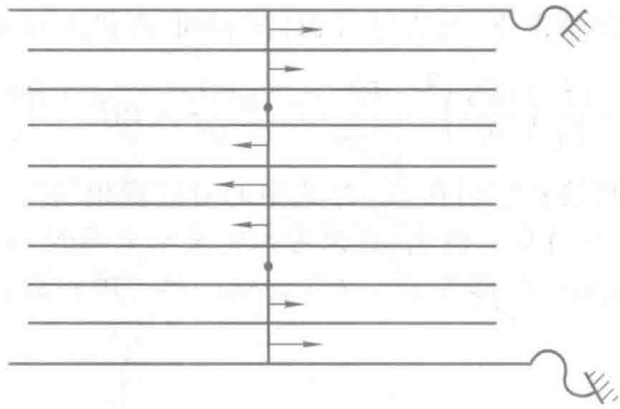


图 7.18 在两个与近晶层平行的接地导电板之间保持的 S_C^*. 我们假定在文中所讨论的例子具有 "自由边界" 条件.

既然不存在电学项, 那么就证实了我们的叙述. 进一步, $\boldsymbol{p} = 4\pi(\partial F/\partial E)$, 其中 F 是 (7.21)—(7.23)、(7.85) 和 (7.87) 式之和, 这就给出

$$\left.\begin{aligned} D_{\mathrm{p}} &= 4\pi\left(P_0 + e_{14}\frac{\partial\Omega_z}{\partial z}\right) = 4\pi P \\ P &= (P_0 - e_{14}D_3/B_3) \end{aligned}\right\} \tag{7.91}$$

[382]

D_{p} 是 $\boldsymbol{p}$ 方向的位移场, 它定义了总极化 $\boldsymbol{P}$, 以像 $\boldsymbol{P}_0$ 那样的螺旋方式进动. 注意, 总极化包含一个 "自发" 部分 $\boldsymbol{P}_0$, 它存在于未展开的系统中, 以及一个在基态螺旋进动引起的挠曲电部分 [48, 54]. 也注意, 在这种几何形式中没有电荷与电荷之间的相互作用: 表达式 (7.89) 式同样为零.

评论 在文献中我们经常找到一些公式, 这些公式表明挠曲电与弹性模量 B_3 和自发扭曲 q_0 耦合的影响 [55—57], 尽管我们这里并没有发现. 这与以上所讨论的并没有矛盾. 为了简单起见, 假定我们考虑极化和电场都沿 $\boldsymbol{p}$ 方向并且有恒定的进动 $\partial\Omega_z/\partial z$. 进一步我们假定将能量写成形变的函数, 如同 (7.21)—(7.23) 那样, 现在不仅要求恒定的温度和压强, 也要求恒定的极化 (用下标 0 来标志对应的弹性常数: D_{i0}, B_{i0}), 于是必须要明确加上与极化相关的能量部分

$$F_{\boldsymbol{p}} = \int_v \left(\frac{P^2}{2\chi} - PE - \frac{e_{14}}{\chi}P\frac{\partial\Omega_z}{\partial z} - \frac{P_0P}{\chi}\right)\mathrm{d}v \tag{7.92}$$

(7.92) 式被对称性所允许, 并且标记被证明是有意义的. 实际上对 P 求极小就得到

$$P = \chi E + e_{14}\frac{\partial\Omega_z}{\partial z} + P_0 \tag{7.93}$$

在电场 E 为零的情况下, 上式与 (7.91) 式相同. 再代入 (7.92) 式得到

$$F_{\boldsymbol{p}} = -\frac{\chi E^2}{2} - \frac{e_{14}^2}{2\chi}\left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z}\right)^2 - \frac{P_0^2}{2\chi} - P_{14}E\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} - P_0 E - \frac{P_0 e_{14}}{\chi}\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \tag{7.94}$$

第四和第五项直接和它们在 (7.87) 式中的对应项相同: e_{14} 是第 14 个挠曲电系数并且 P_0 是自发极化. 如果考虑到真空电场能 ($\chi = (\epsilon_{\mathrm{pp}} - 1)/4\pi$ 是极化率) 那么第一项就等于 $-(E^2\epsilon_{\mathrm{pp}}/8\pi)$. 第二项和最后一项导致 B_3 和 D_3 的修正

[383]

$$\left.\begin{aligned} B_3 &= B_{30} - \frac{e_{14}^2}{\chi} \\ D_3 &= D_{30} - e_{11}P_0/\chi \\ q_0 &= \frac{D_3}{B_3} = -\frac{D_{30} - e_{14}P_0/\chi}{B_{30} - e_{14}^2 P_0/\chi} \end{aligned}\right\} \tag{7.95}$$

(7.95) 式将在恒温、恒压定义的弹性模量与电场的关系和在恒温、恒压定义的同样模量与极化的关系联系起来 (允许所有其他的热力学变量弛豫到它们的平衡值).

在这种表述中我们确实发现挠曲电影响了结构的自发扭曲和弹性模量, 但是在 (7.90) 式中这是隐含的.

7.2.3.1 单轴图像

在 "单轴近似" 的条件下说明挠曲电项的来源是很有意义的. 在第 3 章中我们已经提到纯扭曲与挠曲电是不耦合的; 如果两者耦合的话, 那么 $\boldsymbol{c}$ 的纯扭曲如何能产生挠曲电极化呢? 答案就是 $\boldsymbol{c}$ 的纯扭曲包含一个 $\boldsymbol{n}$ 的弯曲 (图 7.19). 实际上, 按照 (7.24) 式

$$\operatorname{div} \boldsymbol{n} = 0$$

[384] 但是

$$(\boldsymbol{n} \times \operatorname{curl} \boldsymbol{n}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z}\right)\sin(2\theta)\boldsymbol{p} \tag{7.96}$$

$\mathrm{S}_{\mathrm{C}}^*$ 的螺旋结构包含一个处处与自发极化共线的弯曲. 因此, 即使在 "向列相" 图像中, 对总极化也有一个贡献 (利用 (3.68) 式的记号)

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{d}} = -\frac{1}{2}e_3\frac{D_3}{B_3}\sin(2\theta)\boldsymbol{p} \tag{7.97}$$

取 $e_3 \simeq 6 \cdot 10^{-4}\mathrm{cgs}; \partial\Omega_z/\partial z \simeq 4 \cdot 10^4\mathrm{cm}^{-1}; \sin 2\theta \simeq \dfrac{1}{2}$, 我们得到 $P_{\mathrm{d}} \simeq 6$ 静库/cm^2.

现在测量 P_0 的范围从几十个静库/cm^2 到一千个静库/cm^2! 因此, 在某些情况下, 挠曲电的贡献可以完全忽略; 在其他情形下我们应该更加

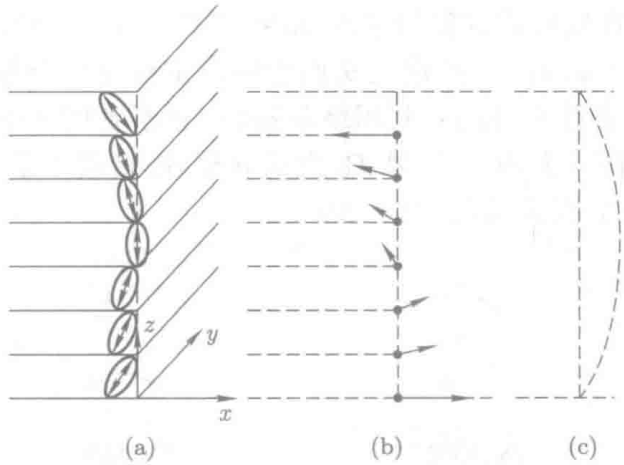


图 7.19 在倾斜单轴近似的情况下 S_C^* 的螺旋进动 (a) 指向矢 $\boldsymbol{n}$; (b) 它在 x, y 平面上的投影, 结构的特征扭曲在这个图像中是很明显的; (c) 它在 x, z 平面上的投影: 现在弯曲清楚地揭示了自身.

仔细. 注意在强极化的情形下 "单轴图像" 是不相关的, 我们对 P_d 的估计也是这样.

进一步继续进行这种近似是有益的: (7.96) 式表明自发弯曲与结构的对称性相容. 因此, 必须修正 Oseen–Frank 能量以包括自发扭曲和自发弯曲 [48,52],

$$F = \int \frac{1}{2}\{K_1(\nabla\cdot\boldsymbol{n})^2 + K_2(\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n} + q_0)^2 + K_3(\boldsymbol{n}\cdot\nabla\boldsymbol{n} + \boldsymbol{v}_0)^2\}\mathrm{d}v \quad (7.98)$$

其中 q_0 和 (6.43) 式中的意义相同, 并且 $\boldsymbol{v}_0 = b_0\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}$ 是自发弯曲. 利用 (7.24) 式并且把 (7.84) 式和 (7.98) 式看作一样, 我们就得到

$$D_3 = -(K_2 q_0 + K_3 b_0\cos\theta)\sin^2\theta \quad (7.99)$$

因此向列相指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的自发扭曲和自发弯曲对结构的螺旋都有贡献. 对于一个自发扭曲和自发弯曲的适当组合, 可以设置 D_3 为零, 因而结构可能完全展开 †, 尽管它是真正的铁电性 ($P_0 \neq 0$). 已经在一个分子中有两个相反的手性中心的材料中观察到这样的情形 [58].

这清楚地说明 P_0 和 $\partial\Omega_z/\partial z = -(D_3/B_3)$ 是两个独立的量, 在适当的混合物中可以任意地处理. (因为在第 7.2.6 节中这个原因会变得清楚, 所以尽可能地减少 $\partial\Omega_z/\partial z$ 而增加 P_0 在技术上是重要的.)

7.2.3.2 P_0 的符号惯例 [385]

一个 S_C^* 系统的正确定义不仅应该给出螺旋进动的手性, 而且也应

† 对于纯化合物这样的抵消可能偶然在相图的一点 (P, T) 上发生.

该独立地给出自发极化的符号 [52]. 如果它和 $\boldsymbol{p}$ 指向同样的 (相反的) 方向, 则 $\boldsymbol{P}_0$ 为正 (负的). 在操作上我们能够决定极化的符号. 从垂直于层法线 $\boldsymbol{k}$ 的方向来看 S_C^* 样品, 利用绕观察轴 (观察者所看的方向) 反时针旋转即可推断倾斜方向 †. 如果 $\boldsymbol{P}_0$ 指向观察者, 它就是正的; 如果 $\boldsymbol{P}_0$ 指向背离观察者, 它就是负的 (图 7.20).

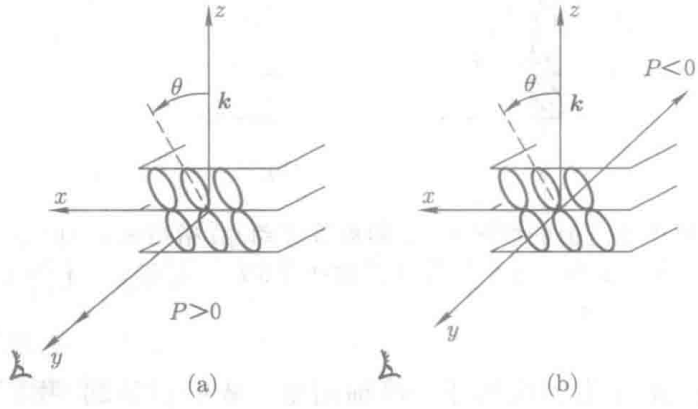


图 7.20 $\boldsymbol{p}$ 的符号惯例: 观察者平行于近晶层沿 y 方向观看, $\boldsymbol{k}$ 绕 y 方向反时针旋转 θ 角就得到倾斜方向. (a) $P>0$, 极化指向观察者; (b) $P<0$, 极化指向背离观察者. (注意当 $\boldsymbol{k}\to-\boldsymbol{k}$ 时, 这个定义是不变的, 它也应该是这样.)

7.2.4 电场展开螺旋

我们来考虑如图 7.21 所示的几何形式, 即, 在两块导电板之间夹一块近晶 C* 相的样品, 近晶层垂直于导电板并被锚定住. 为了简单起见, 假定在固体-液晶界面的极化没有易取向轴 ‡, 使得螺旋能够在样品中没有缺陷的情况下发展. 在无任何施加电场的情形下, 在 $\partial\Omega_z/\partial z=q_0$ 时, 显然得到平衡结构 (图 7.21(a)). ($\hat{\boldsymbol{z}}$ 垂直于层, $\hat{\boldsymbol{y}}$ 垂直于导电板, $\hat{\boldsymbol{x}}$ 平行于导电板, 如图 7.21 所示.) 在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下 S_C^* 的行为很类似胆甾相在磁场作用下的行为 (第 6.2.2.3 节). 随着 $\boldsymbol{E}$ 的强度增加, 我们观察到墙的形成并且运动, 越来越分开 (正如在第 6.2.2.3 节中所描述的那样, 螺距增加了), 直至到达临界场 $\boldsymbol{E}_c$ 时, 墙在无限远处消失. 如果 $\epsilon_{cc}-\epsilon_{pp}+\epsilon_{zc}^2/\epsilon_{zz}<0$,

[387]

† 正如已经指出的那样, S_C 或 S_C^* 的 "倾斜方向" 没有很好定义. 更好的定义应该包含对应于介电张量 (在明确的光学频率上) 最大本征值的主方向. 进一步, 为了说明完全, 旋转必须限制在小于 $\pi/2$ 的角度.

‡ 实际上, 这样的边界条件从来没有被满足过, 并且总是在靠近器壁处观察到 "去手性线" [59](图 7.25(a)). 对于厚度大到可与螺距相比的情况, 上述所发展起来的讨论是相关的 [60].

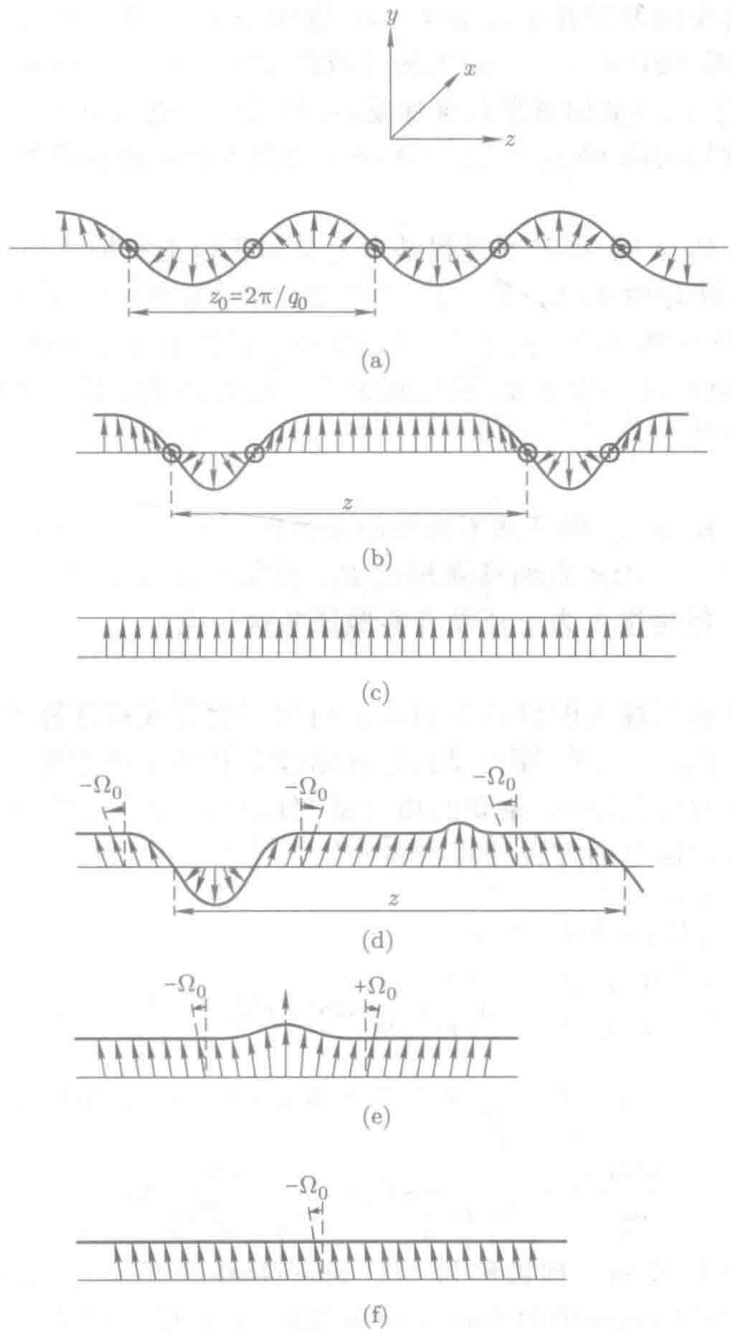


图 7.21 "面内" 电场展开 S_C^* (箭头表示永久极化, 电场加在正 y 方向). (a) 电场为零时的结构: 周期为 z_0; (b) 畸变结构: $E_y < E_c < E_0$. 注意存在 2π 墙. 结构是周期性的; (c) 展开结构: $E_c < E_y < E_0$; (d) 畸变结构: $E_0 < E_y < E_c$. 注意存在两种不等价类型的墙 (文中称为 W_1 和 W_2), 结构是周期性的; (e) "一面墙" 状态: $E_0 < E_c < E_y < E_1$; (f) 展开态 $E_1 < E_y$.

与胆甾相的主要差别在于墙不是 180° 墙而是 360° 墙 †: 这是 S_C^* 极性的直接结果 (图 7.21(b)、(d) 中向上的区域在尺寸上增加直到形成 360° 墙). $\epsilon_{cc}-\epsilon_{pp}+\epsilon_{zc}^2/\epsilon_{zz}>0$ 的情形就更加复杂; 超过一个电场值 E_0 而存在两个相同稳定的均匀态 (对应于 $\Omega_z\pm\Omega_0(E)$) 使得各种可能性都增加.

• 如果 $E_c<E_0$, 展开的过程基本上类似于以上所描述的那样. 然而, 当电场进一步超过 E_0 时, 形变态 (其中 Ω_z 从 $+\Omega_0$ 到 $-\Omega_0$, 反过来也是一样, 顾及到自发螺旋的自然手性, 以及保持总的旋转小于 180°) 是稳定的. 最后, 如果电场进一步增加, 就达到第三个临界值 E_1, 超过该值, 状态又一次是均匀的.

• 如果 $E_c>E_0$, 展开是不完全的并且留下了一个单面墙 (正如以上所描述的 $\Omega_0\to-\Omega_0$) 直到场强超过 E_1. 控制单面墙的可能性是非常吸引人的 [61], 但是迄今为止还没有实验证实这一点.

不同的临界场能够以几乎和胆甾相相同的方式被计算出来 [48, 61, 62]. 我们将不深入细节, 而只是讨论起始能量和结果的主要特征.

挠曲电的贡献很小. 重要的项只是 "铁电" 项和介电项. 它们的角度相关性可以用简单的方式计算出来

$$\begin{aligned}&F(E_y)-F(E_y=0)\\&=\int\left\{\frac{B_3}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\Omega_z}{\mathrm{d}z}-q_0\right)^2+\frac{\tilde{\epsilon}^{\mathrm{a}}}{8\pi}\cos^2\Omega_zE_y^2-P_0E_y\cos\Omega_z\right\}\mathrm{d}z\end{aligned}\tag{7.100}$$

其中 $\tilde{\epsilon}^{\mathrm{a}}=\epsilon_{cc}-\epsilon_{pp}+(\epsilon_{zc}^2/\epsilon_{zz})$, 其对应的 Eular-Lagrange 方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\Omega_z}{\mathrm{d}z^2}=-\frac{\tilde{\epsilon}^{\mathrm{a}}E_y^2}{4\pi B_3}\cos\Omega_z\sin\Omega_z+\frac{P_0E_y}{B_3}\sin\Omega_z\tag{7.101}$$

[388] 像 (7.101) 式这样的方程被称为 "双" Sine Gordon 方程. 如果 $\tilde{\epsilon}^{\mathrm{a}}=0$ 或 $P_0=0$, 我们就回到简单的 Sine Gordon 情形, 它描述了胆甾相–向列相的相变.

用 $\mathrm{d}\Omega_z/\mathrm{d}z$ 乘上 (7.101) 式就又会容易得到第一积分为

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\Omega_z}{\mathrm{d}z}\right)^2=\frac{\tilde{\epsilon}^{\mathrm{a}}E_y^2}{8\pi B_3}\cos^2\Omega_z-\frac{P_0E_y}{B_3}\cos\Omega_z+\text{常数}\tag{7.102}$$

† ϵ_{zc} 指方向 z 和 $\boldsymbol{c}$ 之间的介电常数的非对角线分量, $\epsilon_{cc},\epsilon_{pp},\epsilon_{zz}$ 分别指 $\boldsymbol{c},\boldsymbol{p},\boldsymbol{z}$ 方向的对角线分量.

常数是由最小能量的条件所决定. 由 (7.102) 式可解出 $\Omega_z(z)$, 它是周期性的, 在临界场 E_c 时, 周期发散. 典型的结构在 $\tilde{\epsilon}^a > 0$ 的情形中如图 7.21 所示 (图 7.21(d)(e) 中 $E > E_0$). 利用和第 6.2.2.3 节中相同的步骤, 临界场可以解析地计算出来. 首先考虑一个展开态是有益的: 如果我们称 Ω_0 为方位角, 就得到

$$F(E_y) - F(E_y = 0) = \int \left(\frac{B_3}{2} q_0^2 + \frac{\epsilon_\perp^a}{8\pi} \cos^2 \Omega_0 E_y^2 - P_0 E_y \cos \Omega_0 \right) \mathrm{d}z \quad (7.103)$$

如果 $\tilde{\epsilon}^a < 0$, 当 $\Omega_0 = 0$, 明显地得到了能量极小值.

如果 $\tilde{\epsilon}^a > 0$, 并且 $E_c < E_y < 4\pi P_0/\epsilon_\perp^a = E_0$, 能量极小值又一次对应于 $\Omega_0 = 0$.

如果 $\tilde{\epsilon}^a > 0$, 并且 $E_0 = 4\pi P_0/\epsilon_\perp^a < E_c < E_y$, 可得到能量极小值, 只当

$$\cos \Omega_0 = 4\pi P_0/\epsilon_\perp^a E_y \quad (7.104)$$

即, 两个等价的角度 $\pm\Omega_0$.

一个 2π 圈的状态和完全展开的状态之间的能量差值 $\delta F(E)$ 很容易写成类似于 (6.50) 式那样的形式, 从而允许我们具体地写出 E_c 的表达式 [61][62].

注意, 如果 $E_c > E_0, 2\pi$ 圈则由两面墙所组成: $W_1(-\Omega_0 \to +\Omega_0)$ 然后是 $W_2(+\Omega_0 \to 2\pi - \Omega_0)$ (图 7.21(d); 旋转的方向不得不取为正确的手性). $\delta F(E_c) = 0$ 能够等价地写成

$$\delta F(W_1) + \delta F(W_2) = 0 \quad (7.105)$$

既然和为零, 那么两个能量中的一个必须是负的. 详细计算表明 $\delta F(W_1) < 0$. 因此, 一超过 E_c 基态就不是均匀的了而是包含一个单面墙 W_1† (图 7.21(e)). $\boldsymbol{E}_1$ 定义为 $F(W_1) = 0$ 时的电场 [61]. 在大多数实际情况下, 永久极化提供了一个先导项; 最后的状态是 $\boldsymbol{p}$ 平行于 $\boldsymbol{E}$ 的均匀态 [48]. 文献 62 给出了一个 E_c 的好的近似

$$E_c = \frac{\pi^2}{16} \frac{B_3 a_0^2}{P_0} \left(1 + \frac{\pi}{192} \frac{B_3 q_0^2 \tilde{\epsilon}^a}{P_0^2} \right) \quad (7.106)$$ [389]

取 $P_0 \sim 1$ 到 10^3 静库/cm^2, $q_0 \sim 10^4 \mathrm{cm}^{-1}, B_3 \sim 10^{-7}$dyn, 以及 $\tilde{\epsilon}^a \simeq 1$ 到 10, 我们得到 $E_c \simeq 5 \times 10^{-3}$ 到 5 静伏/cm (即, 1.5 到 1.5×10^3 V/cm) 并且由于

† 在这样的情形下我们想知道是否 E_c 仍然有意义. 答案是肯定的: 不管差值 $E - E_c < 0$ 多么小, 结构是周期性的, 并且, 在无限大的样品中, 比起单面 W_1 墙来更有利形成扭曲结构. 当然, 在有限大小的样品中情况更加微妙.

介电耦合, 修正最多只有几个百分点. 这样, 在现在实际的情况下, 最简单的胆甾型类比提供了一个满意的描述.

最后但并非最不重要的一点, S_C^* 液晶总是包含导电杂质: 施加一个非零的 E_y 要求保持一个电流而且不能是均匀的. 电流梯度可能对极化取向起作用 [63] 并且整个问题和我们在这里讨论的不同. 这个新问题的解需要利用动力学方程.

7.2.5 涨落

S_C^* 涨落的特征在类似于第 7.1.5 节中所描述的薄膜系统中是最明显的. 几何形式仍然是如图 7.13 所示. 一个平行于薄膜的弱电场使我们能够容易地在整个样品中得到一个 $\boldsymbol{p}$ (因此也就是 $\boldsymbol{c}$) 的均匀取向 †. 将 S_C^* 的电学项特征加到 (7.78) 式就得到每平方厘米相关的自由能 (略去围路积分)

$$F = \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y \left[\frac{B_1^*}{2} \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right)^2 + \frac{B_2^*}{2} \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \right)^2 - \boldsymbol{P}^* \cdot \boldsymbol{E} \right] + \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}x'\mathrm{d}y' \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{P}^*(\boldsymbol{r}) \nabla \cdot \boldsymbol{P}^*(\boldsymbol{r}')}{2|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{7.107}$$

($P^* \simeq P_0$; 注意在三维中发生电荷–电荷相互作用, 这表明使用 $1/|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ 而不是 $\ln|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ 是合理的, 如果由电荷产生的电场局限在一个平面内, 这应该是相关的.)

在小涨落的极限情形下 (电场沿着 y 方向)

$$\left. \begin{aligned} -\boldsymbol{P}^* \cdot \boldsymbol{E} &\simeq \frac{1}{2} P_0^* E \Omega_z^2 - P_0^* E \\ \nabla \cdot \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) &\simeq P_0^* \nabla_x \Omega_z \end{aligned} \right\} \tag{7.108}$$

[390] 因此, 在 Fourier 空间能量为

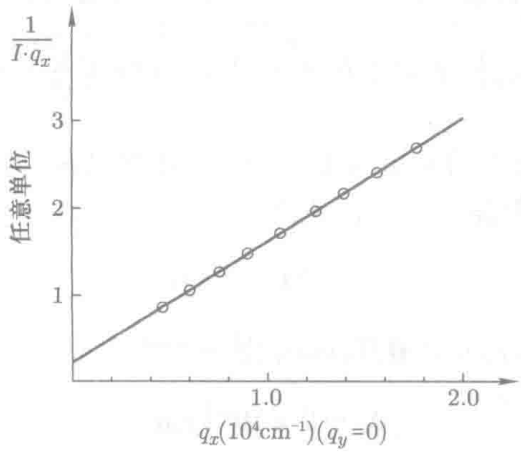
$$F = \sum_{q_x, q_y} \frac{1}{2} (B_1^* q_x^2 + B_2^* q_y^2 + P_0^* E + 2\pi P_0^{*2} q_x^2 / q) |\Omega_z(q)|^2 \tag{7.109}$$

利用 $q = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2}$, 得到均分为

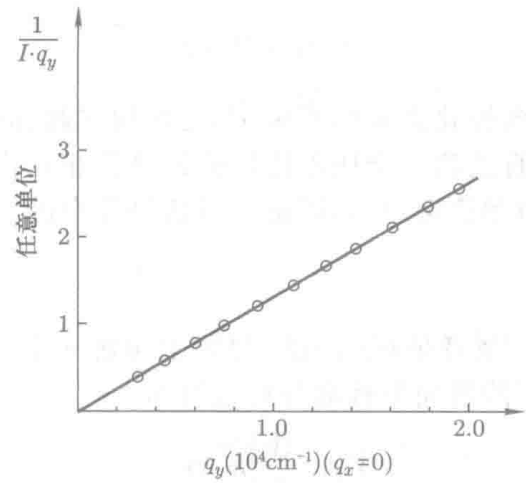
$$\langle \Omega_z(\boldsymbol{q}) \Omega_z(-\boldsymbol{q}) \rangle = \frac{k_\mathrm{B} T}{B_1^* q_x^2 + B_2^* q_y^2 + P_0^* E + (2\pi P_0^{*2} q_x^2 / q)} \tag{7.110}$$

† 注意, 在厚度比自然螺距小得多的薄膜中, $\boldsymbol{p}$ 的自发螺旋进动是完全忽略不计的.

散射强度为 $I(\boldsymbol{q}) \propto \langle \Omega_z(\boldsymbol{q})\Omega_z(-\boldsymbol{q})\rangle$ 的退极化 Rayleigh 散射实验证实了对 $q_y = 0$ 存在一个 $|q_x|$ 的线性项 [24](图 7.22). (7.109) 和 (7.110) 式清楚地表明在何种条件下电荷-电荷相互作用是重要的. [391]



(a)



(b)

图 7.22 对由 4- 辛氧基苯亚甲基 -4′ - (2″- 甲基丁基) 苯胺组成的三层厚的膜, 按照 Harvard 小组的研究 [24] 所得到的 $(I\cdot q)^{-1}$ 的相关性 (I =退极化散射光强). (a) 包括电荷-电荷相互作用的模式 ($\boldsymbol{c}$ 的弯曲, 即, $q_y = 0, q_x \neq 0$); 注意直线 $(Iq_x)^{-1} = f(q_x)$ 与坐标轴相交的非零截距: 这是一个测量 B_1^*/P_0^{*2} 的方法; (b) 纯粹类似向列相的模式 ($\boldsymbol{c}$ 的展曲, 即, $q_y \neq 0, q_x = 0$): 现在直线 $(Iq_y)^{-1} = f(q_y)$ 通过原点, 这证明缺少静电项.

• $\boldsymbol{p}$ 的展曲形变 ($\boldsymbol{c}$ 的弯曲形变) 是需要的 (即, $q_x \neq 0$).

• 典型的波长必须超过一个特征值: $\lambda_c^* = B_1^*/P_0^{*2} \simeq 10^{-2}$ cm. (对于一张在文献 24 所报道那样的三层厚的膜, $B_1^* \simeq 2\times 10^{-14}$ erg, $P_0^* \simeq 3\times 10^{-6}$

静库/cm^2)

注意在三维中, 如果我们忽略层间距的涨落, 并且考虑 $q_0 = 0$ 的情形, 那么 (7.109) 式就被下式所取代 (F 现在是每立方厘米的能量)

$$F = \sum_q \frac{1}{2}\left(B_1 q_x^2 + B_2 q_y^2 + B_3 q_z^2 + P_0 E + 4\pi\alpha P_0^2 \frac{q_x^2}{q^2}\right)|\Omega_z(q)|^2 \tag{7.111}$$

其中 α 是数量级为 1 的介电常数的函数. 观察电荷–电荷相互作用需要同样的几何特征, 但是特征长度现在是

$$\lambda_c = (2\pi B_1)^{1/2}/P_0$$

对于 $B_1 \simeq 10^{-7}$dyn, $P_0 \simeq 3$ 静库/cm^2, 则

$$\lambda_c \simeq 2 \times 10^{-4}\ \text{cm}$$

对于 $B_1 \simeq 10^{-7}$dyn, $P_0 \simeq 1000$ 静库/cm^2, 则

$$\lambda_c \simeq 10^{-6}\text{cm!}$$

因此, 在大多数包含极化展曲的实验中, 电荷项比起标准弹性更重要, 这种情形确实如此, 直到离子杂质不能屏蔽掉这些相互作用. 现今, 许多化合物都是足够纯净和稳定, 使得屏蔽不可能是完全的.

7.2.6 表面锚定

在气体–液晶 (或者玻璃–液晶) 界面上考虑一个近晶 A 相. 在最简单的近似中界面能的各向异性部分可以写作

[392]

$$W_S = \frac{W}{2}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{S})^2 \tag{7.112}$$

($\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 分别是近晶层和表面的法线; 记得 $+\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 在物理上是等价的) 根据 W 的符号, 优先取向要么是近晶层平行于表面 ($W < 0$) 要么是近晶层垂直于表面 ($W > 0$). 在这个 (过分简化的) 近似条件下, 只有两种可能性.

现在我们写出对于铁电液晶的情形 (7.112) 式的等价形式. S_C^* 的取向态是由两个场确定的; 我们选择 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{p}$. 既然极化方向是一个真正的矢量 (不是指向矢), 那么它和表面矢量的标量积就能进入表面能的表达式中. 所以, W_S 最简单的相关展开式可以写作

$$W_S = W_1 \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{s} + \frac{W_2}{2}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{s})^2 + \frac{W_3}{2}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s})^2 \tag{7.113}$$

W_2 和 W_3 应该和向列相的情形有近似相同的数量级 (从几个 erg cm^{-2} 到几个 10^{-2} erg cm^{-2}); 按照粗略的经验法则, 我们能够认为 W_1 应该小一个量级, 类似于第 7.2.3 节中引入的产出率 (即, 几个 10^{-3}).

将 (7.113) 式取极小就定义了界面上 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 的最优方向. 至少能决定六个不同的极值态, 其中一些是同时稳定的. 这表明了复杂性, 同时也表明包含 S_C^* 界面的丰富多样性. 深入到细节是没有实际意义的, 因为事实上, 问题要复杂得多.

- 界面历史似乎是重要的, 它提出在局域可能达不到热力学平衡.
- 界面结构一般与体内 (即, 晶体层) 不同, 需要一个有限的倾斜来和厚度匹配 [64] (图 7.23).

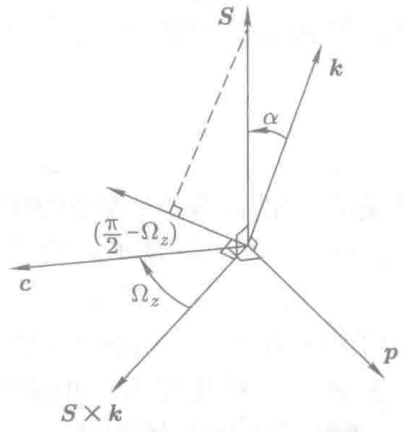


图 7.23 文中所用记号的定义: $\boldsymbol{S}, \boldsymbol{k}$ 分别是表面及近晶层的法线, $\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 分别是倾斜方向和极化方向.

- 当 $\boldsymbol{k}$ 几乎平行于 $\boldsymbol{S}$ 时, 不能保证 (7.113) 式的解析性 †.

这最后一点在图 7.24 中得到说明. 当近晶层相对于表面平面倾斜一个小角度 α 时, 和位错密度相联系的项必然取代 (7.103) 式

$$\delta W_{\mathrm{s}} = \frac{W_{\mathrm{d}}}{b}|\alpha| \tag{7.114}$$

W_{d} 是位错密度能, $b/|\alpha|$ 是位错之间的距离. 这样的表达式并不包括在 (7.113) 中, 它让近晶层稳定地平行于界面 ‡. [393]

† 当温度高于界面的粗糙化转变时可以保证.

‡ 在温度高于粗糙化转变的 S_C^* 系统, 即使对于小 α, (7.113) 式也是有效的. 并且 (7.113) 式的稳定性分析提出近晶层不可能平行界面移动.

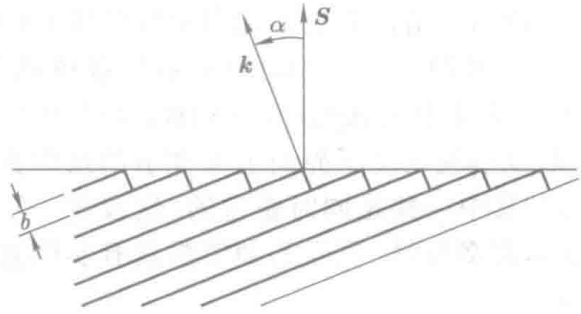


图 7.24 要求近晶层相对于表面倾斜就必须引入一排刃位错 (即, 层的终端, 见下一章).

最后注意, (7.113) 式忽略了梯度项: 那些潜在的最重要的项就是那些包含平行于界面的梯度项. 非均匀状态能够稳定, 正如在近晶层平行于表面的 S_C 的情形中已经援引过的那样 (记得在 "自由" 表面对 S_C 的条纹畴的解释).

7.2.7 特殊几何形式

7.2.7.1 层平面平行于界面的液晶薄层: 光的选择性反射

最简单的先验的几何形式就是两块平行界面之间的一片无限大的液晶层 (即, 近晶层平行于界面). 在适合的条件下, 可以避免出现参考文献 14 所描述的条纹并且使 S_C^* 单晶生长 (图 7.18)†. 这种几何形式对许多基本实验, 像 "胆甾型" 的光的选择性反射 (如同在第 6.14 节中描述的那样)[65][66] 是有意义的. 理解和胆甾相情形相似和差异的最容易的方法就是回到第 6 章的 (6.5) 式 (或者第 3 章的 (3.81) 式). 记得: 如果 α 表示散射振幅并且 $\boldsymbol{f}$ 和 $\boldsymbol{i}$ 分别代表波矢为 $\boldsymbol{k}_1$ 的散射波的偏振和波矢为 $\boldsymbol{k}_0$ 的入射波的偏振 ($q = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_1$), 那么有

[394]

$$\alpha = \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(q) \cdot \boldsymbol{i} \tag{7.115}$$

其中 $\varepsilon(\boldsymbol{q})$ 是在所考虑的光频率下介电张量的 Fourier 变换.

尽管稍微更复杂些, 但是介电张量的表达式确实让我们联想起胆甾相的情形

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \epsilon^0_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) + \epsilon^1_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) \tag{7.116}$$

$\epsilon^0_{\alpha\beta}$ 的结构类似胆甾相 (其中 α, β 限制在 $\boldsymbol{c}, \boldsymbol{p}$ 平面)

$$\epsilon^0_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_{pp}\delta_{\alpha\beta} + (\epsilon_{cc} - \epsilon_{pp})C_\alpha(\boldsymbol{r})C_\beta(\boldsymbol{r})$$

† 事实上, 常常在界面例如用轻微摩擦来确定 Ω_z, 但是, 如果层厚大到可与螺距相比, 那么由于这些 "刚性" 的边界条件所引起的复杂性就能忽略不计了.

它与 (6.6) 式具有相似性.

第二部分 $\epsilon^1_{\alpha\beta}$ 与结构的倾斜相联系

$$\epsilon^1_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_{zz}\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z} + \epsilon_{zc}(\delta_{\alpha z}c_\beta(\boldsymbol{r}) + \delta_{\beta z}c_\alpha(\boldsymbol{r}))$$

ε^0 和 $\boldsymbol{r}$ 的相关部分与 $\boldsymbol{c}$ 呈双线性关系, 因此有一个特征波矢 $\pm 2\boldsymbol{q}_0$, 如同在胆甾相的情形. 另一方面, $\boldsymbol{\varepsilon}^1(\boldsymbol{r})$ 与 $\boldsymbol{c}$ 呈线性关系, 因此它的特征波矢是 $\pm\boldsymbol{q}_0$.

对于沿螺旋轴传播的入射波 (或者等价地垂直于近晶层, $\boldsymbol{k}$, 来说, 很清楚, 不管是入射波还是反射波的偏振都在 $\boldsymbol{c}, \boldsymbol{p}$ 平面内: 既然只有 $\epsilon^0_{\alpha\beta}$ 起作用 [67], 那么行为就与胆甾相相同.

对于斜入射波来说, S^*_C 的真正周期性通过 $\epsilon^1_{\alpha\beta}$ 显现出来并且在波矢 $\pm q_0$ 处得到了 Bragg 反射 (在 $\pm 2q_0$ 加上 "更经典" 的一个反射). 更多的详情可在参考文献 68 中找到.

7.2.7.2 非线性光学

迄今为止, 所讨论的所有光学性质都是基于电位移和电场之间的线性关系

$$D_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta}E_\beta \tag{7.117}$$

只要外电场小于分子场, 这种线性关系就存在. 然而如果我们使用脉冲激光, 我们就能得到瞬态值, 这个值就变得不能忽略了, 因此必须展开 (7.117) 式 (为简单起见, 我们略去所有下标), 得到 [395]

$$D = \varepsilon E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3$$

立方项对应于像电致伸缩这样的现象, 并且在所有的系统中都存在. 当二次项不为零时就会产生倍频效应. 确实, 如果入射波的频率是 ω, 那么 E^2 项就以 2ω 频率进行辐射. 在反演对称性存在的情形下, χ_2 同样为零. 另一方面, S^*_C 因为有 $\chi_2 \neq 0$, 所以有合适的对称性.

事实上, 要得到可察觉到的倍频效应还需要第二个条件, 叫做相位匹配. 由于色散的原因, 二次谐波传播的速度与基波不同: 结果, 在大多数情况下, 毁灭性的干涉急剧地减少所发射的谐波. 得到相同速度的条件简单就是

$$k(2\omega) = 2k(\omega) \tag{7.118}$$

其中 $k(\omega)(k(2\omega))$ 是在脉冲为 ω (2ω) 时的波矢大小. 对于有相同偏振的波来说, 这个关系从来没有被满足过. 通常的方法就是利用各向异性和模

式偏振来抵消失配. 在 S_C^* 相中螺旋结构的周期性导致另一种相位匹配. (7.118) 式被取代为

$$k(2\omega) = 2k(\omega) - q_0 \cos\delta$$

其中 $\cos\delta$ 是 $\boldsymbol{k}(\omega)$ 和螺旋轴之间的夹角. 在实验上所观察到的倍频效应很小 [69]. 利用最近发现的具有高极化的材料, 这种情形可能会改变.

最后但并非最不重要的, 随着在宏观尺度上 D_∞ 对称性的恢复, 这种几何形式的锥光观察证实了我们的评论: 我们观察到类似于在近晶 A* 中所得到的美丽的 Maltese 十字图案 (差别在于在十字中心处所观察到的旋光率的大小不同)[70]. 在近晶层面施加一个电场会使得锥光图案在垂直于电场方向上线性倾斜: 这是铁电性的早期特征之一 [48, 70].

7.2.7.3 层平面垂直于界面的液晶薄层: 表面稳定铁电态

假定我们从一层近晶 A* 相的平面几何形式, 更精确地说是 "平面简并" 的情形出发. 这意味着层法线处处平行于界面, 但是没有特别指定能
[396] 量方向. 现在我们轻轻地切变样品 (在图 7.25 的 x, y 平面内, 结果使得 $\boldsymbol{k}$ 限制在 z 方向上) 或是施加一个外磁场 (只要 $\chi_a > 0$). 然后缓慢地将系统冷却到 S_C^*, 在理想的情况下我们得到层的取向被保留的状态. 在界面
[397] 处分子只能取两个方向, 即满足倾斜要求及平行于墙. 另一方面, 样品体内倾向采取如图 7.21(a) 所示的螺旋结构. 既然体内的螺旋进动不能与边界条件相匹配, 那么这两者之间就是矛盾的了. 实验揭示了, 对于样品足够厚的情形, 大多数系统处于一个扭曲态并且满足了边界条件, 不过要形成一排被称为去手性线的向错 [59] (图 7.25(a)).

现在我们减少样品的厚度, 当 $d \leqslant P_0$ 时, 螺旋被压制了, 出现了两种可能的情形.

1. 形成了一个均匀态 (图 7.25(b)). 各处的极化都垂直于界面: 现在产生了一个宏观极化. 这种 "巧妙的" 几何形式是由 Clark 和 Lagerwall 发现的并被称为书架几何结构 [71][52]; 它的实际重要性很快便被认识到了. 实际上, 极化指向上或向下 (图 7.25(b) 和图 7.26) 对应于 "分子轴" 旋转 2θ (用宽松的语言) (图 7.26). 一个电场很容易使极化转向并且由此产生 2θ 旋转, 这与偏振光可以 "耦合" 得很好.

[398] 2. 首先得到展曲态 (图 7.25(c)). 在两个界面上, 极化指向液晶外部或者内部. (在厚样品的情形中, 极化倾向指向液晶内部, 这样就降低了表面静电能 [60], 但是通常两种类型的展曲都能观察到.)

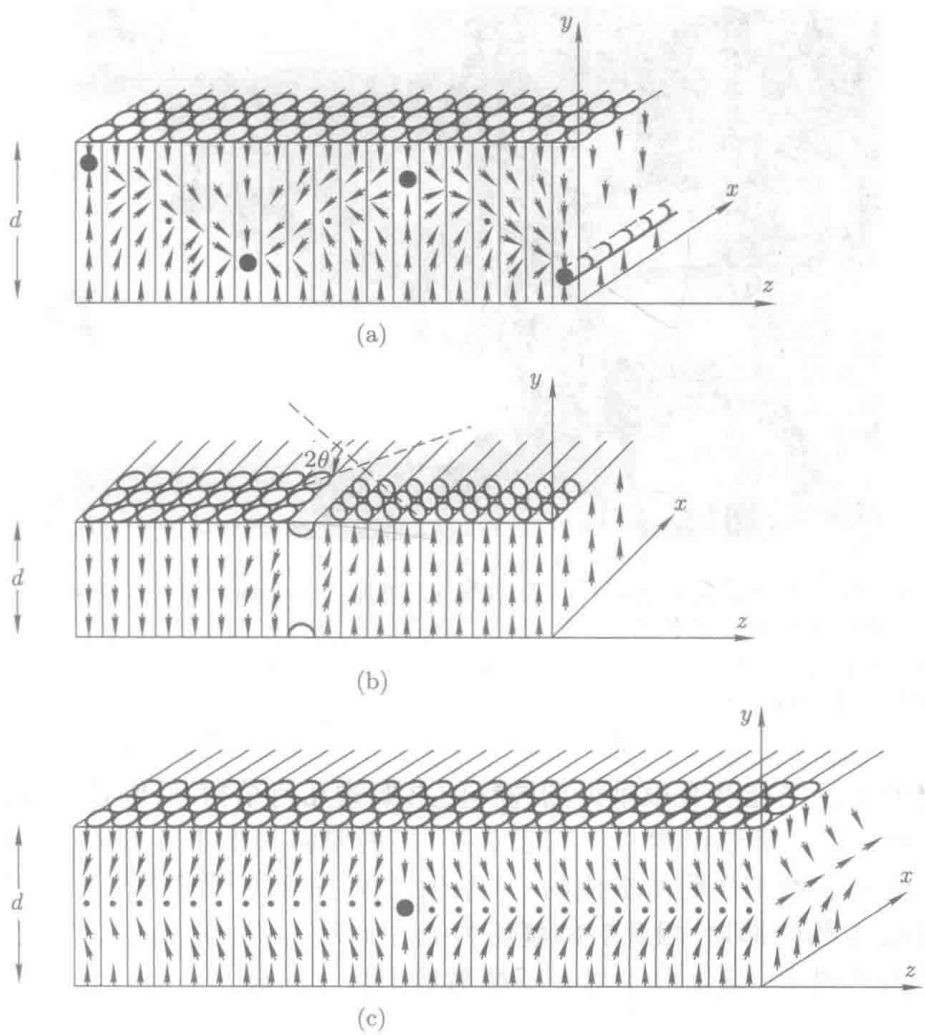


图 7.25 在具有 "平面简并" 边界条件的扁平表面之间所得到的结构的例子 (箭头代表极化, 椭圆代表分子). (a) 扭曲态: 黑点代表 2π 向错线 (它们平行 x 轴). 注意在 $y=d/2$ 平面处沿 z 方向的 "纯" 扭曲. 在同一边两条向错线之间的距离接近 $(q_0/2\pi)^{-1}$; (b) 由一面反演墙所隔开的两个均匀畴 [71] . 在阴影面积处, 形变的确切性质还不清楚. 注意, 分子轴在两个畴之间的旋转 2θ 以及极化符号的改变; (c) 展曲态: 在 x,y 平面展曲的存在是最明显的. 这里, 又一次出现一条 -2π 向错线将两个畴分隔开的情形: 在 $y=d/2$ 的平面上, 两个畴极化的符号不同 (在图的左边沿 $-\widehat{x}$, 在图的右边沿 $+\widehat{x}$).

通过随后的冷却, 我们可以得到均匀态. 实际上, 展曲态和均匀态通常是同时观察到的.

评论 在一个给定的样品中, 我们也能找到平面倾斜于界面的区域 [72]. 这些状态似乎同时是稳定的. 在许多方面这个讨论是过于简单了. 最

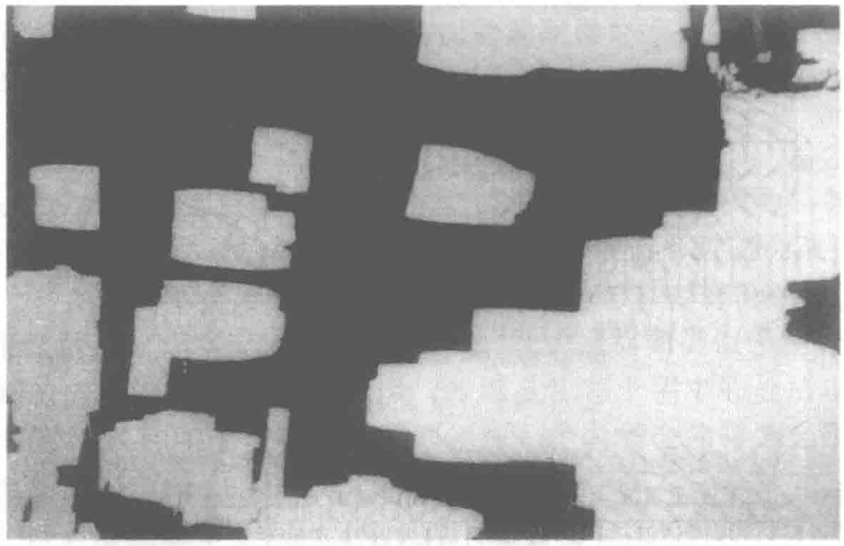


图 7.26 第一个报道铁电表面稳定态的照片. (承蒙 S. Lagerwall 提供) 黑畴对应于分子方向平行于偏光片的情形. 注意两种状态之间具有良好的对比度. 自发出现的畴分别对应于极化指向或背离观察者, 由此产生了具有常规的、固体铁电性的表面稳定态性质. 特别是, 施加一个外电场能够保存记忆状态.

重要的不足之处就是很难得到纯粹的书架式几何结构, 反倒是观察到图 7.27 所示的之字形织构 [72]. 实验表明, 层的倾斜是由于近晶相的周期性在体内和表面不匹配所造成的. 更精确地说, 在界面周期性 a_s 似乎接近于近晶 A 相的周期, 因此层的倾斜为 $\cos((\pi/2)-\alpha) \simeq a_s/a_0$ (a_0 是近晶 C 相体内的周期). 通常分子也并不精确地平行于界面.

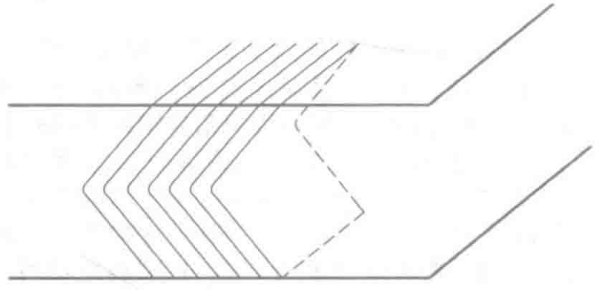


图 7.27 具有书架式几何结构的近晶 A 相在冷却后所得到的之字形织构.

问题: 是否有一个简单的办法来理解螺旋展开?

解: 我们首先讨论扭曲态和均匀态的稳定性. 我们假定在两种情形下在界面处 $\Omega_z = 0$, 这样我们就用不着关注表面能了.

由于螺旋展开使得 (薄层样品每单位表面积) 的体能的增加简单地为

$$F_{\mathrm{h}} = \frac{B_3}{2}\int_0^d q_0^2 \mathrm{d}y = \frac{B_3}{2} q_0^2 d \tag{7.119}$$

另一方面, 可以求出扭曲态 (每单位表面面积) 的能量为向错线的线能量 W 乘上每单位长度 (沿 z 方向) 向错线的数目 n

$$F_t = Wn$$

[399]

向错线的周期性接近于结构的周期性

$$n \simeq 2q_0/2\pi$$

(注意, 有两排向错线.)

实际上, W 很难精确计算: 原则上, 它取决于挠曲电系数、电荷密度、Debye 屏蔽长度、电学和弹性边界条件、弹性各向异性, 甚至层的厚度和层的膨胀也可能包括在内. 在纯粹维度的基础上, 我们可以写出

$$W = B_3 f \tag{7.120}$$

其中 f 是所有其他参数的函数, 只保留弹性项, 我们发现 $f \simeq \frac{1}{4}\pi^2(B_1/B_3)^{1/2}$. 因此

$$F_t \simeq B_3 f q_0/\pi$$

从扭曲态到展开态的转折点发生在

$$q_0 d_{\mathrm{c}} \simeq (2f/\pi) \tag{7.121}$$

正如实验上所观察到的, 当层的厚度为螺旋螺距的数量级时, 就会产生这种转变.

评论

• 在上述讨论中, 没有什么与胆甾相不同 (除了 f 的精确表达式外): 确实, 在类似的环境中, 胆甾相被展开.

• 这里所描述的情形忽略了展曲态, 对玻璃表面进行处理, 施加一个分子方向的易取向轴, 就可以得到这种情形.

如果不特别指定易取向轴, 那么利用 $\boldsymbol{P}$ 的对称方向就可以得到表面能的极小值. 例如在上表面, $\Omega_z = 0$; 在下表面, $\Omega_z = \pi$. 一个具有 $\boldsymbol{P}$ 的对称边界条件的扭曲态的可能表象如图 7.25(a) 所示. 当层的厚度减少时, 稳定态的自然候选者现在就是展曲态了 (图 7.25(c)). 然而并不总是这样: 在边界处 $\boldsymbol{P}$ 的对称组态使得表面能为极小 †, 但体能不是这样, 当层的

† 它也包括体自发弯曲的贡献.

厚度比较小时, 体能随 B_1/d 发散. 结果, 当 α 足够小时, 均匀态总是更稳定; 对于弱极化界面, 展曲态甚至从来没有稳定过. 在一个给定的样品和层厚度范围, 可能同时观察到这些态. 我们也可以用施加外场的办法来产生由展曲态向均匀态的转变 [73].

[400] **7.2.7.4 书架式几何结构的重要性**

利用这种几何结构可以制作一种有前途的显示器件 [71], 它具有良好的对比度、双稳态和快速响应.

与光的耦合 观察图 7.26, 很容易理解第一点: 在适当的条件下, 沿正交偏光透射方向看过去, 具有书架式几何结构的一薄层 S_C^* 显示出有显著对比度的黑白畴. 的确, 如果入射偏振平行于一个畴的指向矢 $\boldsymbol{n}$†, 那么:

- 透过这个畴的光强为零;
- 透过另一个畴的光强为

$$I = I_0 \sin^2(4\theta) \sin^2(\pi \Delta n d/\lambda)$$

其中 θ 是 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{n}$ 之间的夹角; $\Delta n = n_n - n_0$ (n_n 是 $\boldsymbol{n}$ 方向的折射率, n_0 是垂直于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{n}$ 方向的折射率).

当 $\theta = 22.5°$ 时得到理想的透射强度

$$\Delta n d/\lambda = \frac{1}{2} \quad \text{就是说, 取 } \lambda \simeq 0.5\ \mu\text{m 和 } \Delta n \simeq 0.2\text{, 即}$$
$$d \simeq 2.5\ \mu\text{m}$$

如果 S_C^* 的螺距足够大于这个值, 只要 θ 有正确的值, 我们就能充分利用这个光学对比度. 既然已知许多化合物的 θ 值都接近 22°, 所以化学家的技能真是令人惊讶. 于是, 游戏规则就是制备保留极化值的大螺距化合物: 混合数量级相同但符号相反的 q_0 所表征的化合物有可能做到这一点.

开关特性 图 7.25(b) 解释了双稳态. 两个状态的等价性表明, 一旦系统处于 "向上" 或 "向下" 的情形, 它就永远保持在那个状态‡.

切换是容易的. 电场 E_y 将两个状态区别开: 一个非零电场 E_y, 不管多小, 都将使图 7.25(b) 中的墙运动.

† 记得, S_C^* 实际上是双轴的, 所谓指向矢我们的意思是指在光学波长的介电张量的最大本征值方向上的单位矢量.

‡ 如果表面不同于理想情形而是有一个易取向轴, 那么就不是这种情况了.

如果我们从纯 "向上" 的状态开始, 然后打开 "向下" 的电场, 并且如果我们能够避免向错环成核, 那么就能观察到下列结果.

1. 在非常小的电场作用下, 发生一种类型的 Frederiks 转变. 在这种方式中, 边界条件被认为是刚性的, 相关的能量 (薄层样品每单位表面面积) 为 [401]

$$F=\int_0^d\left[\frac{B_1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\Omega_z}{\mathrm{d}y}\right)^2-P_0E\cos\Omega_z\right]\mathrm{d}y \tag{7.122}$$

这种情形完全类似于在第 3.2.3.2 节中所描述的那样, 乘积 P_0E 等价于 $\chi_\mathrm{a}H^2$ (然而注意到现在 E 的符号是重要的). (3.64) 式的一个直接的翻版给出了临界场 E_t, 达到这一个场时, 出现了第一次形变

$$E_\mathrm{t}=-\frac{B_1}{P_0}\frac{\pi^2}{d^2} \tag{7.123}$$

或者

$$V_\mathrm{t}=-\frac{B_1}{P_0}\frac{\pi^2}{d} \tag{7.124}$$

注意, 和向列相的情形相反, 阈值电压和液晶层的厚度有关. 用数字来表示, 比如取 $B_1\sim10^{-7}\mathrm{dyn}, P_0\simeq100$ esu, 以及 $d\simeq3$ μm 我们发现 $V_\mathrm{c}\simeq10^{-2}\mathrm{V}$! 这个阈值非常小, 并且实际上, 还没有研究过. 在这种几何结构中, 重要的现象不是第一次畸变的发生 † 而是完全切换到另一个状态!

2. 我们提高电压到几个伏特: 除了在一些表面上, 现在在样品中的大部分区域极化沿着电场方向, 除了在表面的边界层内, 这使我们想起在第 3 章所引入的磁或电相干长度. 在第二个临界场, 图 7.28 所示的表面势垒消失了, 整个系统又一次变成均匀的了.

动力学 速度是最有意义的特征. 动力学可能是相当复杂. 然而, 在 "高场" 方式下, 行为受到电响应时间 τ 的控制. 令黏滞力矩 $\eta\partial\Omega/\partial t$ 等于电力矩 $\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{E}\sin\Omega$ 就很容易得到响应时间 (η 是黏滞率, 类似向列相中的 γ_1), 即

$$\tau=\frac{\eta}{|\mathbf{P}\cdot\mathbf{E}|} \tag{7.125}$$

取 $\eta\simeq0.1$ P, $p\simeq100$ esu, 和 $E=10^5$ V/cm^{-1} (即 1 μm 长有 10V). $\tau\sim3\times10^{-6}$ s. 这个时间比向列相的响应时间要短得多. 已经有报道响应时间小于一个微秒 [71] 并且预料将作进一步的改进.

† 尽管这可能提供一个测量 B_1 的方法!

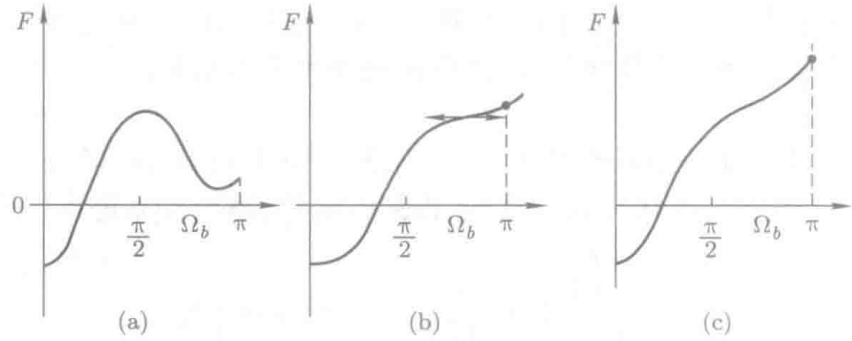


图 7.28 在一个电场作用下,具有书架式几何结构的 S_C^* 薄层自由能的变化 (a) $E < E_{t2}$ (等价地 $\xi > 3\sqrt{(3b/2)}$) 要达到更稳定的 $\Omega_b = 0$ 状态需要翻过一个位垒; (b) $E = E_{t2}$, 位垒被一个拐点所取代; (c) $E > E_{t2}$, 随着角度的减少 F 单调地减少.

快速响应和双稳态为实现高的多路驱动器件, 比如像计算机和计算器所用的显示屏幕、光纤和光打印机所用的高速开关等, 开辟了道路.

[402] 问题: 计算克服表面锚定位垒的阈值 E_{t2} [75].

解: 我们在 (7.122) 式增补表面项 (我们忽略 $\widetilde{w}_2 \ll w_1$), 既然在这个限制中, d 不再是一个相关参数 (即, 边界层 $\ll$ 样品厚度), 那么我们就考虑在 y 方向一个半无限大的媒质. 现在自由能为 (我们选择 $P_0 < 0$ 使得极化向下的状态对应 $\Omega_z = 0$; 系统最初由 $\Omega_z = \pi$ 定义; $E < 0$)

$$F = \int_0^\infty \left(\frac{B_1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}\Omega_z}{\mathrm{d}y} \right)^2 - P_0 E \cos \Omega_z \right) \mathrm{d}y - \frac{w_1}{2} \cos^2 \Omega_b$$

(记得 $\Omega_b = \Omega_z(y = 0)$.)

现在我们熟悉 Eular–Lagrange 方程

$$\xi^2 \frac{\mathrm{d}^2 \Omega_z}{\mathrm{d}y^2} = \sin \Omega_z \tag{7.126}$$

其中 $\xi^2 = B_1/|P_0 E|$ 定义了边界层的范围. 问题中的其他长度就是进入边界层的外推长度 $b = B_1/w_1$. 很清楚, 当 $\xi \sim b$, 将会改变方式.

(7.126) 式的第一积分可以像第 3 章和第 6 章那样计算出来; 我们得到

$$\cos(\Omega_z/2) = \tanh((y + y_1)/\xi)$$

y 由

$$\cos(\Omega_b/2) = \tanh(y_1/\xi)$$

[403] 所定义. F 可表达仅为 Ω_b 的函数. 我们在图 7.28 中已经表示了随着电场的增加 $F(\Omega_b)$ 有三种可能的行为.

• 如果 $\xi > 3\sqrt{3}b/2$, 边界层相对于 Ω_b 的涨落是稳定的. 系统能够弛豫到 "向下" 状态的唯一方法就是通过参考文献 74 所描述的表面向错的成核和生长 (图 7.29).

• 如果 $\xi < 3\sqrt{3}b/2$, 表面角 Ω_b 能均匀地弛豫到 π 值 [75].

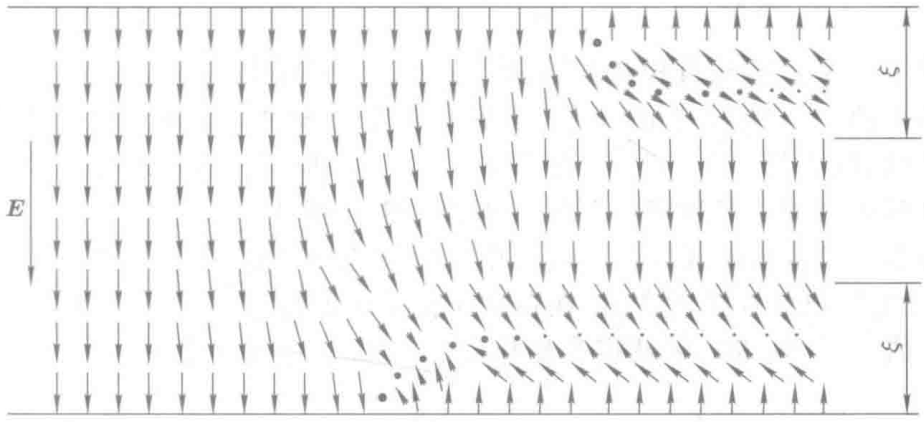


图 7.29 S_C^* 薄层制备成极化 "向上" 的状态, 然后受到一个 "向下" 的电场 $E \leqslant E_{t2}$ 的作用, ξ 边界层中的畸变被表面向错所弛豫. (核心或许是 b 的大小, 并且一部分是虚拟的.) 向错线的运动是从左向右.

• $\xi = 3\sqrt{3}b/2$ 定义了阈值 $E_{t2} = 4w_1^2/27P_0B_1$.

在这个讨论中毫无疑问的就是忽略动力学是不可能的.

• 当 $E \ll E_{t2}$, 通过像图 7.25(b) 中所示的墙的运动可以得到 "向下" 的状态.

• 当 $E \leqslant E_{t2}$, 并且假定电场切换的足够快使得以前的过程还没有发生, 那么通过表面向错的运动可以达到 "向下" 的状态.

• 当 $E > E_{t2}$, 并且只要前两个过程还没有动作, 那么表面取向就像固体一样 "快速翻转".

评论

1. 我们这里给出的描述是高度理想化的. 正如我们已经看到的那样, 边界条件可能是非常多样化的. 在 "分子" 与界面倾斜的情况下, 在基态, 过程可能很不相同, 特别是, 实验观察表明畸变可能是从表面开始 [76].

2. 我们所用的模型在很多方面都过于简化: 肯定存在空间电荷; 电场 E 不是均匀的; 也应该考虑挠曲电项和介电项以及层的膨胀. [404]

7.2.7.5 极化测量

书架式几何结构提供了测量自发极化最直接的方法. 假定我们从制备成极化 "向上" 的方向的系统开始, 同时液晶薄层被夹在两块导电板之间 (两块板的位置分别在如图 7.25(b) 中的 $y = 0, y = d$ 处), 我们打

开一个 "向下" 的电场: 结果极化快速反转, 并且在电路里产生极化电流 $i_p = S(dP/dt)$ (S 是导电板的表面). 积分

$$\int_0^\infty i_p dt = SP \tag{7.127}$$

提供了一个直接测量极化的方法. 这个方法最早是由 Martinot–Lagarde 提出来的 [77], 他们利用一个大于展开螺旋电压的外加方波电压和厚度 "大" 的样品 (即, 对应于无外场时图 7.25(a) 的情形). 简单地将电容器上的电荷对时间求导数就得到极化电流 (即, 电容电荷显著地比极化反转快得多). 最容易的区分方法就是用三角波电压 [78]. 在无极化反转的情况下, 电流就是简单的方波; 在存在极化反转的情形下, i_p 似乎是平坦背景上的一个 "隆起", 因此很容易积分 (图 7.30). 也可以应用电桥法 [79].

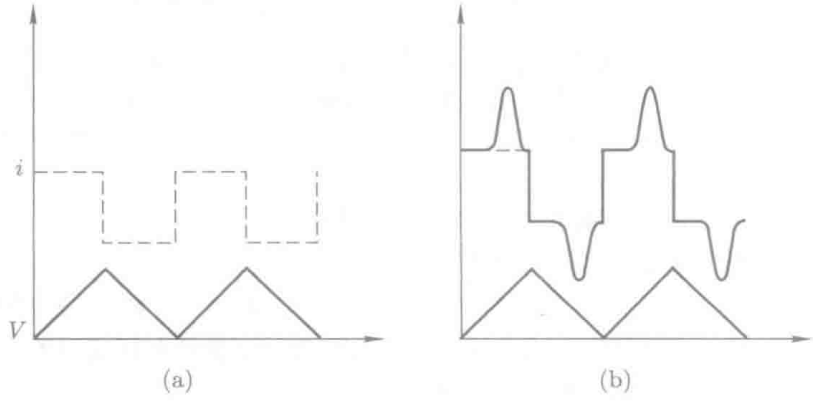


图 7.30 流过一个包含液晶薄层的平板电容器的电流 i 和相应的电压. (a) 近晶 A 相样品: 所观察到的电流对应于平板电容器上的电荷, 因此简单地就是电压的时间倒数. (b) 铁电 S_C^* 相的样品: "隆起" 对应于极化反转电流, 峰下的面积给出 P_0 的值.

[405] 热释电效应也可用来测量极化. 在具有同样几何结构的单畴样品中, 当温度变化时, 在电路中产生极化电流 $i_p = (dP/dT)(dT/dt)$ (T =温度, t =时间), 于是我们可以测量 dP/dT, 对 T 进行积分就得到 P [80,81]. 这个方法有个好处, 就是可以推广到极性相, 在极性相 $\boldsymbol{P}_0$ 被结构固定住 (一般说来, 极性相是晶体相, 但也可能是柱状相).

参考文献

1. de Gennes, P. G. *Solid State Commun.* **10**, 753 (1972).
2. Boltenhagen, P., Lavrentovich, O., and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *II* **1**, 1233 (1991).
3. de Gennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **30** (Suppl. C4 to nos. 11, 12) (1969).

4. Prost, J. and Pershan, P. S. *J. appl. Phys.* **47**, 2298 (1976).
5. Marcerou, J. P., Rouillon, J. C., and Prost, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **102**, 211 (1984).
6. Mazenko, G. F., Ramaswamy, S., and Toner, J. *Phys. Rev.* **A28**, 1618 (1983).
7. Dahl, I. and Lagerwall, S. R. *Ferroelectrics* **58**, 215 (1984).
8. Saupe, A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **7**, 59 (1969).
9. Orsay Group on Liquid Crystals. *Solid State Commun.* **9**, 653 (1971).
10. For recent measurements see Collin, D., Gallani, J. L., and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 254 (1987).
11. Lagerwall, S. T. and Dahl, I. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **114**, 151 (1984).
12. Bartolino, R., Doucet, J., and Durand, G. *Ann. Phys., Paris* **3**, 389 (1978).
13. Brand, H. R. and Pleiner, H. *J. Phys. (Paris)* **45**, 563 (1984).
14. Meyer, R. B. and Pershan, P. S. *Solid State Commun.* **13**, 989 (1973).
15. Prost, J. and Clark, N. A. *Liquid Crystals, Proceedings of an International Conference held at the Raman Research Institute, Bangalore 1979* (ed. S. Chandrasekhar), p. 53. Heyden, Philadelphia (1980). See also Kats, E. *JETP* **48**, 916 (1978).
16. Kleman, M. and Oswald, P. *J. Phys. (Paris)* **43**, 655 (1982).
17. Palierne, J. F. and Durand, G. *J. Phys. (Paris) Lett.* **45**, L335 (1984).
18. Brand, H. and Pleiner, H. *Phys. Rev.* **A24**, 2777 (1981).
19. Pindak, R., Bishop, D.J., and Sprenger, W. O. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1461(1980).
20. Moncton, D. E., Pindak, R., Davey, S. C., and Brown, G. S. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1865 (1982).
21. Vaucher, C., Zann, A., Le Barny, P., Dubois, J. C., and Billard, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **66**, 103 (1981).
22. Gharbia, M., Cagnon, M., and Durand, G. *J. Phys. (Paris) Lett.* **46**, L683 (1985).
23. Bartolino, R and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1346 (1977).
24. Young, C., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).
25. Palierne, J. F. Thesis, Orsay (France) (1983). [406]
26. Friedel, G. *Annales de Phys.* **18**, 273 (1922).
27. Pindak, R., Young, C., Meyer, R. B., and Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1193 (1980).
28. Pindak, R., Moncton, D. E., Davey, S. C., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1135 (1980).
29. Sirota, E. B., Pershan, P. S., Sorensen, L. B., and Collett, J. *Phys. Rev.* **A36**, 2890 (1987).

30. Van Winkle, D. H., Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1407 (1982).

31. Strutt, J. W. and Lord Rayleigh. *Proc. London math. Soc.* **10**, 4 (1879).

32. Safinya, C. R., Clark, N. A., Liang, K. S., Varady, W. A., and Chiang, L. Y. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **123**, 205 (1985).

33. Rondelez, F. and Hulin, J. P. *Solid State Commun.* **10**, 1009 (1972).

34. Helfrich, W. *Appl. Phys. Lett.* **17**, 531 (1970); Hurault, J. P. *J. Chem. Phys.* **59**, 2086 (1973).

35. Rapini, A. *J. Phys.* **33**, 237 (1972).

36. (*a*) Delaye, M., Ribotta, R., and Durand, G. *Phys. Lett.* **A44**, 139 (1973). (*b*) Clark, N. A. and Meyer, R. B. *Appl. Phys. Lett.* **30**, 3 (1973).

37. Rosenblatt, C. S., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 1105 (1977).

38. Cagnon, M., Gharbia, M., and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 938 (1984).

39. Prost, J. *Liquid Crystals* **8**, 123 (1990).

40. Kahn, F. *Appl. Phys. Lett.* **22**, 111 (1973).

41. Hareng, M. and Leberre, S. *I.E.D.M. Tech. Dig.*, p. 258 (1978) and references therein.

42. de Gennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **30** (Suppl. C4), 65 (1969).

43. Ribotta, R., Durand, G., and Litster, J. D. *Solid State Commun.* **12**, 27 (1973).

44. Birecki, H., Schaetzing, R., Rondelez, F., and Litster, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1376 (1976).

45. de Gennes, P. G. *Symp. Faraday Soc.* **15**, 16 (1971).

46. Van Winkle, D. H. and Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1157 (1984).

47. Van Winkle, D. H. and Clark, N. A. *Phys. Rev.* **A38**, 1573 (1988).

48. Meyer, R. B. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **40**, 33 (1977).

49. Anderson, G., Dahl, I., Kuczynski, W., Lagerwall, S. T., Skarp, K., and Stebler, B. *Ferroelectrics* **84**, 285 (1988).

50. Garov, S. and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 848 (1977).

51. Langer, S. A. and Sethna, J. P. *Phys. Rev.* **A34**, 5035 (1986); Hinshar, Jr, G. A., Petschek, R. G., and Pelcovits, R. A. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1864 (1988).

52. Dahl, I. and Lagerwall, S. T. *Ferroelectrics* **58**, 215 (1984); Lagerwall, S. and Dahl, I. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **114**, 151 (1984).

53. For instance, Bahr, C. and Heppke, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **150b**, 313 (1987).

54. Pikin, S. A. and Indenbom, V. L. *Sov. Phys. Usp.* **21**(6), 487 (1978).

55. Durand, G. and Martinot-Lagarde, Ph. *Ferroelectrics* **24**, 89 (1980).

56. Blinc, R. and Zecks, B. *Phys. Rev.* **A18**, 740 (1978).

57. Dumrograttana, S. and Huang, C. C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 464 (1986).

58. Martinot-Lagarde, Ph., Duke, R., and Durand, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **75**, 249 (1981).

59. Brunet, M. and Williams, C. *Ann. Phys., Paris* **3**, 237 (1978).

60. Glogarova, M., Lejček, L., Pavel, J., Janovec, V., and Fonsek, J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **91**, 309 (1983). [407]

61. Dmitrienko, V. E. and Belyakov, V. A. *Sov. Phys. JETP* **51**(4), 787 (1980).

62. Martinot -Lagarde, Ph. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **66**, 61 (1981).

63. Prost, J. *Ferroelectrics* **85**, 317 (1988).

64. Rieker, T. P., Clark, N. A., Smith, G. S., Parmar, D. S., Sirota, E. B., and Safinya, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987); Ouchi, Y., Takezoe, H. and Fukuda, A. *Jap. J. appl. Phys.* **26**, 1 (1987).

65. Brunet, M. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **36** (Suppl. C1), 321 (1975).

66. Belyakov, V. A., Dmitrienko, V. E., and Orlov, V. P. *Usp. Fiz. Nauk* **127**, 221 (1979).

67. Berreman, D. W. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **22**, 175 (1973); Parodi, O. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **36** (Suppl. C1), 325 (1975).

68. Oldano, C. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2413 (1984).

69. Vtyupin, A. N., Ermakov, V. P., Ostrovski, B. I., and Shabanov, V. G. *Phys. Status Solidi* **B107**, 397 (1981).

70. Garov, S. and Meyer, R. B. *Phys. Rev.* **A19**, 338 (1979).

71. Clark, N. A., Lagerwall, S. T., and Dahl, I. *Phys. Lett.* **36**, 899 (1980).

72. See reference 64. Also see Clark, N. A., Rieker, T. P., and Maclennan, J. F. *Ferroelectrics* **85**, 79 (1988); Hiji, N., Chandani, A. D. L., Nishiyama, S. I. Ouchi, Y., Takezoe, H., and Fukuda, A. *Ferroelectrics* **85**, 99 (1988).

73. Handschy, M. A., Clark, N. A., and Lagerwall, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 471 (1983); Yue, J., Clark, N. A., and Meadows, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2397 (1988).

74. Handschy, M. A. and Clark, N. A. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1 (1982).

75. Galvan, J. M. Unpublished D.Phil. thesis, no. 2179, Bordeaux (1987).

76. Ouchi, Y., Takezoe, H., and Fukuda, Z. *Eleventh International Liquid Crystal Conference*, Berkeley (1986).

77. Martinot-Lagarde, Ph. *J. Phys. (Paris)* **38**, L17 (1977).

78. Miyasoto, K., Abe, S., Takezoe, H., Fukuda, A., and Kuze, E. *Jpn J. appl. Phys.* **22**, L661 (1983).

79. Ostrovski, B. I., Rabinovich, A. Z., Sonin, A. S., Strukov, B. A., and Chernova, N. I. *JETP* **25**, 80 (1977).

80. Yu, L. J., Lee, H., Bak, C. S., and Labes, M. M. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 388 (1976).

81. Blinov, L. M. and Beresnev, L. A. *Sov. Phys. Usp.* **27**, 7 (1984).

第八章

近晶相和柱状相的动力学性质 [408]

8.1 综合描述

8.1.1 初步评述

在第 5 章中我们看到, 连续体理论可以用来描述向列相的长波长、低频行为. 这里我们考虑用于近晶相和柱状相的对应方法. 既然对于所有的系统允许使用相同的表述, 那么我们就利用 Martin Parodi 和 Pershan 构建的一般框架 [1]. 在参考文献 2 中首先讨论了近晶相的流体动力学, 然后在参考文献 3 中讨论了柱状相的流体动力学 (参考文献 4 讨论双轴相情形).

所有这些理论的共同之处就是局部平衡和存在解析梯度膨胀的假说. 在本章最后部分我们将会看到第二个假说如何并且何时失效的. 局部平衡要求所有在连续体描述中不保留的变量有时间调整以适应 (缓慢的) 涨落的外部条件. 反过来, 我们需要一个挑出相关动力学变量的解决方案, 这些变量必须慢到可与系统的任何 "微观" 时间相比. 既然对于一个无限大的波长扰动, 它们有无限长的寿命, 所以守恒量 (单组分系统的质量、动量、能量) 满足这个条件: 我们总能找到一个尺度, 超过这个尺度, 这些变量慢到可与微观时间相比. 在各向同性流体中, 这些量已经是相关的了. 我们已经看到描述向列相需要引入一个指向矢 $\boldsymbol{n}$: $\boldsymbol{n}$ 的相关性直接与旋转不变性相联系. 确实, $\boldsymbol{n}$ 的均匀旋转并不导致任何恢复力矩, 因此旋转态有无限长的寿命. 同样地, 在近晶 A 相系统中, 均匀层位移 $\boldsymbol{u}$ 并不产生任何恢复力矩, 既然它对应于一个简单的平移: 那么平移态就有无限长的寿命. $\boldsymbol{n}$ 和 $\boldsymbol{u}$ 分别被称为与破缺旋转对称性和破缺平移对称性相联系的 "流体动力学" 变量. 显然, 流体动力学变量就是那些在

弹性连续体描述中所引入的变量. 这些变量列表于表 8.1 中. 在下文中我们只限于考虑小振幅畸变 (即, 线性动力学).

表 8.1 流体动力学变量

	与破缺对称性相联系的变量[a]		变量数目
	平移对称性	旋转对称性	
各向同性流体	无	无	5[b]
向列相	无	$\delta n_x, \delta n_y$	7
近晶 A 相	$\boldsymbol{u}$	无	6
近晶 B_{hex} 相	$\boldsymbol{u}$	Ω_z	7
近晶 C 相	$\boldsymbol{u}$	Ω_z	7
六方柱状相	u_x, u_y	无	7
双轴柱状相	u_x, u_y	无	7
晶体	u_x, u_y, u_z	无	8

[a] 在第 7 章中定义了位移变量和旋转变量 Ω_z, 在第 5 章中定义了指向矢变量.
[b] 在各向同性相中, 五个变量是质量、能量和动量的三个分量.

有趣的是理解为什么在近晶 A 相中指向矢不是一个动力学变量. 假定在 $t=0$, 我们将 n_x 移出它的平衡位置 (图 8.1)

[409]

$$\text{在 } t=0 \text{ 时} \quad \left(n_x + \frac{\partial u}{\partial x}\right) = \theta$$

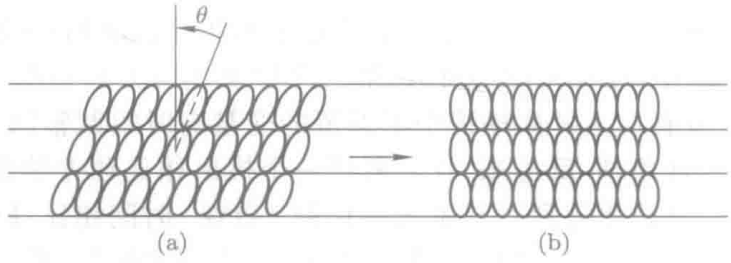


图 8.1 在近晶 A 相中, 畸变结构 (如 (a) 所示) 弛豫到它的平衡态 (如 (b) 所示) 所需要的时间取决于近晶层施加在分子上的局部力矩, 即使对于均匀的倾斜角 θ 它也是有限的.

θ 弛豫到零的微观时间与 θ 是否均匀无关, 因为近晶层施加一个力矩直接取决于 θ, 而不是它的梯度. 因此在流体动力学方式中 $n_x = -(\partial u/\partial x)$ 不是一个独立变量. 至于数量级, 这个时间在 10^{-7}s 的范围内. 因为同样的原因, 角变量在柱状相和晶体中也不是独立变量. 近晶 B_{hex} 相和近晶 C 相很不寻常, 对它们的描述需要同时使用 $\boldsymbol{u}$ 和 Ω_z.

流体动力学有效的范围强烈地与系统相关. 最大的非流体动力学时间常常对应于纵向偶极子弛豫. 这个时间通常在 $10^{-6} \sim 10^{-8}$s 范围, 在某些特殊情形下 [6] 可以大到 10^{-3}s. 流体动力学的预测在较小的时间范围内并不都是无效的, 但是如果不充分注意所考虑的系统, 那么就不能进行严格的阐述. [410]

8.1.2 基本方程

正如我们在向列相中所看到的那样, 游戏规则就是写出熵产生的方程; 这就需要引入一套通量和力, 并假定它们在最低阶近似中是线性相关的. 守恒方程也是描述动力学的中心问题, 通常它们写作

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \partial_\alpha(\rho v_\alpha) = 0 \tag{8.1a}$$

$$\frac{\partial(\rho v_\alpha)}{\partial t} - \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta} = 0 \tag{8.1b}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \partial_\alpha J_\alpha = 0 \tag{8.1c}$$

我们对 (8.1) 式是熟悉的, 它们分别表示质量、动量和能量守恒方程. (8.1b) 和 (8.1c) 式可以考虑为定义应力张量 $\sigma_{\alpha\beta}$ 和能量通量 J_α (ε 是能量密度). (8.1a) 式特别简单, 因为质量通量明显等于动量密度 ρv_α.

局部平衡意味着 (每单位体积)

$$\mathrm{d}\varepsilon = \mu \mathrm{d}\rho + T\mathrm{d}S + v_\alpha \mathrm{d}(\rho v_\alpha) + \sigma^u_{\alpha\beta}\mathrm{d}(\partial_\beta u_\alpha) - h_\alpha \mathrm{d}\Omega_\alpha \tag{8.2}$$

(8.2) 式右边前三项对任何系统都是相同的, $\mu = \left(\rho + \varepsilon^0 - \frac{1}{2}\rho v^2 - TS\right)/\rho$ 是化学势, S 是熵密度. 最后一项对应于平移序和旋转序的存在: 既然我们已经看到能量变化只能从位移变量的梯度得到, 那么正确的微分就应该用 $\mathrm{d}\partial_\beta u_\alpha$ 来代替 $\mathrm{d}u_\alpha$. 原则上, 同样的评论对角变量也适用: 在无任何外场存在的情形下, 正确的表达式为

$$h_{\alpha\beta}\mathrm{d}\partial_\beta \Omega_\alpha \tag{8.3}$$

(8.3) 和 (8.2) 式的等价性要求 $h_\alpha = \partial_\beta h_{\alpha\beta}$ (表面项再一次被省略了). 如果我们允许一个磁场存在, 那么 (8.2) 式就更加适合. 在这一点上, $\sigma^u_{\alpha\beta}$ 和 h_α 分别是 $\partial_\beta u^\alpha$ 和 Ω^α 的场共轭, 它们和 $\sigma_{\alpha\beta}$ 及 J_α 的关系必须确定.

$$\sigma^u_{\alpha\beta} = \left.\frac{\partial \varepsilon}{\partial \partial_\beta u_\alpha}\right|_{\rho, S, \rho v_\delta, \partial_{\beta'} u_{\alpha'}, \Omega_\gamma} \quad h_\alpha = \left.\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Omega_\alpha}\right|_{\rho, S, \rho v_\delta, \partial_\beta u_\gamma, \Omega_{\alpha'}} \tag{8.4}$$ [411]

$(\alpha', \beta' \neq \alpha, \beta)$. 例如, 在近晶 A 相的情形下,

• 压缩能量为 (其他的变量 ρ, S, 等都维持在其平衡值)

$$\delta\varepsilon = \frac{1}{2}B^0(\nabla_z u)^2 \tag{8.5}$$

因此, $\sigma_{zz}^u = B^0\nabla_z u$, 在静态描述中这就是应力张量的 zz 分量 (省略压强).

• 在类似情形下, 倾斜能量为 (在磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿 z 方向的情况下)

$$\delta\varepsilon' = \frac{\chi_{\mathrm{a}}}{2}H^2\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right] + \frac{K_1}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 \tag{8.6}$$

这样

$$\sigma_{zx}^u = \chi_{\mathrm{a}}H^2\frac{\partial u}{\partial x} - K_1\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \tag{8.7}$$

注意在无磁场存在的情况下, σ_{zx}^u 只包含三阶导数: 正是近晶相和柱状相具有这个新特征, 所以这些系统才有高度各向异性的行为.

用非常类似于对简单流体 [1,7] 所进行的操作可以使我们将熵产生表示为 (即, 利用 (8.1) 和 (8.2) 式, 将化学势的表达式考虑进去, 并且忽略高阶项和表面项)

$$T\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\partial_\alpha T}{T}(J_\alpha^\varepsilon - (\varepsilon^0 + P)v_\alpha) + (\sigma_{\alpha\beta} + P\delta_{\alpha\beta})\partial_\beta v_\alpha - \sigma_{\alpha\beta}^u\partial_\beta\dot{u}_\alpha + h_\alpha\dot{\Omega}_\alpha \tag{8.8}$$

其中 $\dot{u}_\alpha = \partial u_\alpha/\partial t; \dot{\Omega}_\alpha = \partial\Omega_\alpha/\partial t$. 既然 $\dot{u}_\alpha$ 和 $\dot{\Omega}_\alpha$ 每一项都包含了一个反应 (可逆的、非耗散的) 部分和一个耗散部分 (记得在第 3.5.2 节的末尾已经进行过这样的区分), 那么熵源表达式仍然需要修正. 耗散部分表示在 "通量-力" 线性关系中. 可逆部分具有和耗散部分性质相反的时间反演性质, 因此, 到最低阶, 我们可以写出 (具有明显的记号)

$$\dot{u}_\alpha = \dot{u}_\alpha^{\mathrm{r}} + \dot{u}_\alpha^{\mathrm{d}}; \quad \dot{\Omega}_\alpha = \dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{r}} + \dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{d}} \tag{8.9}$$

其中上标 r 和 d 分别指可逆部分和耗散部分. 既然在时间反演操作下 $\dot{u}_\alpha$ 和 $\dot{\Omega}_\alpha$ 是偶函数, 那么 $\dot{u}_\alpha^{\mathrm{r}}$ 和 $\dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{r}}$ 就必须是奇函数: (8.2) 式中满足这个要求的唯一变量就是 v_α. 这样

[412]

$$\dot{u}_\alpha^{\mathrm{r}} = A_{\alpha\beta}v_\beta + A_{\alpha\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta + \cdots \tag{8.10a}$$

$$\dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{r}} = B_{\alpha\beta}v_\beta + B_{\alpha\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta + \cdots \tag{8.10b}$$

各个 A 和各个 B 是表征我们所描述的相的系数. 假如我们考虑一个系统在静止时处于基态 (在一个给定的 Galilean 参考系): $u_\alpha^{\mathrm{r}} = \dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{r}} = 0$. 现在我

们考虑同样的参考系, 不过是从另一个相对于这个参考系以速度 v_α 运动的参考系来考虑. 从这个新的参考系我们看到 $\dot{u}_\alpha = \dot{u}^{\mathrm{r}}_\alpha = v_\alpha; \Omega_\alpha = \Omega^{\mathrm{r}}_\alpha = 0$, 但是很明显, 没有耗散发生.

因此

$$A_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}; \quad B_{\alpha\beta} = 0$$

这些关系表示 Galilean 不变性.

在具有反演对称性的系统中, $A_{\alpha\beta\gamma} = 0$; 在手性系统中, 它可能有非零项. 然而 $A_{\alpha\beta\gamma}$ 有长度量纲: 在现在的情况下, 这个长度和分子大小差不多, 并且 $A_{\alpha\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta$ 项的贡献相对于 Galilean 项减少了一个因子 (a/λ) (如果 $a \simeq 10^{-7}, 10^{-6}$cm, 并且 λ, 即所考虑扰动的波长 $\simeq 10^{-4}$ cm, 那么第二项对反应的部分的贡献为 $10^{-2} - 10^{-3}$). 因此, 在大多数实际情况下,(8.10a) 式可以写作

$$\dot{u}^{\mathrm{r}}_\alpha = v_\alpha \tag{8.11}$$

方程 (8.10b) 式更加微妙: 它不仅包含与旋转不变性相联系的项, 也包含物理起源的项†. 例如, 在向列相 (5.37) 式的反应部分可以重写为‡$(i \in \{x, y\})$

$$\dot{n}^{\mathrm{r}}_i = \frac{1}{2}(\partial_z v_1 - \partial_i v_z) + \frac{\lambda}{2}(\partial_z v_i + \partial_i v_z) \tag{8.12}$$

(未受扰动的指向矢沿 z 方向, 并且只保留线性项.)

正如在 (5.22) 中解释的那样, 上式右边的第一部分对应由于背景流体的旋转而导致指向矢的变化速率 (当然, 旋转不变性暗示不存在任何耗散). 第二部分表示由速度梯度施加在指向矢上的可反转力矩.

将 (8.11) 和 (8.10) 式代入 (8.8) 式, 我们就可以借助耗散通量重新写出熵产生 [413]

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial_\alpha T}{T} J^{\varepsilon^{\mathrm{d}}}_\alpha + \sigma^{\mathrm{d}}_{\alpha\beta}\partial_\beta v_\alpha + \partial_\beta \sigma^u_{\alpha\beta}\dot{u}^{\mathrm{d}}_\alpha + h_\alpha \dot{\Omega}^{\mathrm{d}}_\alpha \tag{8.13}$$

其中

$$J^{\varepsilon^{\mathrm{d}}}_\alpha = J^{\varepsilon}_\alpha - (\varepsilon^0 + P)v_\alpha \quad 或 \quad J^{\varepsilon^{\mathrm{r}}}_\alpha = (\varepsilon^0 + P)v_\alpha, \tag{8.14a}$$

$$\sigma^{\mathrm{d}}_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} + P\delta_{\alpha\beta} - \sigma^u_{\alpha\beta} + B_{\gamma\alpha\beta}h_\gamma \tag{8.14b}$$

或者

$$\sigma^{\mathrm{r}}_{\alpha\beta} = -P\delta_{\alpha\beta} + \sigma^u_{\alpha\beta} - B_{\gamma\alpha\beta}h_\gamma$$

$$\dot{u}^{\mathrm{d}}_\alpha = \dot{u}_\alpha - v_\alpha \tag{8.14c}$$

† 在具有反演对称性的系统中 $B_{\alpha\beta\gamma}$ 不为零, 因为它是一个膺三阶张量 (注意, Ω_α 是一个膺矢量但是 $\partial_\beta v_\alpha$ 是一个 "真正" 的二阶张量).

‡ $\lambda = \gamma_2/\gamma_1$ 不要与近晶型渗透长度混淆; 在本章其他所有的地方 $\lambda = \sqrt{K_1/B}$.

$$\dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{d}} = \dot{\Omega}_\alpha - B_{\alpha\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta \tag{8.14d}$$

(8.13) 式右边第一项代表热传输引起的耗散 (如果加一个电场也会得到类似的表达式). 第二项我们很熟悉, 它描述了摩擦效应.

第三项对应 Helfrich 意义上的 "渗透" 所引起的耗散 [8]: 当 $\dot{u}_\alpha \neq v_\alpha$ 它不为零, 即, 存在一个通过结构的质量传输. 因为结构的概念 (即, 层、柱、三维晶格) 是宏观的, 所以这是可能的. 微观上, 可能有空位、填隙子和位错环 (下章中定义), 它们并不阻碍长程序或准长程序的存在: 这些缺陷的运动允许在 "恒定结构" 进行质量传输. 第四项在内容上和 (5.35) 式的最后两项是相同的: 它描述了角变量 (倾斜方向、键角、向列相指向矢) 的旋转运动所引起的耗散.

注意, 确实发现 $\sigma_{\alpha\beta}^u$ 对应力张量的反应部分有贡献; 实际上, 在固体、柱状相或在近晶 A 相, 它等于所期待的应力 (除了压强项). 在近晶 C 相和 $\mathrm{B_{hex}}$ 相也有角度贡献. 注意, 在无外场的情况下 ($\boldsymbol{H} = 0$), 我们总是能够通过适当的变换 (记得 (5.44) 式, 也见参考文献 1) 选择一个对称的应力张量. 我们选择

$$\begin{array}{ll} \text{通量} & \text{力} \\ J_\alpha^{\varepsilon^{\mathrm{d}}} & E_\alpha = -\dfrac{\partial_\alpha T}{T} \\ \sigma_{\alpha\beta}^{\mathrm{d}} & \partial_\beta v_\alpha \\ \dot{u}_\alpha^{\mathrm{d}} & g_\alpha = \partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}^u \\ \dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{d}} & h_\alpha \end{array} \tag{8.15}$$

[414] 通量-力关系为

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\mathrm{d}} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_\delta v_\gamma \tag{8.16a}$$

$$J_\alpha^{\varepsilon^{\mathrm{d}}} = K_{\alpha\beta}E_\beta + \mu_{\alpha\beta}g_\beta, \tag{8.16b}$$

$$\dot{u}_\alpha^{\mathrm{d}} = \dot{u}_\alpha - v_\alpha = \mu_{\alpha\beta}E_\beta + \lambda_{\alpha\beta}g_\beta \tag{8.16c}$$

$$\dot{\Omega}_\alpha^{\mathrm{d}} = \dot{\Omega}_\alpha - B_{\alpha\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta = \nu_{\alpha\beta}h_\beta \tag{8.16d}$$

$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ 是寻常的黏度张量; 在所有的单轴系统中, 它有五个独立的分量, 但是在近晶 C 相有 13 个独立分量, 在低对称性的晶体中竟然有 21 个独立分量! $K_{\alpha\beta}$ 代表热传导 (在单轴系统中它有 2 个分量, 在近晶 C 相有 4 个, 在低对称性的晶体中有 6 个). (8.16c) 中的 $\mu_{\alpha\beta}$ 描述一种 Soret 效应. 在双元混合物中, 热梯度可能引起一种组分相对另一种组分的质量传输. 这里我们也有对应的情形: 热梯度能够通过结构引起质量传输. 正如 Soret 效应那样, 对应的输运流 $\dot{u}_\alpha^{\mathrm{d}}$ 的存在取决于边界条件 (即, 如果 u 和 v 在边界上是固定的, 那么 g_α 就建立起来, 直到 $\dot{u}_\alpha^{\mathrm{d}} = 0$). $\lambda_{\alpha\beta}$ 是渗透张量: 在

S_A, S_{BHex}, S_C 相和六方柱 (D_h) 相中, 它有一个分量, 在双轴柱相 (D_r, D_0) 中有两个分量, 在低对称性的晶体中有六个分量. $\nu_{\alpha\beta}^{-1}$ 是向列相的扭曲黏滞率的推广. 在 S_C 和 S_{BHex} 相中, 它有一个分量.

因为时间反演对称性, 在应力和 $g_\alpha, E_\alpha, h_\alpha$ 力之间不存在耗散性的交叉耦合 (注意, 可能有反应性的交叉耦合, 表示在 (8.14b) 中). 反过来, 速度梯度并不通过耗散项与 $J_\alpha^{\varepsilon^d}, \sigma_{\alpha\beta}^d, \dot{u}_\alpha^d, \dot{\Omega}_\alpha^d$ 耦合.

Onsager 倒数关系要求

$$K_{\alpha\beta} = K_{\beta\alpha}; \quad \mu_{\alpha\beta} = \mu_{\beta\alpha}; \quad \lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}; \quad \nu_{\alpha\beta} = \nu_{\beta\alpha}; \quad \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta_{\delta\gamma\alpha\beta}$$

(按照我们关于 $\sigma_{\alpha\beta}$ 对称性的评述, 我们总能选择 $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta_{\beta\alpha\gamma\delta}$). 它们也证明了在 (8.16b) 和 (8.16c) 中使用了 $\mu_{\alpha\beta}$. 我们在角变量和任何其他项之间没有写下任何交叉项. 确实, 它们可以通过对于非手性的向列相、S_C 和 S_{BHex} 为零的二阶膺张量表示出来 (手性 S_C^* 和 S_{BHex} 的情形在流体动力学极限中是不同的, 它要求在相同方向 (比如说, z) 使用两个位移变量, 对应于层的周期性和结构螺旋进动 [9]). 胆甾相的情形在长波长极限中等价于 S_A 相的情形 [10].

只要 P, T, g_α, h_α 表示为慢流体动力学变量的函数, 那么 (8.1)(8.14) 和 (8.16) 式就详细描述了所考虑系统 (在小振幅、长波长的极限) 的动力学行为. 对于快过程一个方便的选择就是 $\rho, S, v_\alpha, u_\alpha, \Omega_\alpha$ (在使用 (8.2) 式时, 将熵代替能量); 对于慢过程方便的选择是 $\rho, T, v_\alpha, u_\alpha, \Omega_\alpha$. 快或慢取决于热扩散的特征频率†: 高于这个频率, 模式是绝热的, 低于这个频率, 模式 [415]
是等温的. 通过简单的热力学微商 (比如说满足 Maxwell 关系) 并且定义弹性常数, 比如 B^0 (记得 (8.5) 式)、比热等, 就能得到 P, T, g_α, h_α 的表达式. 我们发现给出下面特别的例子更有用.

在进行这项任务之前, 必须要做一个最后的一般评论: 假定我们寻找指数型 $\exp(\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t))$ 的解, 对于 $(5+n+m)$ 个方程 (所有方程都与 ω 呈线性关系), 我们有 $(5+n+m)$ 个未知数 (n, m 是 u_α 和 Ω_α 变量的数目). 行列式方程 (允许非零解) 定义一个 ω 的 $(5+n+m)$ 次的代数方程. 这样, 解的数目 (称为模式数) 就等于流体动力学变量数. 进一步, 如果 $\omega(k)$ 对应于一个传播模式, 它就必须成对出现 (即, 如果一个波在一个给定的方向传播, 那么在相反方向也有一个波在传播).

现在我们来给出特殊的例子, 首先从比较 S_A 和 D_h 相开始.

† 两种情形必须仍然要慢到可以与系统的任何微观时间相比.

8.1.3 近晶 A 相和柱状六方相

现在一般方程简化为

$$-\frac{\partial\theta}{\partial t}+\partial_\alpha v_\alpha=0 \quad \left(\theta=-\frac{\delta\rho}{\rho}\right) \tag{8.17a}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+\frac{\partial\theta}{\partial t}(\varepsilon+P)=K_\parallel\partial_{zz}^2T+K_\perp\Delta_\perp T-\mu\partial_\alpha g_\alpha \tag{8.17b}$$

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial t}-v_\alpha=-\mu\frac{\partial_\alpha T}{T}+\lambda_{\mathrm{p}}g_\alpha \tag{8.17c}$$

$$\rho\frac{\partial v_\alpha}{\partial t}=-\partial_\alpha P+g_\alpha+\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_\beta\partial_\delta v_\gamma \tag{8.17d}$$

其中下标 $\parallel$ 和 $\perp$ 分别意味着平行和垂直于光轴 z,λ_{p} 是渗透常数. 对于任何一个单轴相来说, 黏滞项包含五个独立的黏滞率

$$\begin{aligned}\sigma'_{\alpha\beta}=\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\partial_\delta v_\gamma&=\alpha_0\delta_{\alpha\beta}A_{\mu\mu}+\alpha_1\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z}A_{zz}+\alpha_4A_{\alpha\beta}\\&+\alpha_{56}(\delta_{\alpha z}A_{z\beta}+\delta_{\beta z}A_{z\alpha})+\alpha_7(\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z}A_{\mu\mu}+\delta_{\alpha\beta}A_{zz})\end{aligned} \tag{8.18}$$

其中 $A_{\alpha\beta}$ 具有 (5.18) 式给出的意义: $A_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta+\partial_\beta v_\alpha)$. 由稳定性要求得到

[416]

$$\begin{aligned}(\alpha_0+\alpha_1+\alpha_4+2\alpha_{56}+2\alpha_7)\left(\alpha_0+\frac{\alpha_4}{2}\right)&\geqslant(\alpha_7+\alpha_0)^2\\ \alpha_4&\geqslant 0\\ \alpha_{56}+\alpha_4&\geqslant 0\\ \alpha_0+\alpha_4/2&\geqslant 0\\ \alpha_0+\alpha_1+\alpha_4+2\alpha_{56}+2\alpha_7&\geqslant 0\end{aligned}$$

注意: 在文献中, 黏滞率常常表示为 Harvard 学派的记号 [1]

$$\left.\begin{aligned}\eta_1&=\alpha_0+\alpha_1+\alpha_4+2\alpha_{56}+2\alpha_7\\ \eta_2&=\alpha_4/2\\ \eta_3&=\frac{\alpha_4+\alpha_{56}}{2}\\ \eta_4&=\alpha_0+\alpha_4/2\\ \eta_5&=\alpha_7+\alpha_0\end{aligned}\right\} \tag{8.19}$$

利用这些记号, 稳定性条件特别简单地表示为

$$\eta_1\eta_4\geqslant\eta_5^2,\quad \eta_2\geqslant 0,\quad \eta_3\geqslant 0,\quad \eta_4\geqslant 0,\quad \eta_1\geqslant 0$$

对于近晶 A 相, 将 (7.13) 式直接展开就得到

$$\varepsilon^0 = \frac{1}{2}\left(B^0(\partial_z u)^2 + K_1^0(\Delta_\perp u)^2 + A^0\theta^2 + \frac{T}{C_v}\delta s^2\right)$$
$$+C^0\theta\partial_z u + F^0\delta s\partial_z u + E^0\delta s\theta + \frac{\chi_a}{2}H^2[(\partial_x u)^2 + (\partial_y u)^2] \quad (8.20)$$

同样地, 对于六方柱相

$$\varepsilon^0 = \frac{1}{2}\left\{B^0(\partial_x u_x + \partial_y u_y)^2 + D^0((\partial_x u_x - \partial_y u_y)^2 + (\partial_x u_y + \partial_y u_x)^2)\right.$$
$$\left. + K_3((\partial_{zz}^2 u_x)^2 + (\partial_{zz}^2 u_y)^2) + A^0\theta^2 + \frac{T}{C_v}\delta s^2\right\} + C^0\theta(\partial_x u_x + \partial_y u_y)$$
$$+F^0\delta s(\partial_x u_x + \partial_y u_y) + E^0\delta s\theta + \frac{\chi_a}{2}H^2[(\partial_z u_x)^2 + (\partial_z u_y)^2] \quad (8.21)$$

评论: 在频率高于热扩散频率 ($\omega \gg \omega_T = K_\parallel q_z^2 + K_\perp q_\perp^2$) 时, 这个过程是等熵的: 我们可以在 (8.20) 和 (8.21) 式中令 $\delta s = 0$. 需要考虑局域弹性常数 (B^0 等).

当 $\omega \ll \omega_T$, 这个过程是等温的: $\delta T = \partial\varepsilon/\partial(\delta s) = 0$; 相应的弹性常数与局域弹性常数以下列各式相联系 [417]

$$\left.\begin{aligned} B &= B^0 - F^{02}C_v/T \\ C &= C^0 - C_v F^0 E^0/T \\ A &= A^0 - C_v E^{02}/T \end{aligned}\right\} \quad (8.22)$$

当从等熵方式过渡到等温方式时, 其他的刚性模量不变.

估计 F_0 和 E_0 具有单位 1 的数量级 (即, 几个 Kelvin, 对应膨胀系数典型地为 10^{-3}), 并且 C_v 近似等于 $10^7\text{erg cm}^{-3}\text{K}^{-1}$, 我们发现 B^0 和 C^0 要修正几个百分点 (如果 B^0 和 $C^0 \simeq 10^8\text{erg cm}^{-3}$), 而 A^0 要修正万分之几. 在大多数情况下, 这些效应忽略不计, 除了在特别的方向上, 这将在第 (8.14) 和 (8.17) 节中描述, 等熵常数在下列讨论中是相关常数.

从近晶 A 相 (8.3) (8.15) 和 (8.20) 式中所得到的力 (等熵方式)

$$\left.\begin{aligned} g_z &= \frac{\partial}{\partial z}\left(B^0\frac{\partial u}{\partial z} + C^0\theta\right) + \chi_a H^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) - K_1\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^2 u \\ g_x &= g_y = 0 \end{aligned}\right\} \quad (8.23)$$

从六方柱状相 (8.3), (8.15) 和 (8.20) 式中所得到的力

$$g_z = 0$$
$$g_x = (B^0 + D^0)\frac{\partial^2 u_x}{\partial \chi^2} + D^0\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + B^0\frac{\partial^2 u_y}{\partial x\partial y} + C^0\frac{\partial\theta}{\partial x}$$

$$
\begin{aligned}
&-K_3\frac{\partial^4 u_x}{\partial z^4}+\chi_{\mathrm{a}}H^2\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \qquad (8.24)\\
g_y=&(B^0+D^0)\frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2}+D^0\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}+B^0\frac{\partial^2 u_x}{\partial x\partial y}+C^0\frac{\partial\theta}{\partial y}\\
&-K_3\frac{\partial^4 u_y}{\partial z^4}+\chi_{\mathrm{a}}H^2\frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2}
\end{aligned}
$$

我们考虑在由波矢和光轴所确定的平面上偏振的模式, 并且选择 x,z 平面上的波矢 ($\boldsymbol{q}=(q_x,0,q_z)$). 对于近晶 A 相, $v_x,v_z\neq 0;v_y=0$; 对于六方柱状相 $\mathrm{D_h}, v_z,v_x\neq 0;u_x\neq 0;v_y=u_y=0$. 借助指数 $\exp(\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t))$ 的相关性

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{S_A}: g_z(q)=-[B^0q_z^2+\chi_{\mathrm{a}}H^2q_x^2+K_1q_x^4]+\mathrm{i}C^0q_z\theta\\
&\mathrm{D}_h: g_x(q)=-[(B^0+D^0)q_x^2+\chi_{\mathrm{a}}H^2q_z^2+K_3q_z^4]+\mathrm{i}C^0q_x\theta
\end{aligned}
\qquad (8.25)
$$

只要我们在 x 轴和 z 轴之间切换, 并且用 B^0+D^0 取代 B^0 , 用 K_3 取代 K_1, 那么上述两个表达式就是等价的. 很容易检验这个等价性对 (8.17) 式也适用. 因此所有在由波矢和光轴确定的平面上偏振的模式在 $\mathrm{S_A}$ 和 $\mathrm{D_h}$ 相都是相同的, 在第 8.1.4 和 8.1.6 节中将会描述它们 (注意, 这个等价性在第 7.1.4 节的问题中已经注意到了).

[418]

8.1.4 起伏模式

这种模式如图 7.4(a) 所示, 而且与之相关的光散射强度在第 7.1.9 节中讨论过了. 它对应于 $\mathrm{S_A}$ 相中层平面的一个波矢 $\boldsymbol{q}$ (我们选择 x 轴) 或者沿着 $\mathrm{D_h}$ 相中柱的方向 (z 轴). 对于这个特殊的模式, 层间距和柱直径没有变化, 只有恢复力 $\boldsymbol{g}$ 是弱的曲率力, 如同在向列相那样. 于是这个模式具有强烈的阻尼, 并且慢到条件通常是等温的而不是绝热的.

为简单起见, 我们也假定 $\boldsymbol{H}=0$. 于是运动方程简化为 (既然柱状相的情形能够从上述的变换中推导出, 所以我们只具体地写出近晶相的情形)

$$g_z=-K_1q_x^4u=\lambda_{\mathrm{p}}^{-1}(\dot{u}-v_z) \qquad (8.26)$$

$$\rho\dot{v}_z=-\eta_3q_x^2v_z+g_z \qquad (8.27)$$

(8.27) 式中的惯性项忽略不计, 由 (8.26) 和 (8.27) 式消去 v_z, 于是得到

$$\dot{u}+\frac{K_1}{\eta_3}q_x^2(1+\delta^2q_x^2)u=0 \qquad (8.28)$$

$\delta=(\lambda_{\mathrm{p}}\eta_3)^{1/2}$ 有长度的量纲 [11] 而且表征了近晶相 (柱状相) 的流动性质. 在通常情况下, 预料 δ 具有近晶层的厚度 (或者柱的直径) 大小的量

级. 因此在动力学应用范围内, 渗透对于调制模式的贡献是忽略不计的 $(-\dot{u}+v_z)/\dot{u}=\delta^2 q_x^2 \ll 1$; 实际上, 在最初的推导中, 从一开始就略去渗透 [2].

因此, 起伏的弛豫速率为

$$\mathrm{S_A}: \frac{1}{\tau_q}=K_1 q_x^2/\eta_3 \tag{8.29}$$

$$\mathrm{D_h}: \frac{1}{\tau_q}=K_3 q_z^2/\eta_3 \tag{8.30}$$

如果有一个小的压缩项 (在 $\mathrm{S_A}$ 相 $q_z \ll q_x$; 在 $\mathrm{D_h}$ 相 $q_x \ll q_z$),

$$g_z=-(\widetilde{B}q_z^2+K_1 q_x^4)u. \tag{8.31}$$

因此 [419]

$$\mathrm{S_A}: \frac{1}{\tau_q}=\left(\widetilde{B}\frac{q_z^2}{q_x^2}+K_1 q_x^2\right)/\eta_3 \tag{8.32}$$

$$\mathrm{D_h}: \frac{1}{\tau_q}=\left((\widetilde{B+D})\frac{q_x^2}{q_z^2}+K_3 q_z^2\right)/\eta_3 \tag{8.33}$$

($\widetilde{B}=B-c^2/A; (\widetilde{B+D})=B+D-c^2/A$ 已经在第 7 章中介绍过了) 只要 $\widetilde{B}q_z^2 \sim K_1 q_x^4$ 或者

$$(\widetilde{B+D})q_x^2 \sim K_3 q_z^4 \tag{8.34}$$

上述的表达式就是有效的. 已经在两种不同的几何结构中用实验方法证实了 (8.32) 式:

1. 在两块玻璃片之间的垂直排列织构 [12] (图 7.6). 在这种情形下, q_z 分量被边界条件量子化了 (如果 D 是样品厚度的话, 则有 $q_z=n\pi/D$). 实际上, 只有基态, $n=1$, 被光拍光谱学观察到了, 但是 q_x 相关性却很好地建立起来.

2. 平面几何结构 (图 8.2): 相对于 x 方向稍微倾斜 $\boldsymbol{q}$ 使我们能仔细验证弛豫时间的 q_z 相关性: 抛物线 $\tau_q^{-1}(q_z)$ 很好地被实验所证实 [13].

对柱状相还没有进行对应的实验.

评论

• 取典型的热扩散值 $K_\perp, K_\parallel \sim 10^{-4}\mathrm{cm^2s^{-1}}$, $K_1 \sim 10^{-6}\mathrm{dyn}$, $\eta_3 \sim 1\mathrm{P}$, $K_1/\eta_3 \ll K_\parallel$ 和 $K_\perp$, 近晶相中的起伏模式确实是等温的.

[420] • 在垂直排列几何结构中, 单模式分析不可能满足所有的边界条件, 只有通过引入样品厚度边界层 $\zeta \simeq (\delta/q_x)^{1/2}$ 才能满足 [11]. 在这个边界层内, 出现了渗透. 在典型的实验中 $q_x \simeq 10^2 - 10^4\mathrm{cm}^{-1}$ 并且 $\delta \simeq 10^{-7}$ cm, 所以 $\zeta \simeq 3 \times 10^{-6}$ 或者 3×10^{-5}cm 这个值比起通常成功用来解释 (8.32) 式的样品厚度要小得多.

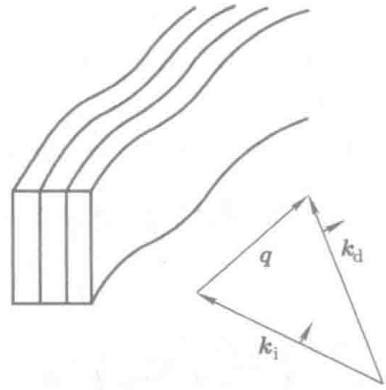


图 8.2 平面几何结构中的起伏模式以及观察它的散射几何结构.

8.1.5 渗透模式

第二个简单的几何结构对应在 S_A 中的 $q_x = q_y = 0, q_z \neq 0$ 或者在 D_h 中的 $\boldsymbol{q}_\perp \neq 0, q_z = 0$; 层和柱的自发涨落模式主要取决于渗透过程.

为了理解这一点, 我们关注一个简单的极限情形. 我们假设

1. 密度变化忽略不计 ($\theta = 0$ 因此 $v_z = 0$, 这可从 (8.17a) 中看出).
2. 温度涨落比 u 的涨落要快 (又是等温机制).

有了这些假设, (8.17c) 式变为

$$\dot{u} = \lambda_p g_z \tag{8.35}$$

其中由 (8.23) 式给出 g_z (但是用等温弹性常数) 为

$$g_z = \widetilde{B}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{8.36}$$

比较 (8.35) 和 (8.36) 式, 我们看到位移 u 满足一个简单的扩散方程 [1]

$$\dot{u} = \lambda_p \widetilde{B}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{8.37}$$

其特征时间为

$$\frac{1}{\tau_q} = \lambda_{\mathrm{p}} \widetilde{B} q_z^2 \tag{8.38}$$

$\lambda_{\mathrm{p}}\widetilde{B}$ 具有扩散率的量纲. 如果我们取 $\delta = (\lambda_{\mathrm{p}}\eta_3)^{1/2} \sim 10^{-7}$ cm,† $\eta_3 \simeq 1\mathrm{P}$ 以及 $\widetilde{B} \simeq 10^8$ erg cm^{-3}, 我们就得到 $\lambda_{\mathrm{p}} B \simeq 10^{-5}\mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1}$, 这就是与自扩散系数的大小有同样的数量级. 如果这些数字是正确的, 那么这个模式确实是等温的.

迄今为止, 还没有进行过直接的实验来验证 (8.38) 式 (或者它在柱状相里的对应项 $1/\tau_q = \lambda(B+D)q_x^2$) 的有效性. [421]

8.1.6 声波

当波矢 $\boldsymbol{q}$ 相对于层 (或者是管) 倾斜, 例如, 在 x, z 平面内, 情形就非常不同: 位移 u (或者是 u_x) 必然与层间距 (或者管的直径) 的一些调制有关 (图 8.3). 类似地, 速度 v_x (或者 v_z) 与体膨胀 θ 有关. 鉴于此, 我们预料有两种类型的声波, 描述密度和层间距的耦合振荡 [2]. 必须注意下列特征:

1. 阻尼效应很弱: 频率主要是实数.
2. 渗透又一次忽略不计.
3. 波是绝热的而不是等温的.

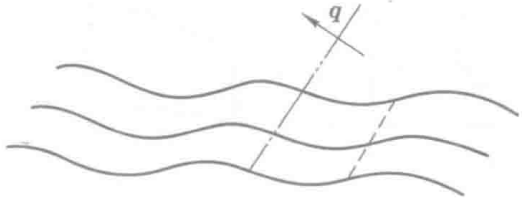


图 8.3 对应一个倾斜的波矢, 层 (管) 的畸变: 注意, 层间距 (管的直径) 的调制 (例如, 穿过点线和虚点线的等相位平面, 厚度不相同)

人们已经用声学方法 [17][18] 和光的 Brillouin 散射 [19] 观察到这些波 (图 8.4). 现在在柱状相还没有类似的工作. 忽略所有耗散过程就可以容易得到色散关系. (8.17) 式现在显示 (又一次用指数 $\exp(\mathrm{i}(q_x x + q_z z - \omega t))$)

† 实验确实支持 δ 具有一个或几个分子大小的量级.

相关性并且再次采用 S_A 记号

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{i}\omega\theta + \mathrm{i}q_x v_x + \mathrm{i}q_z v_z &= 0 \\ -\mathrm{i}\rho\omega v_z &= -\mathrm{i}q_z P + g_z \\ -\mathrm{i}\rho\omega v_x &= -\mathrm{i}q_x P \end{aligned}\right\} \tag{8.39}$$

其中 $-\mathrm{i}\omega u = v_z, g_z = -q_z^2 B^0 u + \mathrm{i}C^0 q_z \theta$ 以及 $-P = A^0\theta + \mathrm{i}C^0 q_z u$. (8.39) 式有非零解, 仅当

[422]

$$\begin{vmatrix} \omega & q_x & -\mathrm{i}q_z\omega \\ \mathrm{i}q_z(A^0 + C^0) & 0 & \rho\omega^2 - (B^0 + C^0)q_z^2 \\ q_x A^0 & \rho\omega & \mathrm{i}C^0 q_z q_z \end{vmatrix} = 0 \tag{8.40}$$

或者

$$(\rho\omega^2)^2 - \rho\omega^2(A^0 q_x^2 + (A^0 + B^0 + 2C^0)q_z^2) + q_z^2 q_x^2 (A^0 B^0 - C^{02}) = 0 \tag{8.41}$$

(8.41) 式的解确实对应两对传播波 $\rho\omega_1^2, \rho\omega_2^2$, 并且满足

$$\left.\begin{aligned} (\rho\omega_1^2)(\rho\omega_2^2) &= q_z^2 q_x^2 (A^0 B^0 - C^{02}) \\ \rho\omega_1^2 + \rho\omega_2^2 &= A^0 q_x^2 + (A^0 + B^0 + 2C^0)q_z^2 \end{aligned}\right\} \tag{8.42}$$

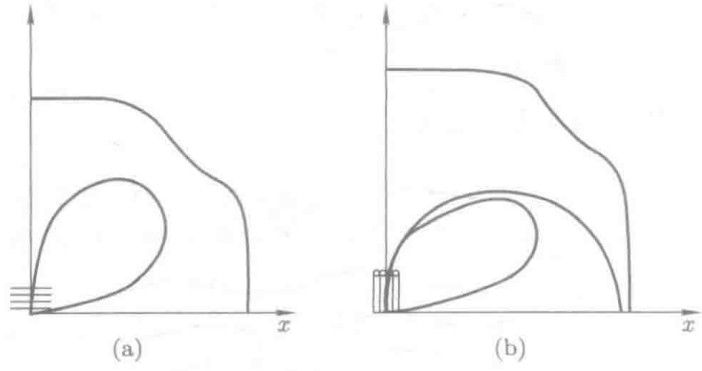


图 8.4 (a) S_A 相中声速的极坐标图. (b) 柱状相中类似的图: 注意, 和 S_A 图相比较, 多出来的一条曲线对应第三声.

或者, 引入声速 $C_i = \omega_i/q$ 以及 $\boldsymbol{q}$ 和光轴之间的夹角 f, 即有

$$\left.\begin{aligned} C_1^2 C_2^2 &= \cos^2 f \sin^2 f (A^0 B^0 - C^{0^2})/\rho^2 \\ C_1^2 + C_2^2 &= (A^0 + (B^0 + 2C^0)\cos^2 f)/\rho \end{aligned}\right\} \tag{8.43}$$

很清楚, 不管是从 (8.39) 式还是从 (8.43) 式来看, 在两个传播波中, θ 和 u 的调制都是耦合的. 一般说来, A 的范围为 $10^{10}\mathrm{erg\ cm^{-3}}$; B 和 C 在不同

的系统中变化得相当大 [20]. 通常 $A \gg B, C$: 于是两个波几乎去耦合.

$$C_1 \simeq (A^0/\rho)^{1/2} \tag{8.44}$$

定义了 "第一声" 的声速, 在这个极限中, 它基本上是一个密度调制. [423]

$$C_2 \simeq (B^0/\rho)^{1/2} \sin f \cos f \tag{8.45}$$

定义了第二个传播模式的速度, 现在它基本上相应于 u 的调制. 名称 "第二声" 是类比超流氦而起的, 在那里它与一个具有复杂序参数的相的涨落相联系 [2]. 在近晶 A 相中, 位移 u 与一个相紧密相关 (例如, 见 (1.11) 式和第 10 章); 所以有这样的类比.

C_2 的角度相关性是显著的. (8.45) 式表明, 当 $f = \pi/2$ 时, $C_2 = 0$. 这个模式对应第 8.1.4. 节的起伏模式. 在一个受迫 Rayleigh 实验中, 利用挠曲电耦合已经从实验上证实了从传播行为到过阻尼行为的连续变化, 以及传播速度的消失 ($\sim \cos f$) [21]. 当 $f = 0$ 时, C_2 化为零, 在图 8.4 上看得很清楚. 在参考文献 2 中认识到这个特征, 但没有给出解释. Martin、Parodi 和 Pershan 已经充分地阐明了这一点 [1]: 当 $f \to 0$, 渗透效应变得非常重要, 于是就变成了第 8.1.5 节中所描述的模式.

注意, Brillouin 实验是典型地在千兆赫的频率上进行的. 既然几个非动力学模式 (例如像偶极子弛豫、相对于层的倾斜、近晶序参数模式等) 常常发生在这个频率之下, 那么这就并不对应于我们关于动力学方式的定义, 其中一些模式已经在理论上讨论过了 [22][23]. 当 $f \geqslant \pi/4$ 时, 第二声消失 [19][22], 并且 B 的 "高频" 值和动力学方式之间相差 10 到 30 倍 [19][24][25] 是令人注目的: 近晶相在千兆赫比在千赫时要坚硬得多. 测量压缩弹性常数是一个难办的问题: 超过 $10^6 - 10^7$ Hz, 我们就得不到动力学方式; 低于 $10^3 - 10^4$ Hz, 缺陷运动会进行干扰, 我们在下节中将会看到.

第一声和第二声也应该存在在柱状相中, 其对应的定义在第 8.1.3 节中给出, 但是正如已经指出的那样, 迄今为止还没有实验结果证实.

8.1.7 横模

在近晶 A 相与速度 v_y 相关的横模对应一个涡旋扩散: 它的特征频率是 $\eta_{\text{eff}} q^2/\rho$, 其中 η_{eff} 是摩擦系数 α 的某一平均值并且取决于角度 $f(\eta_{\text{eff}} = \dfrac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_{56} \cos^2 f))$. 它不可能用光散射的技术来观察到, 但是可以直接在切变流的实验中观察到 ($f = \pi/2$ 的情形), 我们将在第 8.2.1 节中详细讨论.

现在, 既然横模作为结构垂直于 $\boldsymbol{q}, \hat{\boldsymbol{z}}$ 平面的样本, 那么柱状相的情况就不同了, 很容易导出相关方程. 令 $v_x, v_z, \theta = 0$ (注意这不包含任何密度变化), 我们得到 (利用绝热常数, 不存在任何温度梯度, 忽略耗散和弯曲)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u_y}{\partial t} - v_y = 0 \\ \rho \frac{\partial v_y}{\partial t} = g_y \end{aligned}\right\} \tag{8.46}$$

并且 $g_y \simeq -D^0 q_x^2 u_y$ (再一次利用指数 $\exp(\mathrm{i}(q_x x + q_z z - \omega t))$ 相关性).

由此得到色散关系

$$\rho\omega^2 = D^0 q_x^2 \tag{8.47}$$

即, 传播波的速度为

$$v_3 = (D^0/\rho)^{1/2} \sin f. \tag{8.48}$$

因此, 柱状相比起近晶相来还有一个传播波的模式: 它就是柱的切变 (图 8.4(b)). 特别是, 当 $f = \pi/2$, 它和二维晶体中的切变波的结构完全相同 (图 8.5). 我们称它为 "第三声", 尽管它并不对应液氦中被称为的第三声.†

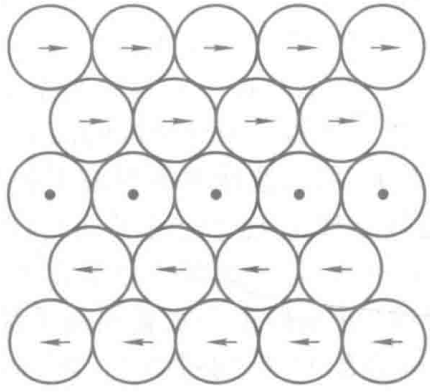


图 8.5 柱状相中当 $f = \pi/2$ 时第三声的几何本质. 管的位移类似于一个二维切变波.

当 f 足够小时, 它就分裂成一个频率为 $\omega_r = K_3 q_z^2/\eta_u$ 的向列型起伏模式和一个频率为 $\omega_\mathrm{v} = \eta q_z^2/\rho$ 的涡旋扩散模式.

8.1.8 $\mathrm{S_{BHex}}$ 和 $\mathrm{S_C}$ 的流体动力学

如同在柱状相那样, 这里有两个额外的变量, 其差别在于一个是向列型变量 (Ω_z) 而另一个是近晶型变量 ($\boldsymbol{u}$).

[425] 再一次直接从第 8.1.2 节所发展起来的讨论中得到一般方程

† 在大块体积的液氦中只有两种传播波, 所谓第三声只存在薄膜中.

$$-\frac{\partial\theta}{\partial t}+\partial_\alpha v_\alpha=0 \tag{8.49a}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+\frac{\partial\theta}{\partial t}(\varepsilon+P)=K_{\alpha\beta}\partial^2_{\alpha\beta}T-\mu_{\alpha z}\partial_\alpha g_z \tag{8.49b}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}-v_z=-\mu_{z\beta}\frac{\partial_\beta T}{T}+\lambda_{\mathrm{p}}g_z \tag{8.49c}$$

$$\frac{\partial\Omega_z}{\partial t}-B_{z\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta=-\nu h_z \tag{8.49d}$$

$$\rho\frac{\partial v_\alpha}{\partial t}=-\partial_\alpha P+g_\alpha-B_{z\alpha\beta}\partial_\beta h_z+\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\partial^2_{\gamma\delta}v_\beta \tag{8.49e}$$

很明显, 从 (8.3) 和 (8.15) 式的定义我们得到 $g_x=g_y=h_x=h_y=0$. 如果我们不计 Ω_z 的方程, 那么 (8.49) 式就非常类似于 (8.17) 式.

在 $\mathrm{S_{BHex}}$ 相, 除了附加的角速度 ν^{-1}, 耗散系数和近晶 A 相一样. (在 (8.49d) 式中 ν 前的负号是为了方便而引入的) $B_{z\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta$ 的表达式特别简单

$$B_{z\beta\gamma}\partial_\gamma v_\beta=\frac{1}{2}(\partial_x v_y-\partial_y v_x) \tag{8.50}$$

像 (8.12) 式右边第一项那样, 它表示背景旋转.

在 $\mathrm{S_C}$ 相有四个热传导系数 $(K_{zz},K_{xx},K_{yy},K_{zx}=K_{xz})$, 两个 Soret 系数 (μ_{zz},μ_{xz}), 以及 13 个黏滞率! 由对称性可推知存在四个 $B_{z\beta\gamma}$: $B_{zxy},B_{zyx},B_{zyz},B_{zzy}$. 根据固体旋转不可能消耗能量这个事实要求 $B_{zxy}-B_{zyx}=1/2;B_{zyz}=B_{zzy}$, 所以 (8.49) 式可以重新写成

$$\frac{\partial\Omega_z}{\partial t}-\frac{1}{2}(\partial_x v_y-\partial_y v_x)-\frac{b_1}{2}(\partial_x v_y+\partial_y v_x)-\frac{b_2}{2}(\partial_z v_y+\partial_y v_z)=-\nu h_z \tag{8.51}$$

正像在向列相中那样, 速度梯度对 $\boldsymbol{c}$ 指向矢施加力矩. 按照 (8.51) 式的说法 (假定近晶层未受扰动), 在层平面内参考轴是任意的, 我们可以进一步看到

$$\begin{gathered}\frac{\partial\Omega_z}{\partial t}-\frac{1}{2}(\operatorname{curl}v)_z-b_1c_\alpha p_\beta A_{\alpha\beta}-b_2p_\alpha A_{z\alpha}=-\nu h_z\\ A_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta+\partial_\beta v_\alpha)\end{gathered} \tag{8.52}$$

$\boldsymbol{c},\boldsymbol{k},\boldsymbol{p}$ 遵守第 7 章中给出的定义, 即, 它们分别代表倾斜方向、层法线和 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{c}$.

我们首先考虑简单切变的作用: $\partial_x v_y\neq 0, v_x=v_z=0, \partial_y=\partial_z=0, \boldsymbol{k}=\hat{\boldsymbol{z}}$ (图 8.6(a)), 其中 x 是在垂直于 $\boldsymbol{k}$ 平面内的任意方向. 达到一个静止状态的必要条件就是 [426]

$$(b_1+1)p_yc_x\partial_x v_y+(b_1-1)p_xc_y\partial_x v_y=0 \tag{8.53}$$

或者, 引入一个 $\boldsymbol{c}$ 指向矢和速度场 v_y 之间的夹角 α, 我们就发现简单切变 $\partial_x v_y$ 在由

$$\cos 2\alpha = 1/b_1 \tag{8.54}$$

所定义的方向上使 $\boldsymbol{c}$ 指向矢取向. 如果我们认出 b_1 就是 $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ [26], 那么这个关系式就和我们在向列相中所得到的完全一样. 注意, 只当 $|b_1| > 1$ 时, 在由 (8.54) 式所定义的方向上流动排列才是稳定的. 在下一节将要描述能使我们探查 (8.54) 式的一个确定的实验几何结构 [27].

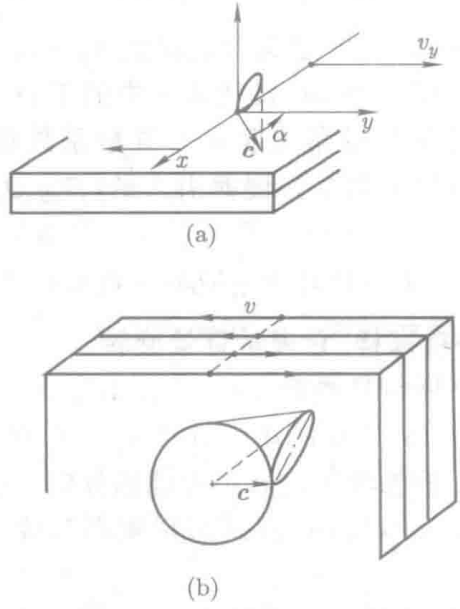


图 8.6 在 S_C^* 相中流动和 c 指向矢之间的典型几何耦合. (a) 在 x, y 平面中的切变; (b) 在 x, z 平面中的切变.

现在假定 $\partial_z v_x \neq 0, v_y = v_z = 0$ (图 8.6(b)). 维持稳定状态的必要条件简单就是 $p_x = 0$: 也就是说, 倾斜方向在切变平面内排列. (注意, 一个稳定平衡总是会达到的, 这取决 $b_2 \partial_z v_x$ 的符号; 当 $\partial_x v_z \neq 0$, 类似的讨论也适用, 不过这种情况很难实现, 因为这要求渗透.)

[427] 无需进行很多的计算, 也可能猜出由 (8.49) 式所得到的模式结构 [1]. 在第 8.1.6 节中我们已经看到在近晶 A 相中由一级弹性常数的存在得到传播模式. 既然在 S_A 和 S_C 这些都是相同的, 那么我们就认为在 S_C 中, 就像在 S_A 中一样, 也有两对传播声, 所不同的应该只是耗散和在非传播方向上的行为.

注意, 一般说来, Ω_z 和 $\boldsymbol{u}$ 是耦合的 (记得第 7 章中的 F_{cs}), 并且, 既然 Ω_z 和横向速度场也是耦合的, 那么, 大体上, 在 S_C 中, 所有的偏振都是混

合的. 当波矢在 x, z 平面内, 情况就更简单了: 在这个平面内偏振的模式与 S_A 的行为十分相像; 那些在 y 方向上偏振的模式包含速度场 v_y 和 Ω_z (等价地 $\boldsymbol{c}$ 指向矢): 正像在向列相那样, 它能分裂成一个快涡旋扩散模式和一个对应于指向矢重新取向的慢模式.

总结一下: 第一声和第二声, 热扩散和涡旋扩散加上一个类向列相模式, 对 S_{BHex} 也同样适用, 其中 y 方向偏振的模式和 x, z 方向偏振的模式 (对于在 x, z 平面上的波矢 [28]) 得以充分去耦合.

问题: 推导手性近晶 C* 相的流体动力学方程 [29].

解: 第一个问题, 什么是流体动力学变量? 明显地, 守恒量和在任何其他的系统中一样, 而且层位移变量也得保留. 那么旋转 Ω_z 怎么样呢? 我们看到在基态 ((7.25) 式)

$$\Omega_z = q_0 z + \text{常数} = q_0(z - z_0) \tag{8.55}$$

这个结构的均匀旋转 $\delta\Omega_z$ 既不改变能量又不改变层位移: 因此正像在通常的 S_C 中, 它是一个独立变量. 然而, 从 (8.55) 式可以清楚地看到一个均匀的 $\delta\Omega_z$ 等价于原点的一个平移 $\delta z_0 = -q_0^{-1}\delta\Omega_z$; 换句话说, 我们可以等价地使用一个螺旋位移 $u_h = \delta\Omega_z q_0^{-1}$. 这表明, 由于螺旋进动, $\delta\Omega_z$ 同时具有源自平移和旋转破缺对称性的变量的特征. 确实, 螺距定义一个沿层法线的周期, 它与层间距是无公度的†, 我们可以认为平移对称性在这个方向上是 "二次破缺".

第二个问题, 宏观偏振的存在如何影响 S_C^* 的行为呢? 在前面章节我们已经看到偏振矢量总是垂直于层法线和倾斜方向; 进一步, 它的大小是由温度和压强所决定的热力学量, 因此, 它不是一个新的流体动力学变量. 另一方面, 从 (7.94) 和 (7.96) 式我们看到形变和电场是耦合的. 所以, 为了理解 S_C^* 的动力学, 我们不仅需要使用流体动力学方程, 也需要 Maxwell 方程. [428]

可以直接使用 (8.14) 和 (8.16) 式. 记住 $\delta\Omega_z$ 具有旋转和平移的混合特性, 我们得到

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{\partial\theta}{\partial t} + \partial_\alpha v_\alpha = 0\\
&\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial\theta}{\partial t}(\varepsilon + p) = K_{\alpha\beta}\partial^2_{\alpha\beta}T + K'_{\alpha\beta}\partial_\beta E_\alpha - \mu\partial_z g_z + \mu'\partial_z h_z\\
&\frac{\partial u}{\partial t} - v_z = -\mu\frac{\partial_z T}{T} + \eta E_z + \lambda_p g_z - \lambda'_p h_z\\
&\frac{\partial\Omega_z}{\partial t} - q_0 v_z - \frac{1}{2}(\partial_x v_y - \partial_y v_x) = \nu h_z - \lambda'_p g_z + \mu'\frac{\partial_Z T}{T} + \nu' E_z\\
&\rho\frac{\partial v_\alpha}{\partial t} = -\partial_\alpha p + (g_z - q_0 h_z)\delta_{\alpha z} + \frac{1}{2}\varepsilon_{z\alpha\beta}\partial_\beta h_z + \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\partial^2_{\gamma\delta}v_\beta\\
&J_\alpha = \sigma_{\alpha\beta}E_\beta + K'_{\alpha\beta}\left(-\frac{\partial_\beta T}{T}\right) + (\eta g_z - \nu' h_z)\delta_{\alpha z}
\end{aligned}\right\} \tag{8.56}$$

† 这意味着, 一般说来 $(q_0 a)/2\pi$ 为无理数 (a 是层间距).

其中 h_z 和 g_z 像以前一样由 (8.3) 和 (8.15) 式给出. J_α 是电流密度. $K_{\alpha\beta}$, $K'_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta}$ 具有单轴系统的结构特征. 这些方程在很大程度上是和我们在 S_C 相中所写下的方程相比拟. 主要的差别在于以下几点.

- 在 $\partial\Omega_z/\partial t$ 的反应项, 沿着 z 和绕 z 旋转的速度都必须除去.
- 在耦合项. 一个应变梯度 ($g_z \neq 0$) 能够产生一个旋转, 反过来, 一个力矩也能产生一个层运动. 然而, 需要注意的是, 当 q_0 小到可与典型的分子长度的倒数相比时, 这些耦合也应该很小. 同样的评论对于所有的有代表性的系数都是成立的, 尽管它们用不着随 q_0 化为零†. 注意电场可能通过两种机制与分子取向有相互作用: 与极化 (无论是自发的还是感应的) 相联系的反应项以及扩散项, 后者使我们想起胆甾相中的热–机械耦合.
- 在于即使无外场电场也不能被忽略的事实. 确实, 极化电荷形成并且改变了长波长行为: 我们在前面章节已经看到,(对于二维形变来说) 包含 $\boldsymbol{c}$ 指向矢弯曲模式的色散关系包含了一个 q 的线性项 ((7.56) 式).

应该记住, 这些方程在长波长的极限中才是有效的, 即波长大到可与螺距 $2\pi/q_0$ 相比. 在这个尺度上, D_∞ 对称性恢复了; 这简化了耦合系数的张量特性, 但是却限制了这个方法的功效. 在第 8.2.3.2 节我们再回到这点来.

[429]

8.1.9 对模式结构的评述

正如在第 8.1.2 节中所指出的, 在一个给定的系统, 模式的数目等于流体动力学变量的数目. 在各向同性流体中有五个, 在近晶 A 相中有六个, 在近晶 B_{BHex} 相和近晶 C 相以及柱状相中有七个, 在晶体中有八个 (表 8.1). 在晶体中模式结构特别简单:

1. 三个传播波 (即, 六个模式: 记得传播模式总是成对出现);
2. 热传导和渗透, 两者都是扩散性的;
3. 对于全部八个变量来说, 这个结果和波矢相对于晶轴的取向无关.

在简单的流体中, 我们数一下

4. 一个传播波 (第一声);
5. 热和涡旋 (两个偏振) 扩散.

† 如果 q_0 和手性 (即, 消旋混合物) 一起化为零, 这些系数也会化为零; 另一方面, 对于偶然 q_0 化为零, 这些系数就没有理由消失了.

总共有五个数. 对于二元混合物, 我们必须要加上第六个扩散模式, 对应于一种化合物向另一种化合物的质量扩散.

取决于波矢相对于层法线 $\boldsymbol{n}_0$ 的取向, 近晶 A 表现为

• 像超流氦 ($\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{n}_0 \neq 0, \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}_0 \neq 0$): 两个传播波 (第一声和第二声) + 两个扩散模式 (涡旋扩散和热扩散);

• 像一个双元混合物: 一个传播模式 (第一声) + 四个扩散模式. 这些是

1. $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{n}_0 = 0$: 涡旋扩散 (两个偏振), 热扩散和层起伏;
2. $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}_0 = 0$: 涡旋扩散 (两个偏振), 热扩散和渗透.

近晶 B_{Hex} 相和近晶 C 相的行为非常像近晶 A 相, 再加上一个向列型指向矢模式. 柱状相的特点最为明显 ($\boldsymbol{n}_0 =$ 柱轴)

• $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{n}_0 \neq 0; \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}_0 \neq 0$: 三个传播模式 (第一声、第二声和第三声) + 一个扩散模式 (热扩散). 这使我们想起晶体 (如果去除渗透), 但是各向异性是那些在 $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{n}_0$ 平面内偏振模式的近晶相的各向异性.

• $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{n}_0 = 0; \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}_0 \neq 0$: 两个传播模式 (第一声和第三声) + 三个扩散模式 (热扩散、涡旋扩散 + 渗透). 对于通常的波矢, 这个结构类似于近晶 S_{BHex} 相或近晶 C 相. [430]

• $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{n}_0 \neq 0; \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{n}_0 = 0$; 一个传播模式 (第一声) + 五个扩散模式 ((热扩散、涡旋扩散 (两个偏振)) + 起伏模式 (两个偏振). 对于沿着管轴的波矢, 柱状相表现得像向列相一样!

因此, 迄今为止, 液晶 (特别是柱状相) 产生了已知的最各向异性流体动力学行为.

8.2 流动性质

在空间最少一个方向存在晶体序使得近晶相和柱状相在流动性质方面表现得最引人注目. 在下文中我们选择几个说明性的例子而不是给出一个完全的对问题的总体看法.

8.2.1 典型的几何形式

典型的几何形式总结在图 8.7 和表 8.2 中; 一个确定方向上的压强梯度迫使流动与它平行. 任何时候速度场都探查到一个类液体方向, 期待一个像各向同性流体或是向列相那样的 Poiseuille 流动 (抛物线形的速度

分布). 任何时候速度场都探查到一个类晶体方向, 期待一个像在胆甾相中速度沿着螺旋轴那样的平推流 (plug flow) (第 6 章). 平推流的速度分布为

$$v_1 = \lambda_{\mathrm{p}} \frac{\partial P}{\partial x_1} \left(1 - \frac{\cosh(z/\delta)}{\cosh(d/2\delta)}\right) \tag{8.57}$$

[432] 正如已经在第 8.1.4 节中引述的那样, 在远离向列相时, δ 具有远离向列相分子长度的量级, 并且在绝大多数情况下 (8.57) 式等价于 Darcy 定律. 然而, 当接近向列相时, 预料 δ 会发散; 原则上, 在足够接近相变温度时, 我们能够得到 $d \ll \delta$. 于是 (8.57) 式的极限 (图 8.7 中的 (c) 情况) 为

$$v_z = \frac{\eta_3^{-1}}{2} \frac{\partial P}{\partial z} (z^2 - d^2/4) \tag{8.58}$$

这正好就是 Poiseuille 流动.

表 8.2 图 8.7 所示的几何形式的特征

几何形式	流动类型	黏滞率	边界层	速度分量
a	Poiseuille	η_3		v_x
b	Poiseuille	$\alpha_4/2$		v_x
c	Plug	η_3	$\delta = (\lambda_{\mathrm{p}}\eta_3)^{1/2}$	v_z
d	Poiseuille	η_3		v_z
e	Plug	η_3	$\delta = (\lambda_{\mathrm{p}}\eta_3)^{1/2}$	v_x
f	Plug	$\alpha_4/2$	$\delta = (\lambda_{\mathrm{p}}\alpha_4/2)^{1/2}$	v_x

实验情况如何呢? 柱状相基本上还没有什么结果. 在近晶 A 相中对几何形式 (a)(b)(c) 已经进行了检测 [30, 31].

几何形式 a 尽管抛物线分布还没有在实验上得到证实, 但是我们可以说观察粗略地与理论预期相一致. 所观察到的流动基本上是牛顿型的 (所得到的 η_3 值基本上与切变速率无关, 尽管比较大, 但是和向列相的值差不多) [31]. 然而, 在这个几何形式中有一个相当大的困难: 厚度 d 在整个样品范围内要保持恒定并且其准确度要小于 $2\pi\lambda = 2\pi\sqrt{K_1/B} \simeq 100 - 200$Å! 通常黏度计的测量装置目前还做不到这一点. 实际上, 如果厚度变化大于 $2\pi\lambda$ 的话, 那么在流动中, 系统就会交替膨胀和压缩相同的量: 在无位错存在的情况下, 当整体膨胀大于 $2\pi\lambda$ 时, 弯曲不稳定性就会产生, 并且最终出现焦锥排列 [30].

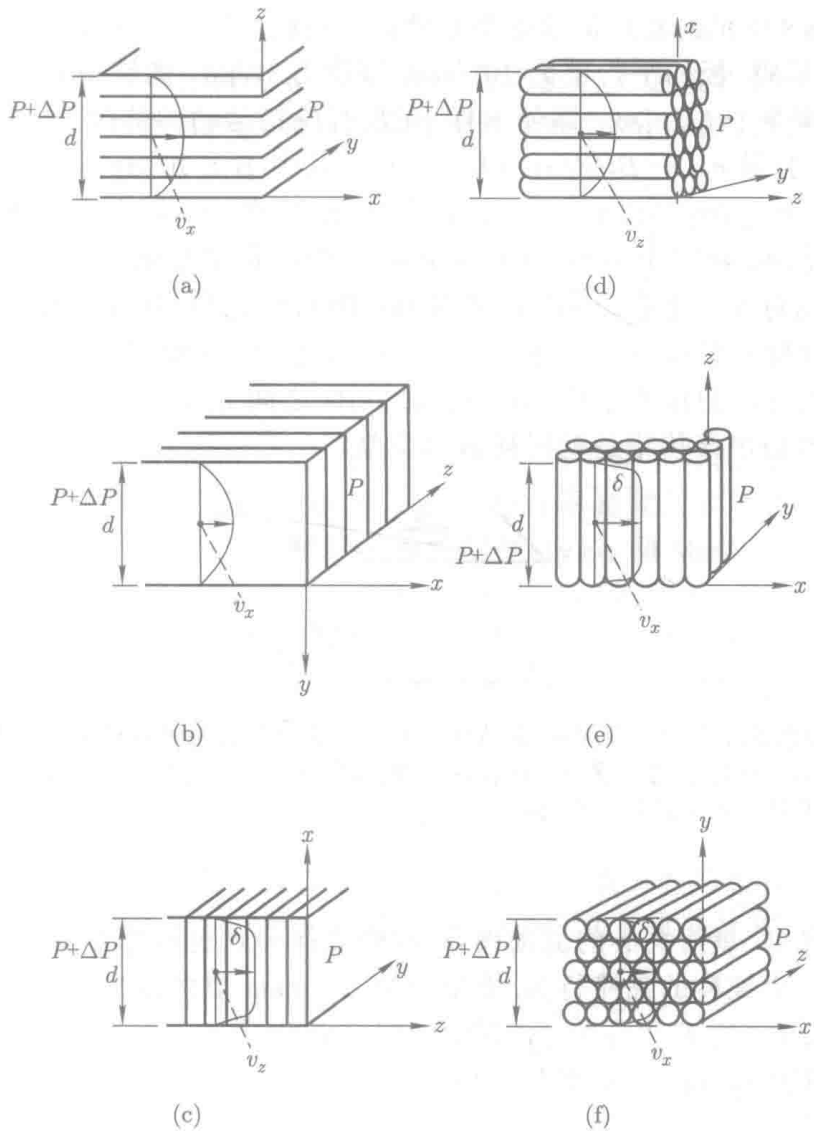


图 8.7 近晶 A 相和柱状相的特征几何形式. 在所有的情况下, 压强头 Δp 都加在样品的左边, 来推进流动. (a)–(c) 近晶相: (a) 速度平行层, 速度梯度垂直层; (b) 速度和速度梯度都平行于层; (c) 速度垂直层, 速度梯度平行于层. (d)–(e) 柱状相: (d) 速度平行于柱, 速度梯度垂直于柱; (e) 速度垂直于柱, 速度梯度平行于柱; (f) 速度和速度梯度都垂直于柱. 按照普遍的流体动力学理论,Poiseuille 流动应该在 (a)(b)(d) 几何形式中占优势, 而平推流在 (c)(e)(f) 几何形式中占优势.

简单的切变实验 [32] 表明了同样的行为. 事实上, 当切变速率足够低时, 由于厚度不均匀性, 位错能够弛豫应力. 但是它们确实对耗散有贡献, 不过很难确切知道它们对表观的 η_3 的贡献有多少. 螺位错的作用也已经讨论过了 [33].

图 8.8 所示的实验情形更令人满意. 在这种条件下, 侧向位移为几个 10^2Å 的量级, 板的平行度为 10^{-4}rad, 厚度为 $10^2\mu$m, 能够得到小到 10^{-8} 的残余应变 $(\delta d/d)$ [34]. 即使这样, 在没有位错运动的情况下, 残余法向应力† 也会是 $\sigma_{zz} = B(\delta d/d) \simeq 1\text{erg cm}^{-3}$ (其中 $B \simeq 10^8\text{erg cm}^{-3}$), 而黏滞应力 $\sigma_{xz} = \eta_3(\partial v_x/\partial z) \simeq 10^{-4}\text{erg cm}^{-3}$ ($\eta_3 \simeq$1P, 在 1Hz 时并且有相同厚度的情况下, v_x 对应于 10^2Å 的侧向位移). 因此, 即使探测器对 x, z 分量的灵敏度比对 z, z 分量大 10^4, 两者对测量的贡献也是相同的! 实验上发现了一个纯粹的黏滞行为: 很清楚, 再次要求位错运动使得 σ_{zz} 足够低以防止任何对 σ_{xz} 测量的干扰. 在 1Hz 到 1kHz 之间 $\eta_u(\omega)$ 相差三到四倍, 也可能正好是由于位错运动对耗散的贡献.

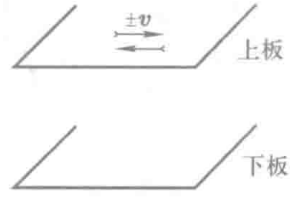


图 8.8 探测近晶相和柱状相的流动性质的另一个方法就是迫使样品的上板做受控的周期运动 (在给定的频率下), 并且同步检测传递到下板的应力. 几何形式也可以是图 8.7 中所显示的任何一个 [34].

[433] 几何形式 b 就所关心的流动而言, 这种几何形式更加令人困惑. 我们没有发现一个纯粹的黏滞行为, 而是一个 Bingham 塑性行为 [31].

- 低于一个临界应力 σ_0, 观察不到流动.
- 超过 σ_0, 应力–应变关系与

$$\sigma_{xy} = \frac{\alpha_4}{2}\partial_x v_y + \sigma_0$$

兼容, α_4 是向列相的值的量级 (稍微高些), 它是与历史相关的. 在强烈地流动之后, 发现了最小值, 并且退火之后的测量给出较大的值 (典型地, 15 min 以后, 这个值增加了 20%). 这再一次说明缺陷在流动中所起的作用,尽管乍一看, 这种几何形式最适宜显示近晶层的二维液体特征. 实际上, 在这种几何形式中, 刃位错能够穿越样品的整个厚度并且钉扎在器壁上, 这可能足以在 x 方向转移部分法向应力: 位错不能自由运动以弛豫应力. 在这些条件下,对应于一层或几层错配的残余应变可能很好地维持下去: $\sigma_{zz}^{\text{res}} \simeq B(na_0/L) \simeq n \cdot 30\text{erg cm}^{-3}$ (其中 $a_0 =$ 层厚度 $= 3\times\ 10^{-7}$cm;

† 在下文中我们用 B 来代替 $\widetilde{B}$, 以便让记号简单些.

L 是毛细管的宽度 $\simeq$1cm). 实验上发现屈服应力 σ_0 只相当于 $\sigma_{zz}^{\rm res}$ ($\sigma_0 \sim$ 10erg cm^{-3}) 的一部分 [31]. 已经对 σ_0 的存在提出了更微妙的解释, 这与流体动力学的失效相联系 [35]: 当始终考虑所有非线性时, 它们就被排除在外了 [36].

另一方面, 由图 8.8 所示的交变切变技术证实了黏滞行为的理论预期, 并且发现 α_4 基本上与频率无关 [37]. 这表明在近晶相中利用微小位移工作的重要性并且让我们强烈地记起在本章开始时所讨论的线性流体动力学理论的有效性范围. [434]

几何形式 c 当远离向列相时, 主要的观察结果就是没有流动, 除非压力头足够大而破坏了近晶层 [30, 31]. 这本身并不是渗透存在的证明. 然而, 通过仔细研究向列相–近晶 A 相的相变, Léger 和 Martinet 已经能很好地说明从相变时的 Poiseuille 流动 ((8.58) 式) 切换到 $\delta \ll d$ 时的平推流 ((8.57) 式) 的现象, 实际情况只偏差了 0.3 K: 表观黏滞率比在几何形式 a 中测量的 η_3 基本上要大 150 倍! 我们能够估计渗透常数 $\lambda_{\rm p}$ 的量级为 $10^{-8}-10^{-9}{\rm g}^{-1}{\rm cm}^3{\rm s}$ 并且特征常数为 $\delta \simeq 0.5$ μm. δ 比分子尺度大, 但是根据 $(T_{\rm NA}-T)$ 的线性外推, 在低于 $T_{\rm NA}$ 30 K 时, 得到 $\delta_0 \sim 40$ Å, 此处 $T_{\rm NA}$ 是 N – S_A 的相变温度, 这与我们以前的估计是一致的†.

原则上, 有了合适的边界条件, 位移垂直于基板的交变技术对渗透过程是敏感的 [39, 40], 但是在这里, 缺陷再一次起着重要作用, 不过这是很难评价的.

几何形式 e 我们已经说过基本上不了解柱状相的行为. 说到所关心的宏观流动性质确实是这样, 但是对于交变技术却不是这样. 已经获得了相当好的 e 型宏观排列 [41]. 从普遍的流体动力学理论我们预料黏滞行为是由 η_3 所支配的. 自从我们观察到一个弹性行为, 大自然就是令人讨厌的! 在前一章我们已经指出一个在光学上均匀的样品并不是六方柱状相中单晶的同义词: 存在一个有限的晶界密度从上到下贯穿样品. 我们称 l 为样品中所有晶界的平均尺寸 (图 8.9(a)(b)) 并且我们称 w 为单位表面积的晶界能. 样品每单位表面的额外能量 $F_{\rm e}$ 是由晶界额外能量 (即, $w \cdot ld$) 乘上每单位表面积的晶粒数 (即, l^{-2}) 所得到的, 即, $F_{\rm e} \simeq w(d/l)$.

上表面相对于下表面的位移 δ 将能量增加到 $F_{\rm e}' \simeq w(d^2+\delta^2)^{1/2}/l$, 因此 $F_{\rm e}'-F_{\rm e} \simeq w(\delta^2/ld)$.

如果用切变弹性常数 c_{44} 来表征样品, 那么能量增加即为 [435]

† 事实上更好的外推遵从 $(T_{\rm NA}-T)^{0.66}$ 规律 [38] 并且得到 $\delta_0 \sim 200$Å, 这仍然是一个微观数字.

$$\delta F_{\mathrm{e}} = \frac{c_{44}}{2}\int\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)^2 \mathrm{d}z = \frac{c_{44}}{2}d\left(\frac{\delta}{d}\right)^2$$

因此晶界密度产生一个表观切变弹性常数

$$c_{44}^{\mathrm{eff}} = \frac{2w}{l}$$

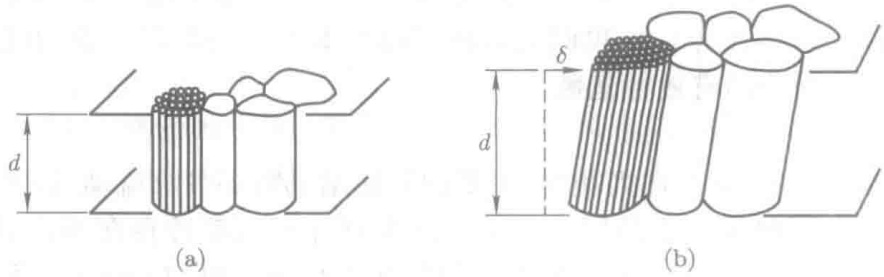


图 8.9 一个光学上均匀的单轴柱状相样品的典型 "微观" 形态. 每一束是一个微晶体, 和邻近束共有 z 轴, 两个相邻束被一个由表面能 w 表征的晶界分隔开. (a) 在切变之前单轴性要求晶界平均说来与样品表面正交; (b) 将上板切变 δ 后, 晶界表面增加了, 这就消耗了能量.

实验数值 $c_{44}^{\mathrm{eff}} \simeq 10^6\mathrm{erg\ cm^{-3}}$ [41] 和合理的 $w(w \simeq B_x a_0 \simeq 10^2\mathrm{erg\ cm^{-2}})$ 给出了晶粒的平均尺寸为微米量级.

当位移与基板正交时, 既然我们探测到柱的类液体方向, 那么我们预料在低频时有一个纯粹的耗散行为. 然而, 因为这个行为有待观察, 因此分子一定有时间通过柱进行渗透. 在较高频率时, 我们应该得到在前一章讨论的弹性响应, 这基本上符合研究的结果 [41], 但是在弹性行为和耗散行为之间的交叉频率或许更加与位错运动而不是渗透相关联.

8.2.2 流动越过障碍

8.2.2.1 一般考虑

这个问题再次只专注于近晶 A 相 [11]. 和常规流体相比, 差别是显著的, 并且这种差别就是存在与渗透相联系的特征长度 δ.

[436] 对于:

1. 稳态流动;
2. 静止的层图像, 只是稍微受到扰动, 偏离它们单调的平衡态;
3. 没有位错的发射;
4. 不可压缩的近晶相;

流体动力学的 (8.17) 式化为

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \eta_3\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \beta_{\parallel}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)v_z - v_z/\lambda_{\mathrm{p}} \tag{8.59a}$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial x} + \eta_3 \left(\beta_\perp \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_x \tag{8.59b}$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial y} + \eta_3 \left(\beta_\perp \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_y \tag{8.59c}$$

$\beta_\parallel = \nu_1 \eta_3$ 和 $\beta_\perp = (\alpha_4/2\eta_3)$ 在下文中假定是单位 1 的数量级. 我们在压强中包括 $(\alpha_7 + (\alpha_{56}/2))\partial v_z/\partial z$ 项并且注意到

$$\widetilde{\nu}_1 = \alpha_1 + \frac{\alpha_4}{2} + \alpha_{56}$$

条件 2 简单地说明, 既然使用线性流体动力学, 那么所考虑的畸变就必须很小. 注意, 我们能够很好地有一个局部高度畸变态. 只要非线性畸变的范围是有限的 (比如说, 限制在一个线性尺寸 L) 并且远离这个区域不发射位错环, 那么下列的讨论适用于具有典型线性尺寸 $(L + 2\delta)$ 的畴的外面 (当然, 必须构建一个畴内耗散的特殊模型).

当 δ 小到与毛细管厚度相比时, 毛细管内渗透流动 (图 8.7 中几何形式 c) 的例子表明存在两种方式.

1. 一个接近边界的区域, 在这个区域内黏滞摩擦是重要的, 并且允许实现 $v_z = 0$ 的边界条件 (即, 速度与器壁相切并且在垂直于层的平面内). 在参考文献 11 中, 这个区域被称为近邻区; (8.57) 式表明这个区域的范围是由特征长度 δ 所控制.

2. 毛细管的其他部分, 在那里 $v_z = \lambda_\mathrm{p} \partial P/\partial z$ 以极好的近似成立. 这个区域已经被称为远端区.

很清楚, 从 (8.57) 式可以看到, 只要 $s = d/2\delta \gg 1$ 那么借助于两个不同的尺度, 这个分析是有效的. 在下文中, 我们在 $s = L/\delta \gg 1$ 的情形中将远端场的分析推广到任意形状的障碍中 (在问题中 L 是典型的长度尺度: 在简单的情形中是障碍的线性尺寸, 在其他情形中是边界层厚度). [437]

出发点是在远端区承认

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -v_z/\lambda_\mathrm{p} \tag{8.60}$$

理解这一点一个容易的办法就是看一下 (8.59a) 式的 Fourier 变换

$$\frac{\partial P}{\partial z}(\boldsymbol{q}) = -\frac{v_z(\boldsymbol{q})}{\lambda_\mathrm{p}}[1 + \delta^2(q_\perp^2 + \beta_\parallel q_z^2)]$$

如果我们对于长度尺度大于 L 的情况感兴趣, 这就意味着 q 被一个上限 L^{-1} (即, $\delta^2 q^2 < d^2/L^2 \ll 1$) 所约束, 因此

$$\frac{\partial P}{\partial z}(\boldsymbol{q}) = -\frac{v_z(\boldsymbol{q})}{\lambda_{\mathrm{p}}}$$

忽略了量级为 $1/s^2$ 的项†, 这正是 (8.60) 式的 Fourier 变换.

(8.60) 式和 (8.59b)(8.59c) 式以及不可压缩条件一起提供了一套基本方程使我们能讨论远端区. 需要分别考虑两种情形.

1. 障碍在无限远处不干扰流动. 作为一个说明, 我们考虑一个沿 x 方向运动的球 (图 8.10).

2. 扰动显露边界层的形状直到无限远. 我们用在 x 方向通过一个半无限、刚性的 z, y 平面的流动问题来说明这种情况 (图 8.11) [16].

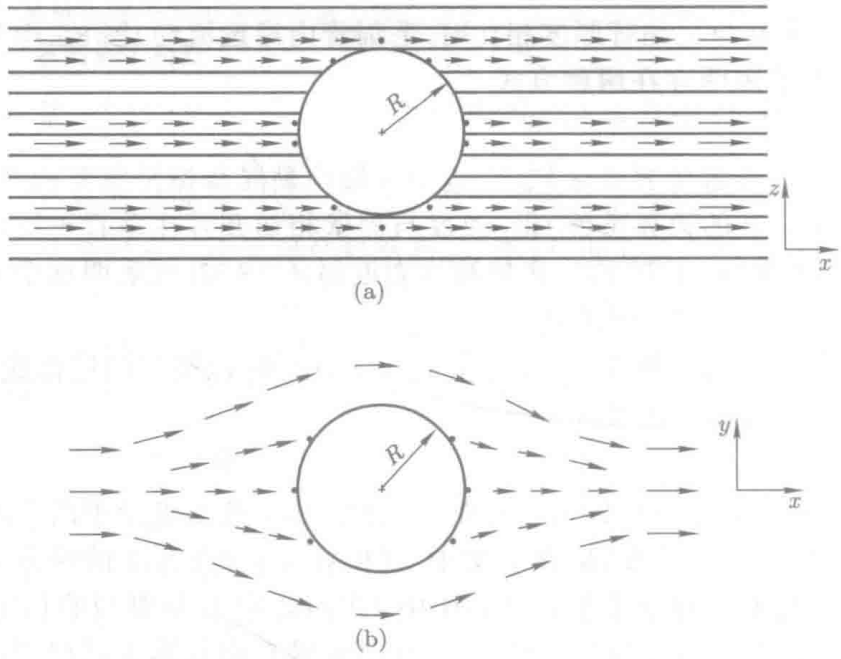


图 8.10 流动通过远端区的球 (a) 注意, 到处 $v_z = 0$; (b) 在平面内的流动定性地与通常流体的流动相似.

8.2.2.2 通过一个球的流动

消去 (8.59a) 和 (8.59b) 之间的压强, 我们得到 (x' (或者是 y', z') $= x/R$

† 注意, 取 $L \sim 10\ \mu\mathrm{m}$, $\delta \sim 100\text{Å}$, $s \sim 10^3$, 得到 $1/s^2 \sim 10^{-6}$, 这个近似是很好的!

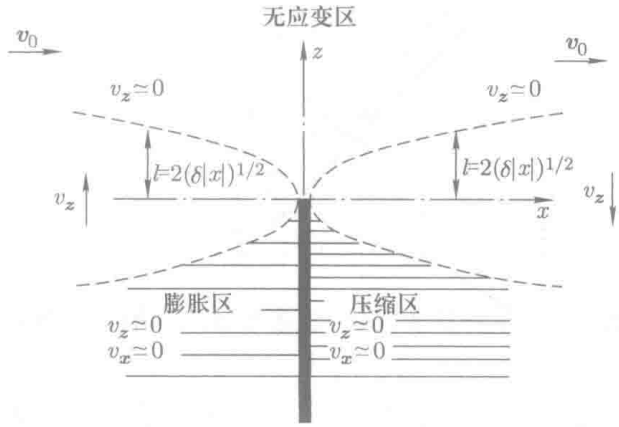


图 8.11 流动通过一个半无限、刚性的 z, y 平面向 $z<0$ 的区域伸展. 注意, v_z 只在宽度为 $2l$ 的由虚线表示的抛物线型的边界层内不为零.

(或者是 $y/R, z/R$) 其中 $R=$ 球的半径, 并且 $s=R/\delta$)

$$\frac{\partial v_z}{\partial x'}=\frac{1}{s^2}\left(\frac{\partial}{\partial x'}\left[\beta_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z'^2}+\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}\right)\right]v_z\right.$$
$$\left.-\frac{\partial}{\partial z'}\left[\frac{\partial^2}{\partial z'^2}+\beta_{\perp}\left(\frac{\partial^2}{\partial z'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}\right)\right]v_x\right)$$

近似到 $1/s^2$ 的量级, 这简单地是

$$\frac{\partial v_z}{\partial x}=0$$ [439]

同样地, $\partial v_z/\partial y=0$. 因此在远端区 v_z 仅是 z 的函数. 如果在无限远处在所有的方向上速度场是均匀的, 那么我们可以化简

$$v_z=\text{常数} \tag{8.61}$$

现在不可压缩条件为

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}=0 \tag{8.62}$$

这使我们能引入流函数, 使得

$$v_x=\frac{\partial \psi}{\partial y},\quad v_y=-\frac{\partial \psi}{\partial x} \tag{8.63}$$

在取适当的微商后再合并 (8.59b) (8.59c) 式, 就得到流函数的基本方程

$$0=\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\beta_{\perp}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi \tag{8.64}$$

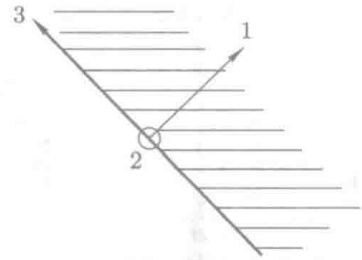


图 8.12 按照参考文献 11, 远端方式中的边界条件.

边界条件取在 $\boldsymbol{v}$ 上. 对于一个固体球来说, 很清楚, 垂直表面的分量必须为零: $v_1 = 0$ (图 8.12).

同样地, 正如在任何流体 (由小分子组成) 中那样, 非滑动的边界条件必须满足, 即, 在近晶相的流动方向上速度必须为零

$$v_2 = 0$$

这使得第三分量 v_3 没有选择, 正如在毛细管流动的例子中, 在远端近似中它不为零, 并且如同近邻方式所描述的, 在厚度为 δ 的边界层内趋于零.

在参考文献 11 中已经详细讨论过了半径为 R 的球在以速度为 $\boldsymbol{v} = v_0\hat{\boldsymbol{x}}$ 向无限远处运动的流体中静止不动的解. 球的中心取为原点 (见图 8.10), 并且为了简单起见, 取 $\beta_\perp$ 等于 1. 当 $|z| < R$, [440]

$$\psi = yv_0(r-R)^2/(x^2+y^2) \tag{8.65a}$$

当 $|z| > R$,

$$\psi = yv_0\left(1 + \frac{2R(|z|-r)}{x^2+y^2}\right) \tag{8.65b}$$

其中 $r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$. 我们能够检验 ψ 确实满足边界条件并且在物理区域内得到了连续的速度场和速度场梯度. 在图 8.10 中显示了相应的流动场.

什么是流线畸变引起的摩擦力? 一个计算方法就是将作用在球表面上所有的应力进行积分. 参考文献 11 给出了一个更巧妙的方法, 这个方法是基于 "近晶型 Stokeslet" 计算 (即, 点状力扰动产生的速度场). (8.59b) 和 (8.59c) 式转换成 (直接在 Fourier 空间, 而且保持 $\beta_\perp = 1$)

$$\left.\begin{aligned} -\eta_3 q^2 v_x(\boldsymbol{q}) - \mathrm{i}q_x P(\boldsymbol{q}) = F \\ -\eta_3 q^2 v_y(\boldsymbol{q}) - \mathrm{i}q_y P(\boldsymbol{q}) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{8.66}$$

或者利用类似的流函数 (即, $v_x(\boldsymbol{q}) = \mathrm{i}q_y\psi_\mathrm{s}(\boldsymbol{q}); v_y(\boldsymbol{q}) = -\mathrm{i}q_x\psi_\mathrm{s}(\boldsymbol{q})$) 并且消去压强

$$(q_x^2 + q_y^2)\psi_\mathrm{s}(\boldsymbol{q}) = \frac{\mathrm{i}q_y}{q^2}(F/\eta_3) \tag{8.67}$$

或者在正空间

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_\mathrm{s} = -\frac{F}{4\pi\eta_3}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right) \tag{8.68}$$

对 (8.65) 式的直接验证表明, 只要

$$F = 8\pi\eta_3 R \tag{8.69}$$

ψ 就精确地满足 (8.68) 式.

一个球的流动场的长程部分和 Stokslet 的一样 (在这种特殊几何形式下), 与通常流体的唯一差别就是将 6 变成 8. 一般说来, 差别更加引人注目, 就像我们在下面的例子中看到的那样.

注意, 在 z 方向流动的情形要复杂得多 [11].

- 边界条件与零级近似不相容.
- 多半从球发射位错环

用实验来验证 (8.69) 式会是有兴趣的; 然而, 在近晶相中稳定微米量级的球是不容易的.

8.2.2.3 流动通过一个半无限大的刚性平面 [441]

在图 8.11 所示的几何形式中, 很清楚, 在没有任何破坏对称性的不稳定性存在的情况下, $v_y = \partial/\partial y = 0$. (这应该是在这里考虑 Raynolds 数为零的情形) 沿 x 方向的流动 (对于 $z > 0; x = 0$, 速度为恒定 $v_x = v_0$) 完全被一个半无限大的平面所阻止 (对于 $z < 0; x = 0, v_x = 0$). 既然和这种类型流动相联系的边界层已经被 N. A. Clark 用一个巧妙而简单的实验所证实 [16], 那么这个问题就不是一个学术问题.

我们回到 (8.59b) 和 (8.60) 式; 如果我们预料在 z 方向存在一个宽度为 $2l = 4(x\delta)^{1/2}$ 的边界层, 那么很清楚, $\partial^2/\partial z^2 \sim 1/l^2 \gg \partial^2/\partial x^2 \sim 1/x^2$, 于是方程简化为

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -v_z/\lambda_\mathrm{p} \tag{8.70a}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \eta_3\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \tag{8.70b}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{8.70c}$$

由 (8.70c) 式看到我们又一次能够引入一个流函数使得

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v_z = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

在 (8.70a) 和 (8.70b) 式之间消去压强就得到

$$\delta^2 \frac{\partial^4 \psi}{\partial z^4} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0 \tag{8.71}$$

以及边界条件 $\partial\psi/\partial x(z, x=0) = 0; \partial\psi/\partial z(z, x=0) = v_0, z > 0; \partial\psi/\partial z(z, x = 0) = 0, z < 0$.

仅仅观察 (8.71) 式就证实了边界层 l 的存在. 利用 $\partial/\partial z \sim 1/l; \partial/\partial x \sim 1/x$, 我们确实容易发现, 当 $\delta^2/l^4 \sim 1/x^2$, 即, $l^2 \sim |x|\delta$ 时, 如预期的那样, (8.71) 式中的两项是可相比的.

具有适当边界条件的 (8.71) 式的解为

$$\psi = \int_{-\infty}^{z} \mathrm{d}z_1 \int_{-\infty}^{z_1} h(z_2, x) \mathrm{d}z_2 \tag{8.72}$$

其中 h 是简单的 Gaussian 函数

$$h(z, x) = \frac{v_0}{(4\pi\delta|x|)^{1/2}} \exp(-z^2/4|x|\delta) \tag{8.73}$$

确实, 很容易验证

[442]

$$\delta \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} - \frac{\partial h}{\partial x} = 0, \quad \delta \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} = 2h\delta$$

因此 (8.71) 式是满足的.

进一步, 当 $x \to 0, h(z, x) \to v_0\delta_z$, 其中 δ_z 是 Dirac 分布函数. 因此 $v_x = \partial\psi/\partial z = \int_{-\infty}^{z} h(z_2, x)\mathrm{d}z_2 \to v_0\theta_z$ 其中 θ_z 是阶跃函数 (当 $z < 0$, 为 0, 当 $z > 0$, 为 1). 因此, 边界条件是满足的. 注意当 $z \gg 2l = 4|x|\delta > 0, v_x \simeq v_0$, 并且 $|z| \gg 2l$, 但是 $z < 0, v_x \simeq 0$. 在由 $|z| \leqslant 2l$ 定义的边界层外面, 沿 x 方向的流动是均匀的. v_z 的表示式特别简单

$$v_z = \pm \frac{v_0}{(4\pi)^{1/2}} \left(\frac{\delta}{|x|}\right)^{1/2} \exp(-z^2/4|x|\delta) \tag{8.74}$$

正号对应于 $x < 0$, 负号对应于 $x > 0$. 注意精确的公式是 $l = 2(|x|\delta)^{1/2}$.

沿 z 方向的流动只在边界层内不等于零. 对于正的 v_0 (图 8.11), 在障碍之前 (即, $x < 0$) 有一个穿过层的向上的渗透流动 (即, 向着正 z 方向).

边界层不仅伸展到尾波中, 而且相对于 x 来说, v_x 也是对称的, v_z是反对称的.

注意, 当 $x=0, z\neq 0, v_z=0$, 除了在原点 $(z=0, x=0)$, 适当的边界条件在障碍上也是满足的. 这意味着在原点附近线性尺寸 δ 的微小区域内近邻行为是浓缩的.

观察通过拉长的气泡的流动极好地证实了边界层的存在, 因此也就证实了渗透的存在 [16]. 值得提到两点.

1. 为了得到层的强锚定, 我们需要使用薄样品 (以平面排列的几何形式). 离气泡足够远处, 边界层的形状不再是抛物线型, 而是线性的. 我们能理解这个特征吗?

2. 边界层的观察是利用了起伏不稳定性, 这证明了渗透和应变的耦合.

确实容易理解为什么边界层变直了: 在薄样品中的流动是 Poiseuille 型: $\partial/\partial y \sim 1/d \neq 0$ ($d=$ 样品厚度). 既然 $\partial/\partial z \sim 1/l$ 以 $1/x^{1/2}$ 方式减少, 我们总能得到一种方式, 其中 (8.70) 式被

$$\frac{\partial P}{\partial x}=\frac{\alpha_4}{2}\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \tag{8.75}$$

所取代. 去除压强并且利用不可压缩条件, 我们得到 (又一次应用 $\beta_\perp = \alpha_4/2\eta_3 = 1$ 的简化假设)

$$\delta^2\frac{\partial^4 v_x}{\partial z^2\partial y^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}=0 \tag{8.76}$$ [443]

用 $1/l$ 取代 $\partial/\partial z$, 用 $1/d$ 取代 $\partial/\partial y$ 以及用 $1/x$ 取代 $\partial/\partial x$ 就很容易得到边界层厚度与 x 和 d 的函数关系, 并且使两项相等, 即有

$$\frac{\delta^2}{l^2d^2}\simeq\frac{1}{x^2} \quad 或 \quad l\simeq\frac{|x|\delta}{d}$$

实际上, 考虑到 Poiseuille 流动的特征, 就得到 [16]

$$l=\frac{\sqrt{12}|x|\delta}{d} \tag{8.77}$$

这确实是个线性关系.

边界层的观察怎么样呢? 由于所包含的速度值很小 ($10^{-4}\mathrm{cm\ s^{-1}}$), 很明显, 常规的速度测量方法完全不适合这个问题. 幸运的是, 层畸变和流

动之间的耦合提供了一个观察边界层的内置方法. 实际上, (8.17c) 式简化为

$$-\frac{v_z}{\lambda_{\mathrm{p}}B} \simeq \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{8.78}$$

这给出膨胀

$$\frac{\partial u}{\partial z}(z,x) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{p}}B}\int_z^{\infty} v_z(z',x)\mathrm{d}z' \tag{8.79}$$

这个解正如所要求的那样, 除了在障碍上, 处处是连续的, 并且保证零平均膨胀.

相应的应变图像由图 8.11 给出. 当 $z>0, |x|<z^2/4\delta$ (在 y 方向上无限伸展的情况下),

$$\nabla_z u \sim 0 \tag{8.80}$$

当 $z<0, x<0, |x|<z^2/4\delta$,

$$\nabla_z u \simeq \frac{v_0\delta}{2\lambda_{\mathrm{p}}B} \tag{8.81a}$$

当 $z<0, x>0, |x|>z^2/4\delta$,

$$\nabla_z u \simeq \frac{-v_0\delta}{2\lambda_{\mathrm{p}}B} \tag{8.81b}$$

(8.81) 式表明, 近晶相在上游区域是膨胀的, 在下游区域 (当 $z<0$) 是压缩的. 这对应一个事实, 即, 为了迫使流动通过边界层, 在 z 方向需要一个压强头来拉 (压) 负 (正) x 方向的层. [444]

(8.81a) 式揭示了近晶相流动的深刻起源.

既然我们找到了一个有限的膨胀, 那么不管速度 v_0 有多小, 我们所描述的流动都不可能是稳定的!

确实, 在前一章我们已经证明, 对于一个总体膨胀 $2\pi\lambda = 2\pi\sqrt{K_1/B}$, 弯曲不稳定性就会发生. 对于一个在 z 方向无限伸展的例子, 不管 v_0 有多么小, 在静止区域 ($z<0, x<0, |x|<z^2/4\delta$) 的总体膨胀总是比 $2\pi\lambda$ 大. 注意, 既然这个区域是静止的, 那么在第 7 章中的考虑就是正确的.

在参考文献 16 的实验几何形式中, 障碍在 z 方向有一个有限的尺寸 L (图 8.13). 关于流动场一个好的近似就是在障碍的每一边所产生的两个边界层的简单叠加. 现在, 膨胀区是有限的, 当 v_0 足够低时, 线性解是

适用的. 当厚度比较大时, 对应一个临界速度 v_{oc}, 会出现弯曲不稳定性

$$\left.\begin{aligned} L\frac{v_{\mathrm{oc}}\delta}{2\lambda_{\mathrm{p}}B} &\simeq 2\pi\sqrt{\frac{K_1}{B}} \\ v_{\mathrm{oc}} &\simeq 4\pi\sqrt{K_1B}\left(\frac{\lambda_{\mathrm{p}}}{\eta_3}\right)^{1/2}L^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{8.82}$$

注意, 在这个方式中, 既然膨胀是恒定的, 那么不稳定性首先靠近障碍产生. [445]

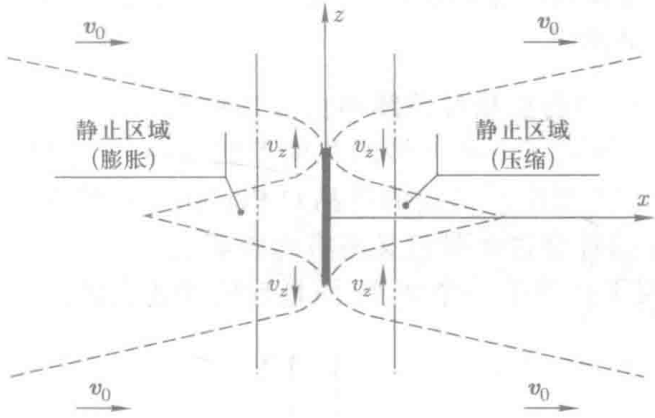


图 8.13 流动通过一个刚性的障碍. 层垂直于 z 方向. 虚线再一次指示边界层. 点划线指示抛物线方式和线性方式之间的跨接.

当厚度比较小时, 不稳定性预料可能会出现在最大的 x 处 (即, 在对边产生的两个边界层相交处). 利用相似的标度讨论, 可以估计临界速度为

$$v_{\mathrm{oc}} \simeq \lambda_{\mathrm{p}}B\frac{\lambda d}{\delta L^2} = \sqrt{K_1\overline{B}}\left(\frac{\lambda_{\mathrm{p}}}{\eta_3}\right)^{1/2}\frac{d}{L^2} \tag{8.83}$$

这些预测极好地为实验所证实 [16].† 在静止的上游区, 我们确实观察到不稳定性的出现. 当 $d/L \ll 1$, 起伏不稳定性首先出现在静止区域的顶端; 这就是实验情况. 由 $v_{\mathrm{oc}} \sim 10^{-4}\mathrm{cm\ s^{-1}}$, 我们推断 $\delta \leqslant 100\text{Å}$, 这与我们以前的考虑相一致. v_{oc} 的值这样小, 因此很难进行标准的流动实验.

由于下列原因, 这个实验内容很丰富.

1. 边界层的存在和形状意味着渗透的存在;

2. 抛物线–线性的跨接意味着存在图 8.7(b) 所示的几何形式中的 Poiseuille 流动, 而从标准的流体动力学实验来看, 这并不明显.

† 注意这个分析只在起伏周期比起 x 方向的线性尺寸要小的情况下才有意义. 当 $l \sim 4\pi\delta^2\lambda/d^2$, 即, 非常接近静止区域的顶端时, 分析不再有效.

3. 速度阈值证明了渗透和应变之间存在耦合, 由此可估计 δ.

8.2.3 流动排列

在上一节我们已经看到在 S_A 相中确实存在着流动和应变之间的耦合. 结果, 一般说来, 速度梯度对层施加力矩. 然而, 当效应变得相当大时, 它们常常导致层的破裂, 因此不能用这里所发展起来的任何简单类型的理论所解释. 另一方面, 正如我们在第 8.1.9 节中所看到的, S_C 相的 $\boldsymbol{c}$ 指向矢表现得非常像向列相的指向矢: 这一点已经很好地由现在将要讨论的实验 [27,42] 来说明.

8.2.3.1 近晶 C 相自由悬挂薄膜中的流动排列

Cladis 等人研究了一种巧妙的几何形式 [27]. 假定你横过一个中心孔洞拉出一片第 7 章中所描述的近晶 C 相自由悬挂薄膜, 现在假定你用一根半径为 r_0 的针穿过薄膜但又不将薄膜刺破 (图 8.14): 仅仅只要转动针, 你就能在层平面产生一个切变, 而且针的转速竟能高到 5000r.m.p!

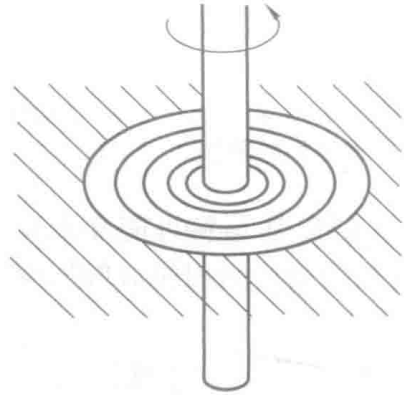


图 8.14 自由悬挂薄膜中的切变流动实验. 阴影区代表支撑架, 圆圈代表薄膜.

[446] 在这样一个几何形式中, 平衡态对应向错, 其指数 s 和边界条件有关. 相应的畸变分析类似于在第 4 章对向列相所发展起来的分析, 在这里我们只需要考虑 s 的整数数值. 在实验上已经观察到两种情况 (图 8.15(a)–(d)).

1. $s=1, \boldsymbol{c}$ 指向矢的径向分布;
2. $s=0$, 不存在向错.

当达到一个静止状态时, 对圆形切变的 Navier-Stokes 方程的大间隙近似

很好地描述了流动场 [27]

$$v_\phi = \omega_0 r_0^2/\rho; \quad v_\rho = v_z = 0 \tag{8.84}$$

这里使用了柱坐标 $\rho, \phi, z; r_0$ 和 R 分别是内外半径 (图 8.16). 在这样的条件下, (8.52) 式简化为† (取 $\Phi = \Omega_z - \varphi$)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{b_1 \omega_0 r_0^2}{\rho^2} \cos 2\Phi = \nu h_z \tag{8.85}$$

求解 (8.85) 式, 得到简单的解 $\Phi = \pm\pi/4$, 这对应一个 $s = 1$ 的向错. (注意, 既然 $\Phi =$ 常数至少在单一常数近似中是一个平衡组态, 那么在这种情形下, $h_z = 0$).

既然当一个 $s = 1$ 的向错被切变时, 我们确实观察到 $\Phi \simeq \pm 45°$, 那么实验证实了这个预言.

当 $s \neq 1$ 时 (图 8.15(a)(b) 的例子 $s = 0$)), 拓扑完全控制了动力学. 与 $s = 1$ 的情形 (在内柱旋转后分布保持不变) 正相反, 如果假定边界条件是刚性的和非滑动的, 那么很明显, 相位 Φ 必然随着圈的数目的增加而旋紧. 实验支持这样的边界条件的有效性. 当移去内柱时, 结构展开: 动力学和下式兼容 [447]

$$\Phi = \phi + \Phi_0 \frac{K_0(\rho/R)}{K_0(r_0/R)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{8.86}$$

$$\tau = R^2/B\nu \tag{8.87}$$

其中 K_0 是修正的第二类 Bessel 函数, Φ_0 是 $\rho = r_0$ 的初始相位. 如果我们忽略与回流的耦合并且对 h_z 取单一常数近似,

$$h_z = B\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \rho}\rho\frac{\partial \Phi}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}\right) \tag{8.88}$$ [448]

那么 (8.86) 式就是 (8.85) 式的解. 所得到的 $B\nu$ 值与薄膜光散射实验 [42] 的结果相一致, 并且比向列相差不多小 100 倍. (注意,(8.88) 式中的模量 B 是第 7 章中定义的 Frank 常数, 不是压缩模量.)

8.2.3.2 在手性 S_C^* 相中的流动排列

正如我们在前一章所看到的, 在 S_C^* 中极化 $\boldsymbol{P}$ 的螺旋进动恢复了 S_A^* 的 D_∞ 对称性, 而且, 由于这个结果, 使得 $\langle \boldsymbol{P} \rangle = 0$. 另一方面, 如果结构受到切变, 那么就会产生和切变速率成比例的宏观极化 [43]

$$\langle P_\alpha \rangle = \lambda_{\alpha\beta\gamma} \partial_\gamma v_\beta \tag{8.89}$$

† 这个方程和参考文献 27 中的方程 (5) 之间的差别在于在 (8.52) 式中附加了一项对流项.

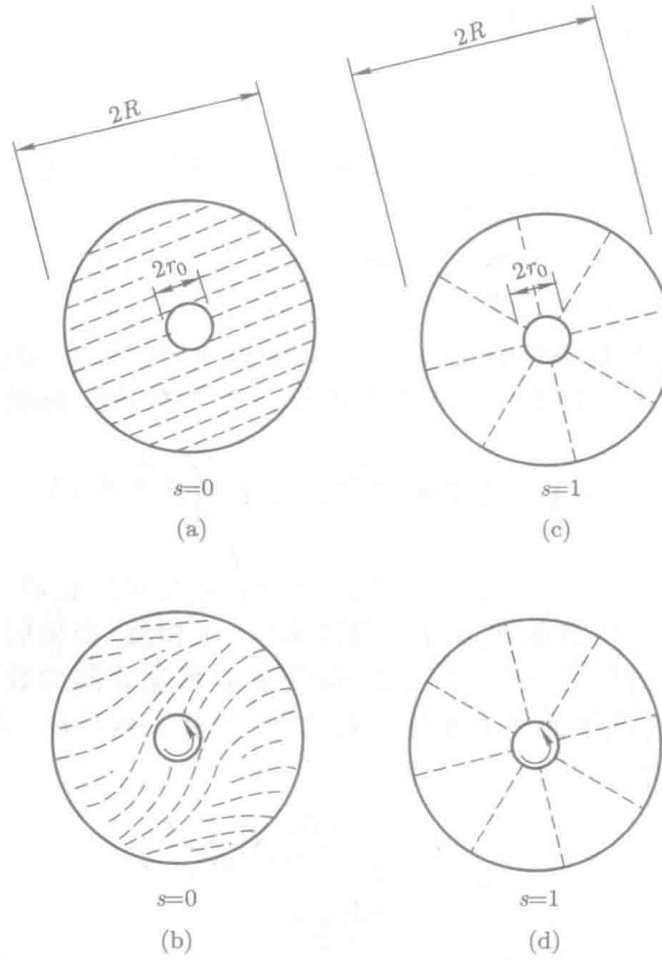


图 8.15 在两个柱之间一片 S_C 薄膜中的静态畸变: $s=0$, 无向错的均匀态; (b) $s=0$, 假定分子的取向和位置都是刚性的边界条件 (无滑动), 内柱旋转 90° 后所产生的形变态; (c) $s=1$, 径向分布; (d) $s=1$, 内柱旋转 90° 后 "未形变态"(具有相同的边界条件).

实际上, 切变是由一个 D_{2h} 对称性所表征的, 并且 D_{2h} 和 D_∞ 唯一的共有元素是 C_2, 沿这个轴能够形成均匀极化 (见图 8.17). 既然 (8.89) 式是仅从对称性的讨论得出来的 [44], 因此它对 S_A^* 相和胆甾相都成立. 然而, 感应极化在 S_C^* 相中要大得多. 在下文中, 作为一个例子, 我们计算系数 λ_{xyz}, 它对应 Pieransky、Guyon 和 Keller 所提出的巧妙的几何形式 [43].

在第 8.1.9 节的问题中, 我们注意到 S_C^* 相的流体动力学方程, 在它们的线性长波长极限时并不是很有用. 正如我们将看到的, 宏观极化是从倾斜方向以结构周期在切变流动的调制中得到的, 所以在这个尺度上我们需要一个对 S_C^* 有效的描述. 既然这个周期比分子尺度大, 那么我们仍

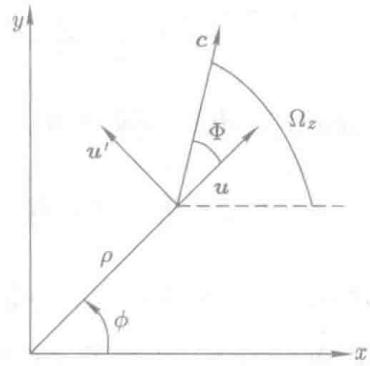


图 8.16 S_C 薄膜中 $\boldsymbol{c}$ 指向矢的极坐标.

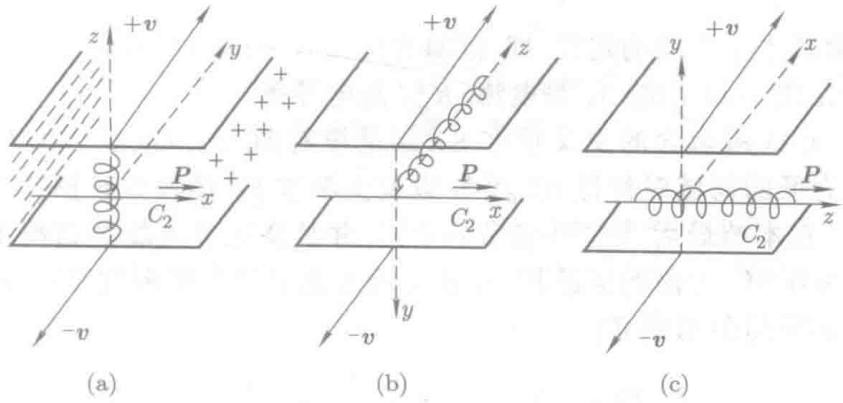


图 8.17 在 S_C^* 相中, 而且也在胆甾相及 S_A^* 相中, 在切变作用下允许产生宏观均匀极化的三种几何形式. 在所有的情况下, 极化出现在二次轴 C_2 的方向上, C_2 是结构的 D_∞ 群和切变的 D_{2h} 群之间的共有元素. (a) $P_x = \lambda_{xyz}\partial_z v_y$ (一个等价的几何形式包含 $\lambda_{xyz} = -\lambda_{xyz}$); 正 (负) 号代表由体极化得到的表面电荷; (b) $P_x = \lambda_{xyz}\partial_y v_z$ (一个等价的几何形式包含 $\lambda_{yzx} = -\lambda_{xzy}$); (c) $P_z = \lambda_{zxy}\partial_y v_x$ (一个等价的几何形式包含 $\lambda_{zyx} = -\lambda_{zxy}$).

然能够应用宏观流体动力学理论, 在这个理论中, 我们将 S_C^* 考虑为扭曲的 S_C (记住缺少镜像对称性). 由于螺旋进动, $\boldsymbol{c}$ 指向矢相对于平衡态的微小偏离近似也必须除去. 另一方面, 在许多关于 S_C^* 的实际问题中, 近晶层要么未受扰动, 要么少许从平衡位置偏离, 这样就使得我们能够保留方程到 $\boldsymbol{u}$ 位移变量的最低阶并且特别挑出层法线, $\boldsymbol{k} = \hat{\boldsymbol{z}}$. 在这样的情况下, (8.49) 和 (8.56) 式被以下各式所取代 [44]. [449]

$$-\frac{\partial\theta}{\partial t} + \partial_\alpha v_\alpha = 0 \tag{8.90a}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial\theta}{\partial t}(\varepsilon + P) = \partial_\alpha[K_{\alpha\beta}\partial_\beta T - \mu_{\alpha z}g_z + \mu'_{\alpha z}h_z + \mu''_{\alpha\beta}E_\beta] \tag{8.90b}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - v_z = -\mu_{z\alpha}\frac{\partial_\alpha T}{T} + \lambda_{\mathrm{p}} g_z - \lambda'_{\mathrm{p}} h_z + \nu_{z\beta} E_\beta \tag{8.90c}$$

$$\frac{\partial \Omega_z}{\partial t} - v_z \partial_z \Omega_z - B_{z\alpha\beta}\partial_\beta v_\alpha = \nu h_z - \lambda'_{\mathrm{p}} g_z + \mu'_{\alpha z}\frac{\partial_\alpha T}{T} + \nu'_{z\beta} E_\beta \tag{8.90d}$$

$$\rho\frac{\partial v_\alpha}{\partial t} = -\partial_\alpha P + (g_z - q_0 h_z)\delta_{\alpha z} + \partial_\beta(-B_{z\alpha\beta} h_z + \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\delta_\delta v_\gamma) \tag{8.90e}$$

$$J_\alpha = K^e_{\alpha\beta} E_\beta + \nu_{\alpha z} g_z + \nu'_{\alpha z} h_z + \mu''_{\alpha\beta}\frac{\partial_\alpha T}{T} \tag{8.90f}$$

[450] 一般说来, (8.90) 式还必须加上 Maxwell 方程才得以完成. 进一步:

$$B_{z\alpha\beta}\partial_\beta v_\alpha = \frac{1}{2}(\mathrm{curl}\, v)_z + b_1 c_\alpha p_\beta A_{\alpha\beta} + b_2 p_\alpha A_{z\alpha} \tag{8.91}$$

$\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 遵从本章所用的定义, 即, 倾斜方向以及 $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{c}$; $\boldsymbol{c} = (\cos\Omega_z, \sin\Omega_z, 0)$, $\boldsymbol{p} = (-\sin\Omega_z, \cos\Omega_z, 0)$. J_α 是电流, $K^e_{\alpha\beta}$ 是电导率.

(8.90) 式所包含的交叉项在 $\mathrm{S_C}$ 相是没有的, 因为缺少镜像对称性; 同时因为低的局域对称性 ($\mathrm{C_{2h}}$), 所以交叉项在 $\mathrm{S^*_C}$ 相长波长描述中也是没有的. 在本节最后我们再来描述它们, 并且在无外电场的情况下考虑一个不可压缩、等温的近晶相 (在这里所考虑的频率范围内, 不可压缩性对密度和层间距都成立)

$$\frac{\partial \Omega_z}{\partial t} - \frac{b_2}{2}\cos\Omega_z\frac{\partial v_y}{\partial z} = \nu B_z\frac{\partial^2 \Omega_z}{\partial z^2} \tag{8.92}$$

为简单起见, 我们考虑一个随时间变化的切变正弦波 (这精确地对应实验情况), $\partial v_y^{\mathrm{ext}}/\partial z = s\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$. 当 s 足够小时, 利用畸变 $\delta\Omega_z = \Omega_z - q_0 z$ 可以将 (8.92) 式线性化. 于是 (8.92) 式的解直接为

$$\delta\Omega_z = \frac{b_2\cos q_0 z\dfrac{\partial v_y^{\mathrm{ext}}}{\partial z}}{2(\mathrm{i}\omega t + q_0^2\nu B_3)} \tag{8.93}$$

即, 正如所宣布的那样, 绝热的倾斜方向由具有螺旋周期的切变所调制.

现在我们能够计算平均极化

$$\begin{aligned}\langle P_x\rangle &= -P_0\langle\sin\Omega_z\rangle = -P_0\langle\sin(q_0 z + \delta\Omega_z)\rangle = \frac{-P_0 b_2\dfrac{\partial v_y^{\mathrm{ext}}}{\partial z}}{4(\mathrm{i}\omega t + q_0^2\nu B_3)} \\ \langle P_y\rangle &= P_0\langle\cos\Omega_z\rangle = 0\end{aligned} \tag{8.94}$$

即

$$\lambda_{xyz} = -P_0 b_2/4(\mathrm{i}\omega t + q_0^2\nu B_3) \tag{8.95}$$

用测量如图 8.17(a) 所示的出现在侧面的极化电荷的方法在实验上证实了 (8.95) 式的有效性. 人们确实发现了单个 Lorentzian, 它提供了一个测量 $B_3\nu$ 的方法. 感应电荷的振幅用来测量 P_0b_2 的乘积. 既然我们从其他独立的实验中测得了 P_0, 那么, 实际上, 这就是一个测量 b_2 的方法, b_2 似乎比向列相中的 λ 要小很多.

直到现在, 我们一直采取最简单的办法. 然而, 既然周期角调制产生了一个周期性回流 $v_x(z), v_y(z)$, 那么假设 $v_x=0$ 就不是有效的. (注意, 不可压缩性条件迫使 $v_z=0$) 然而, 更复杂的计算表明只要我们用 "缀饰" 黏滞率 $\widetilde{\nu}$ 取代 ν [44], 那么所有的结果都能保留. [451]

$$\widetilde{\nu}=\nu-\frac{b_2^2}{2(\eta_{czcz}+\eta_{pzpz})}$$

其中指数 c 和 p 指的是 $\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 方向. 因此, 如同在向列相那样, 回流导致黏滞率的降低, 但是不改变基本的物理本质.

8.2.3.3 重提在手性 S_C^* 相中电场的排列

在第 7 章我们只考虑完全绝缘的近晶相的情形. 当然, 这并不是一个自然的情况. 我们再次考虑第 7.2.4 节中的几何形式 (图 7.21), 在这里一个直流电场 E_y 施加在 y 方向. 我们假定近晶层在器壁处被锚定, 并且只考虑与 z 相关的等温的解. 稳态条件为

$$\left.\begin{aligned}&0=\lambda_{\mathrm{p}}g_z-\lambda'_{\mathrm{p}}h_z+\nu_{z\beta}E_\beta\\&0=-\nu h_z-\lambda'_{\mathrm{p}}g_z+\nu'_{z\beta}E_\beta\\&\partial_zJ_z=0\quad\text{或者}\quad J_z=\text{常数}\end{aligned}\right\}\tag{8.96}$$

当介电耦合能够被忽略时, 可以证明 $J_z=0$ 的必要条件是在 z 方向没有平均电场. (8.96) 式于是化简为

$$\widetilde{\nu}h_z=\widetilde{\nu}'_{z\beta}E_\beta\tag{8.97}$$

其中 $\widetilde{\nu}=\nu+\lambda_{\mathrm{p}}'^2/\lambda_{\mathrm{p}}$ 并且 $\widetilde{\nu}'_{z\beta}=\nu'_{z\beta}+\lambda'_{\mathrm{p}}\nu_{z\beta}/\lambda_{\mathrm{p}}$ 或者, 利用

$$h_z=-B_3\frac{\partial^2\Omega_z}{\partial z^2}+P_0E_y\sin\Omega_z\tag{8.98}$$

以及

$$\widetilde{\nu}'_{z\beta}E_\beta=\widetilde{\nu}'_{zz}E_z+\widetilde{\nu}'_{zc}\sin\Omega_zE_y\tag{8.99}$$

(注意, 因为二次对称性的原因, 所以有 $\widetilde{\nu}'_{zp}=0$) 而且, 利用条件 $J_z=0$ 消去 E_z, 最终我们得到

$$-B_z\frac{\partial^2\Omega_z}{\partial z^2}+\widetilde{P}E_y\sin\Omega_z=0\tag{8.100}$$

$$\widetilde{P} = P_0 - \frac{\widetilde{\widetilde{\nu}}_{zc}}{\widetilde{\widetilde{\nu}}} \quad \begin{cases} \widetilde{\widetilde{\nu}}_{zc} = \widetilde{\nu}'_{zc} - \widetilde{\nu}'_{zz} K_{zc}/K_{zz} \\ \widetilde{\widetilde{\nu}} = \widetilde{\nu} + \widetilde{\nu}'^2_{zz}/K_{zz}. \end{cases} \tag{8.101}$$

这样 (在无介电耦合的情况下) 我们找到一个类似于 (7.45) 式的方程, 但是有一个包含耗散源项的 "表观" 偶极子密度: 电流以正好和极化密度引起的力矩有相同的对称性对 $\boldsymbol{c}$ 指向矢有反作用. 今天我们还不知道这一项的重要性.

[452] 借助于量纲分析, 可以求出 $\widetilde{\widetilde{\nu}}_{zc}$

$$\widetilde{\widetilde{\nu}}_{zc} = QM^{-1}L^{-1}T \quad \text{或者} \quad \widetilde{\widetilde{\nu}}_{zc} = \left(\frac{Q}{L^3}\right)(M^{-1}LT)L$$

即, 电荷密度 × 特征长度/黏滞率. 取典型密度 $n \sim 10^{17}\mathrm{cm}^{-3}$ (清洁情形), 典型的 1P 黏滞率以及分子尺寸的特征长度, 我们得到

$$\nu_{zc} \sim \text{几个 cgs 单位}$$

如果我们包括一个典型的 $10^{-1} - 10^{-2}$ 的产出率, 那么这个项是忽略不计的.

另一方面, 在 "肮脏情形", $n \sim 10^{20}$ 并且有相同的产出率, 我们就得到从几十到几百个 cgs 单位范围的贡献. 现在这个数字很大, 研究在 S_C^* 相中控制杂质离子的影响应该是很有意义的.

8.3 弹性的失效

尽管梯度展开失败的结果在动力学方面更加奇特, 但是它们首先被 Grinstein 和 Pelcovits 在静态情况中所预言 [45]. 在下面的讨论中, 我们给出最简单的推导, 使我们能理解失效的起源, 并且讨论在更加严格的处理中所得到的附加信息.

8.3.1 简单的推导

我们注意到近晶相自由能 (7.13) 式不是旋转不变性. 由于旋转不变性, 我们已经在第 7.1.7 节中引入了压缩能的最低阶修正 (记得: 对于弯曲不稳定性的出现, 它是合理的)

$$\frac{B}{2}\int\left(\nabla_z u - \frac{1}{2}(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2\right)^2 \mathrm{d}v \tag{8.102}$$

假定我们认为这个表达式在局域的有效性是理所当然的: 那么什么是强烈的层涨落对弹性常数宏观测量的效应呢?

根据 (8.102) 式, σ_{zz} 现在是应变的非线性函数

$$\sigma_{zz} = B\left(\nabla_z u - \frac{1}{2}(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2\right) \tag{8.103}$$

(8.103) 式是一个局部关系, 我们要计算联系 $\langle\sigma_{zz}\rangle$ 和 $\langle\nabla_z u\rangle$ 的宏观关系.

首先假定没有外应力: $\langle\sigma_{zz}\rangle_0 = \sigma_{zz}^{\text{ext}} = 0$. (8.103) 式表明角涨落重正化近晶层厚度 (下标 0 强调在无外应力的情况下取这个平均值) [453]

$$\langle\nabla_z u\rangle_0 = \frac{1}{2}\langle(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2\rangle_0 \tag{8.104}$$

实际层位移 $\boldsymbol{u}$ 必须相对于平均层间距来定义

$$\overline{u} = u - \frac{1}{2}\langle(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2\rangle_0 z = u - \frac{1}{2}\langle(\nabla_\perp \overline{\boldsymbol{u}})^2\rangle_0 z \tag{8.105}$$

使得 $\langle\nabla_z \overline{u}\rangle_0 = 0$.

我们转过来看外应力 (现在在 $\langle\quad\rangle_{\sigma_{zz}^{\text{ext}}}$ 中的下标 σ_{zz}^{ext} 表明这个平均值是在外应力存在的情况下所取的)

$$\langle\sigma_{zz}\rangle = \sigma_{zz}^{\text{ext}} = B(\langle\nabla_z u\rangle_{\sigma_{zz}^{\text{ext}}} - \frac{1}{2}\langle(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2\rangle_{\sigma_{zz}^{\text{ext}}}) \tag{8.106}$$

$$\langle\sigma_{zz}\rangle = B(\langle\nabla_z \overline{u}\rangle_{\sigma_{zz}^{\text{ext}}} - \frac{1}{2}(\langle(\nabla_\perp \overline{\boldsymbol{u}})^2\rangle_{\sigma_{zz}^{\text{ext}}} - \langle(\nabla_\perp \overline{\boldsymbol{u}})^2\rangle_0)) \tag{8.107}$$

角涨落是被外应力所修正, 正如它们被外磁场所修正一样 (记得评论 (7.54)). 结果压缩减少了层倾斜的涨落; 而膨胀增加了层倾斜的涨落. 这可以用磁化率 χ 来表示

$$\frac{1}{2}(\langle\nabla_\perp \overline{\boldsymbol{u}}^2\rangle_{\sigma_{zz(q)}^{\text{ext}}} - \langle\nabla_\perp \overline{\boldsymbol{u}}^2\rangle_0) = \chi(q)\sigma_{zz}^{\text{ext}} \tag{8.108}$$

这马上就给出

$$\sigma^{\text{ext}} = \frac{B}{1 + B\chi(q)}\langle\nabla_z \overline{u}\rangle \tag{8.109}$$

或者

$$B^{\text{eff}} = \frac{B}{1 + B\chi(q)} \tag{8.110}$$

利用涨落–耗散原理可以计算出 $\chi(q)$ 为

$$\chi(q) = \frac{1}{4k_{\text{B}}T}\langle(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2(q)(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2(-q)\rangle_0 \tag{8.111}$$

在去耦合近似中

$$\langle(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2(q)(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2(-q)\rangle_0$$

$$= \frac{2k_{\mathrm{B}}^2T^2}{B^2}\int\frac{\mathrm{d}^3k}{8\pi^3}\frac{[\boldsymbol{k}_\perp\cdot(\boldsymbol{q}_\perp-\boldsymbol{k}_\perp)]^2}{(k_z^2+\lambda^2\boldsymbol{k}_\perp^4)((q_z-k_z)^2+\lambda^2(\boldsymbol{q}_\perp-\boldsymbol{k}_\perp)^4)} \tag{8.112}$$

简单的幂计算表明这个积分是对数发散的. 我们发现 (k_{c} 是在弹性理论不再适用时对应于分子尺寸的截止波矢)

[454]

$$\chi(q) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{64\pi B^2\lambda^3}\ln\left[\frac{4k_{\mathrm{c}}^4}{\max(\lambda^{-2}q_z^2, q_\perp^4)}\right] \tag{8.113}$$

并且

$$B^{\mathrm{eff}} = \frac{B}{1+\dfrac{w}{32\pi}\ln\left(\dfrac{2k_{\mathrm{c}}^2}{\max(\lambda^{-1}|q_z|, q_\perp^2)}\right)} \tag{8.114}$$

其中 $w = k_{\mathrm{B}}TB^{1/2}/K^{3/2} = (k_{\mathrm{B}}T/\lambda^3)/B$ 是一个无量纲数, 它决定了常规弹性的有效性的范围.

注意, 当 $\boldsymbol{q}$ 趋近零时, B^{eff} 以 $1/\ln$ (常数/q) 方式趋于零, 使得通常的弹性常数的概念失效. 像 (8.103) 式所示的局部非线性应力–应变关系在任何系统 (例如, 晶体或柱状相) 中都存在, 并且同样类型的处理也都导致弹性常数的重新定义. 差别在于, 对于晶体和柱状相来说, (8.112) 式的积分只是短程序的上截止波矢的函数, 弹性模量的值被修正, 但是它仍然是一个常数. 相反在近晶相中, 它却随着 $\boldsymbol{q}$ 趋近于零而趋近于零.

8.3.2 展曲模量

同样类型的讨论也可以在这种情形中进行. (8.7) 式 (在无磁场的情况下) 被下式取代

$$\sigma_{zx} = K_1\frac{\partial}{\partial x}\Delta_\perp\boldsymbol{u} - B\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) \tag{8.115}$$

其中

$$\left\langle\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x}\right\rangle_{\sigma_{zx}} = \chi'(q)\sigma_{zx}^{\mathrm{ext}}$$

我们发现

$$K_1^{\mathrm{eff}} = K_1/(1+B\chi'(q)) \tag{8.116}$$

其中

$$\chi'(q) = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\partial}{\partial q_\perp^2}\left\langle\left(\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x}\right)(q)\left(\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial u}{\partial x}\right)(-q)\right\rangle$$

又一次发现积分呈对数发散

$$K_1^{\mathrm{eff}} = \frac{K_1}{1-\dfrac{w}{64\pi}\ln\left(\dfrac{k_{\mathrm{c}}^2}{\max(\lambda^{-1})|q_z|, q_\perp^2}\right)} \tag{8.117}$$

注意, K_1 因涨落而增大; 很清楚, 我们一直讨论的修正类型只当它比 1 小的时候才有效. (8.117) 式预言对于有限的 q, K_1^{eff} 趋向无限大, 这是不合理的. 适当的长波长极限只在重正化群的过程中才能得到 (见第 8.3.4 节) [47-49]. [455]

8.3.3 宏观非线性应力-应变关系

迄今为止, 我们已经考虑了有限波矢对外应力的响应. 如果一个均匀的应力 σ_{zz} 作用在近晶相上, 那会发生什么呢?

将第 8.3.1 节从 (8.102) 式到 (8.111) 的过程再推导一遍, 其中必须让 $\boldsymbol{q}$ 趋近于零, 以便得到均匀的行为. (8.112) 式中积分的发散说明我们漏掉了什么东西. 既然施加了应力, 结果便得到非零的 $\langle\nabla_z\overline{u}\rangle$, 并且立方项 $\nabla_z\overline{u}\nabla_\perp u^2$ 对弹性能给出了一个二次项的贡献 $\langle\nabla_z\overline{u}\rangle\nabla_\perp\overline{u}^2$. 因此, 由均分原理得到

$$\langle\nabla_\perp\overline{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{k})\cdot\nabla_\perp\boldsymbol{u}(-\boldsymbol{k})\rangle=\frac{k_\perp^2k_{\mathrm{B}}T}{B'(k_z^2-\langle\nabla_z u\rangle k_x^2+\lambda^2k_x^4)} \tag{8.118}$$

这为 (8.112) 式的积分提供了一个自然截止

$$q_{\langle\nabla_z u\rangle}=\langle\nabla_z u\rangle/\lambda^2. \tag{8.119}$$

注意只当 $\langle\nabla_z u\rangle<0$, 即, 只是压缩应力, 积分才是稳定的. 反过来我们知道, 不管外加膨胀应力有多小, 在一个无限大样品中系统总会变形的. 我们发现磁化率 χ 是诱发应变的函数!

$$\chi(\boldsymbol{q}=0)=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{32\pi B^2\lambda^3}\ln\left[\frac{4\lambda^2k_{\mathrm{c}}^2}{|\langle\nabla_z u\rangle|}\right] \tag{8.120}$$

或者

$$B_{(\sigma_{zz})}^{\text{eff}}\simeq\frac{B}{1+\dfrac{w}{32\pi}\ln\left(\dfrac{2k_{\mathrm{c}}^2}{(\sigma_{zz}/K_1)}\right)} \tag{8.121}$$

当 σ_{zz} 趋近零时, 应力-应变关系不再是线性的了, 这正好和常规系统 (并且在局域) 所发生的情形相反. 更一般地, B^{eff} 中的对数是由 $\lambda^{-1}(q_z), q_\perp^2$ 和 σ_{zz}/K_1 中的最大值所决定的.

8.3.4 重正化群的结果

我们所给出的简单推导的优点就是提供了一个理解 Hooke 定律失效的方法. 然而, 正如我们从 K_1 的结果以及从 B 出现在 (8.114) 式的 [456]

修正项的事实所看到的, 这显然是不够的. 重正化群的运用提供了一个更加令人满意的处理方法, 这个方法也回答了其他的问题. 我们选择了一个特殊的非线性, 即, $\nabla_z u(\nabla_\perp u)^2$, 当其他的项, 比如像 $(\nabla_z u)^3, (\nabla_z u)^4$, $(\nabla_z u)^2(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2, (\nabla_\perp u)^4$ 等明显地由对称性所允许, 那么为什么只保留这一项呢?

假定常规弹性在短长度尺度内是有效的, 那么重正化的过程就允许我们计算弹性自由能的长波长表达式. 这个过程说明在大尺度上只有重要的非线性是来自调和压缩项 (即, $-\nabla_z u(\nabla_\perp u)^2$ 和 $(\nabla_\perp u)^4$) 的旋转不变形式.

我们发现表达式类似于 (8.114) 式和 (8.117) 式 [48]

$$B^{\mathrm{eff}}(q) = \widetilde{B}\left(1 + \frac{5w}{128\pi}\ln\frac{2k_{\mathrm{c}}^2}{\max(\lambda^{-1}|q_z|, q_\perp^2)}\right)^{-4/5} \tag{8.122}$$

$$K_1^{\mathrm{eff}}(q) = K_1\left(1 + \frac{5w}{128\pi}\ln\frac{2k_{\mathrm{c}}^2}{\max(\lambda^{-1}|q_z|, q_\perp^2)}\right)^{2/5} \tag{8.123}$$

对于 B 的应力控制值, 我们能够又一次在 (8.122) 式中用 (σ_{zz}/K_1) 取代 $\lambda^{-1}q_z$. 注意,(8.114) 式和 (8.117) 式在它们的有效性范围内与 (8.122) 和 (8.123) 式相容.

因此我们发现, B 随着 $(\ln 1/q_z)^{-4/5}$ 趋向于零, 并且, K_1 随着 $(\ln 1/q_z)^{2/5}$ 趋向无限大. 通常的梯度展开在小波矢 (或者应力) 处失效了, 原则上, 它本来应该是最有效的. 这个结果在概念上很重要, 尽管在实验上很难测出. 对于对数修正为 1 的数量级的波矢, 其波长太大, 以致在实验室中无法获得.

将 (8.122) 式和 (8.121) 式进行小修正, 得到

$$\frac{B(q_2) - B(q_1)}{B(q_1)} \simeq \frac{w}{32\pi}\ln\left(\frac{q_{1z}}{q_{2z}}\right)$$

如果 $q_{2z} = q_{1z}/e$, 我们得到 $(B(q_2) - B(q_1))/B(q_1) \simeq 10^{-2}$.

问题: 导出近晶相弹性能的完全旋转不变性的形式.

解: 我们利用与原来不同的过程 [48]. 首先注意, 在无位错的情况下

$$\oint \frac{1}{a}\boldsymbol{n}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = 0 \tag{8.124}$$

其中 a 和 $\boldsymbol{n}$ 是局域层厚度和法线. 因此我们总能写出

$$\frac{1}{a}\boldsymbol{n} = \nabla\phi \tag{8.125}$$

这里 ϕ 是描述近晶层位置的相位. 引入层位移变量意味着选择一个在 z 方向周期为 $a_0 = 2\pi/q_0$ 的参考系统, 并且在每一点表示在这个参考系统上绘制 ϕ 分布图所需要的平移. 这简单地给出 [457]

$$\phi_{(\boldsymbol{r})} = q_0(z - u(\boldsymbol{r})) \tag{8.126}$$

注意 z 不需要和平均层法线完全一致, a_0 也不需要和实际层间隔完全一致. 表示 $\boldsymbol{n}$ 是单位矢量这个事实, 就得到

$$\frac{1}{a^2 q_0^2} = 1 - 2E(u)$$

其中

$$E(u) = \nabla_z u - \frac{1}{2}(\nabla \boldsymbol{u})^2 \tag{8.127}$$

既然弹性能取决于层厚度, 那么它也取决于 $E(u)$, 按照 (8.125) 式, 这就是旋转不变性. 注意, 既然从推理上来说, a_0 不是平衡厚度, 那么从 1 开始的任何 $E(u)$ 的幂级数都进入弹性能. (8.102) 式的修正项包含具有 $(\nabla \boldsymbol{u})^2$ 的 $E(u)$ 而不是 $(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2$: 既然在长波长极限中, 只有这一项是相关的, 那么这与第 7 章中 $(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2$ 的使用并不矛盾.

展曲项容易表示为

$$\operatorname{div}^2 \boldsymbol{n} = \operatorname{div}^2 \left(\frac{\widehat{\boldsymbol{z}} - \nabla \boldsymbol{u}}{(1 - 2E(u))^{1/2}} \right) \tag{8.128}$$

注意我们能写出许多其他的项, 在长波长极限中它们将都是不相关的.

8.4 流体动力学的失效

8.4.1 简单的推导

我们再一次采用最简单的方法, 这个方法将允许我们理解最基本的结果. 为了这个目的, 我们考虑等温的、不可压缩的近晶相, 并且只保留 $\frac{1}{2}\nabla_z u(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2$ 的静态非线性. 考虑与 u 共轭的力 g_z. 运动方程的局域表示式可以写为 (略去 $\exp(\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t))$)

$$g_z(\boldsymbol{q}, \omega) = \mathrm{L}(\boldsymbol{q}, \omega) u(\boldsymbol{q}, \omega) + \mathrm{NL}(u)(\boldsymbol{q}, \omega) \tag{8.129}$$

这里 $\mathrm{L}(\boldsymbol{q}, \omega)$ 是响应的线性部分. 非线性部分 $\mathrm{NL}(u)$ 直接从弹性能的立方项得到

$$\begin{aligned}\mathrm{NL}(u)(q, \omega) = \frac{B}{2} \int \frac{\mathrm{d}^3 k}{8\pi^3} \frac{\mathrm{d}\Omega}{2\pi} u(\boldsymbol{k}, \Omega) u(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{k}, \omega - \Omega) \\ \times [\mathrm{i} q_z \boldsymbol{k}_\perp \cdot (\boldsymbol{q}_\perp - \boldsymbol{k}_\perp) + 2\mathrm{i} \boldsymbol{q}_\perp \cdot (\boldsymbol{q}_\perp - \boldsymbol{k}_\perp) k_z]\end{aligned} \tag{8.130}$$

正如像在第 8.3.1 节一样, 我们寻找 $\langle g_z \rangle$ 和 $\langle u \rangle$ 之间的平均关系. 它应该服 [458]

从线性响应理论, 特别是, 涨落耗散原理

$$\langle g_z(\boldsymbol{q},\omega)\rangle = \chi(\boldsymbol{q},\omega)\langle u(\boldsymbol{q},\omega)\rangle \tag{8.131}$$

其中†

$$\chi''(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{-\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\langle g_z(\boldsymbol{q},\omega)g_z(-\boldsymbol{q},-\omega)\rangle \tag{8.132}$$

这里χ''是响应函数的耗散部分. 利用(8.129)式, 并且注意到 $\langle \mathrm{L}(u)\mathrm{NL}(u)\rangle=0$, 我们发现

$$\chi''(\boldsymbol{q},\omega) = \mathrm{L}''(\boldsymbol{q},\omega) - \frac{\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\langle \mathrm{NL}u(\boldsymbol{q},\omega)\mathrm{NL}u(-\boldsymbol{q},-\omega)\rangle \tag{8.133}$$

这里 $\mathrm{L}''(\boldsymbol{q},\omega)$ 是线性响应函数的耗散部分‡. 在过阻尼方式中 $(q_z \ll q_\perp)$: $\mathrm{L}''(\boldsymbol{q},\omega) = -\omega(q_z^2\eta_u^0+q_\perp^2\widetilde{\eta}^0); \widetilde{\eta}^0 = \nu_1^0+\nu_2^0 = \alpha_1+\alpha_4+\alpha_{56} = \eta_1+\eta_2-2\eta_3+\eta_4-2\eta_5$. 上标表示黏滞率的局域值.

利用去耦合 (Gaussian) 近似, 求出平均值

$$\begin{aligned}\chi''(\boldsymbol{q},\omega) = \mathrm{L}''(\boldsymbol{q},\omega) - \frac{\omega B^2}{8k_{\mathrm{B}}T}\int \frac{\mathrm{d}^3k}{8\pi^3}\frac{\mathrm{d}\Omega}{2\pi}\langle u(\boldsymbol{k},\Omega)u(-\boldsymbol{k},-\Omega)\rangle \\ \langle u(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k},\omega-\Omega)u(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},\Omega-\omega)\rangle\Gamma(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})\end{aligned} \tag{8.134}$$

$\Gamma(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q})$ 容易从 (8.130) 式中的括号得到.

展开到 $\boldsymbol{q}$ 波矢的平方项

$$\Gamma(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = 2(q_z k_\perp^2 + 2k_z(\boldsymbol{q}_\perp\cdot\boldsymbol{k}_\perp))^2 \tag{8.135}$$

我们仍然需要表达 $\langle u(k,\Omega)u(-k,-\Omega)\rangle$. 利用线性理论和涨落耗散原理 (其中 g 被考虑为力), 很容易做到近似到微扰的最低阶. 必须做进一步的评论:(8.134) 式中重要的模式是那些涨落振幅大的模式, 即, 波矢为 $k_z \sim \lambda k_\perp^2$ 的模式. 我们知道这些模式是 "类向列相的", 即, 完全过阻尼. 于是用过阻尼响应计算 u 涨落是足够的了. 因此我们取

$$\langle u(\boldsymbol{k},\Omega)u(-\boldsymbol{k},-\Omega)\rangle = \frac{2k_{\mathrm{B}}T\eta_3k_\perp^2}{(Bk_z^2+K_1k_\perp^4)^2+(\omega\eta_3k_\perp^2)^2} \tag{8.136}$$

† 负号对应于这样的事实, 既然 g_z 是一个场, 那么就必须使用高级的响应函数.

‡ 为了得到 $\mathrm{L}''(q,\omega)$ 的正确符号, 我们必须注意到这样的事实, 当 g_z 表达为 $\boldsymbol{u}$ 的函数时, 必须使用延迟响应.

积分的相关部分 $q_z^2(q_\perp^2)$ 重正化 $\widetilde{\eta}(\eta_3)$. 最引人注目的相关性是与 $\widetilde{\eta}$ 相关的

$$\delta\widetilde{\eta} = \widetilde{\eta}^{\text{eff}} - \eta^0 = B^2 I(\boldsymbol{q},\omega) \tag{8.137a}$$ [459]

$$I(\boldsymbol{q},\omega) = \int \frac{\eta_3^2 k_{\text{B}} T k_\perp^8 (\text{d}^3k/8\pi^3)\text{d}\omega'}{[(B(k_z^2+\lambda^2 k_\perp^4)^2 + (\omega'\eta_3 k_\perp^2)^2] \times [(B((k_z-q_z)^2 + \lambda^2(\boldsymbol{k}_\perp - \boldsymbol{q}_\perp)^4))^2 + ((\omega-\omega')\eta_3 k_\perp^2)^2]} \tag{8.137b}$$

这个积分对于 ω 或者 $\boldsymbol{q} \neq 0$ 是有限的, 但是当 ω 和 $\boldsymbol{q}$ 两者都趋近于零, 积分是发散的. 当 $\omega(\eta_u/B) > (\lambda q_z, \lambda^2 q_\perp^2)$, 积分值由频率截止所支配

$$\delta\widetilde{\eta} = \frac{Bw}{64\omega} \tag{8.138}$$

在低频时, 发现 $\widetilde{\eta}$ 随 ω^{-1} 而发散! 这比静态更引人注意. 为了讨论的方便起见, 略去 $\widetilde{\eta}^0$, 假如你在 1MHz 频率时测量到黏滞率为 1P, 那么你在 100kHz 频率时测量到黏滞率为 10P, 在 10kHz 频率时测量到黏滞率为 100P, 等! 注意, 在足够小的频率下, 发散部分总是在局域黏滞率中占主要地位.

如果 ω 进一步减少, 条件 $\omega\eta_3/B > \{q_z\lambda, \lambda^2 q_\perp^2\}$ 中的最大值就不再满足了, 于是黏滞率由波矢和无关的频率所支配, 因此规则 $\chi''(\omega=0)=0$ 被满足了, 但如果 (8.138) 式对所有减小到零频率的方式都适用的话, 就不是这种情况了.

$$\delta\widetilde{\eta} = \begin{cases} \dfrac{1}{q_z} & q_z > \lambda q_\perp^2 \\ \dfrac{1}{\lambda q_\perp^2} & \lambda q_\perp^2 > q_z \end{cases} \tag{8.139}$$

因此在有限尺寸的样品中, 最大的可能黏滞率是由系统的线性维度所控制.

为什么会有这些奇特的结果? 阻尼描述了能量如何从一个模式转变到所有其他在系统中存在的模式. 通常, 这是由短程相互作用来控制. 这里的新颖性来自于起伏模式的大的振幅: 频率越低, 响应就越大, 因此对阻尼的贡献也就越大.

切变黏滞率 η_3 怎么样了? 公式几乎一样

$$\begin{aligned}\delta\eta_3 &= \eta_3^{\text{eff}} - \eta_0 \\ &= \int \frac{4B^2\eta_3^2 k_{\text{B}} T k_\perp^6 k_z^2 (\text{d}^3k/8\pi^3)\text{d}\omega'}{[(B(k_z^2+\lambda^2 k_\perp^4))^2 + (\omega'\eta_3 k_\perp^2)^2] \times [(B(k_z-q_z)^2 + \lambda^2(\boldsymbol{k}_\perp - \boldsymbol{q}_\perp)^4)^2 + ((\omega-\omega')\eta_3 k_\perp^2)^2]}\end{aligned} \tag{8.140}$$

唯一相当大的差异就在于将 $k_\perp^6 k_z^2$ 取代 $k_\perp^8$. 既然积分是由波矢和频率, 比 [460]

如像 $k_z \sim \lambda k_\perp^2 \sim \omega\eta_3\lambda^{-1}/B$ 来支配, 那么取 $k_\perp = O(\varepsilon)$ 和 $k_z = \omega = O(\varepsilon^2)$. 根据简单的幂计算, 我们发现被积函数在小的 $(\boldsymbol{k}, \omega')$ 时表现得像 (8.137) 式中的 ε^{-2} 和 (8.140) 式中的 ε^0. 因此, $\widetilde{\eta}$ 有一个 ω^{-1} 发散, η_3 的对数发散 (当 $\omega(\eta_3/B) > (\lambda q_z, \lambda^2 q_\perp^2)$ 中的最大值) 给出了

$$\delta\eta_3 = \frac{w}{128\pi}\eta_3 \ln\left(\frac{k_c^2 K_1}{\rho_0\eta_3\omega}\right) \tag{8.141}$$

差别仅来自于与起伏模式的耦合: 既然 $k_z \sim \lambda k_\perp^2$, 那么 k_z 远不如 $\boldsymbol{k}_\perp$ 有效. 因为切变黏滞率 η_3 出现在 (8.141) 式的两边, 我们也看见这里所采用的近似过程在频率很低时并不有效.

以同样的方式我们也能理解动力学和静力学之间的差别: 对 $\widetilde{B}$ 的修正取决于非常类似的对相关函数的积分

$$\left.\begin{aligned} \delta\widetilde{B} &\to \int \mathrm{d}^3k k_\perp^4 \langle u(\boldsymbol{k})u(-\boldsymbol{k})\rangle^2 \\ \delta\widetilde{\eta} &\to \int \mathrm{d}^3k k_\perp^4 \mathrm{d}\omega' \langle u(\boldsymbol{k},\omega')u(-\boldsymbol{k},-\omega')\rangle^2 \end{aligned}\right\} \tag{8.142}$$

差别来自 u 的涨落: 如果 $\langle u(\boldsymbol{k})u(-\boldsymbol{k})\rangle = [O(\varepsilon^4)]^{-1}$, 我们马上就从 Kramers-Kronig 关系推断出 $\langle u(\boldsymbol{k},\omega)u(-\boldsymbol{k},-\omega)\rangle = [O(\varepsilon^6)]^{-1}$, 而这是更危险的发散.

8.4.2 更一般的结果

我们已经采取的简单推导基本上可以用两种方式来进行.

1. 提出保留一级近似的不可压缩的假设 [46, 47].
2. 包括其他的非线性, 并且超过一级近似 [46, 47, 36].

这个程序的第一部分可以完全按照在第 8.4.1 节中所做过的那样来进行, 它允许我们给出关于五个黏滞率的每一个的详细预言; 以 Harvard 记号的形式最容易表示这些结果

$$\delta\eta_1 = (B-C)^2 I(\boldsymbol{q},\omega) \tag{8.143a}$$

$$\delta\eta_2 = 0 \tag{8.143b}$$

[461]

$$\delta\eta_4 = C^2 I(\boldsymbol{q},\omega) \tag{8.143c}$$

$$\delta\eta_5 = C(C-B) I(\boldsymbol{q},\omega) \tag{8.143d}$$

$\delta\eta_3$ 仍由 (8.141) 式给出.

(8.143a)—(8.143d) 式暗示了一个重要关系

$$\delta\eta_1\delta\eta_4 = \delta\eta_5^2 \tag{8.144}$$

乍一看缺少 η_2 的重正化似乎是自然的, 既然它对应 "面内" 切变黏滞率, 而这是近晶层二维流体本质的特征.

包括其他非线性和高阶修正项并不改变黏滞率的 ω^{-1} (或者 $q_z^{-1}, q_\perp^{-2}$) 发散. 然而, 出现在 (8.143) 式中的系数变化了, 我们不知道与它们可能有的一级近似表达式如何不同. 一个重要结果就是 (8.143b) 和 (8.144) 式对微扰理论中所有高阶项都适用 [36].

η_3 被证明遵从一个类似于 (8.123) 式的定律, 其中对数内的真数就是 (8.141) 式中对数内的真数, 并且 1/10 量级的指数不是通用的 [47].

注意 直接利用 Kramers-Kronig 关系表明从 $\chi''(q,\omega)$ 计算 B 在低频方式中是与 (8.114) 式相容的. 如果 $(\omega\eta_3/2B) > \{\lambda k_z, \lambda^{-2}k_\perp^2\}$ 的最大值, 那么一个类似于 (8.114) 式的公式就成立, 不过在该式对数的真数里要用 $\lambda^{-2}\mu$ 来取代 λ^{-1}. $\mu = \eta_3/(2pB)^{1/2}$ 是近晶相流体动力学的第三长度, 通常它比分子尺寸大得多.

8.4.3 柱状相

这种情形非常类似于近晶相, 尽管静力学既不包括弹性常数的发散, 也不包括 Landau-Peierls 不稳定性 [49]. 重要的非线性耦合为

$$(\nabla_z \boldsymbol{u}_\perp)^2(\nabla_\perp \cdot \boldsymbol{u}_\perp) \tag{8.145}$$

这让我们联想起近晶相中的 $\nabla_z u(\nabla_\perp \boldsymbol{u})^2$, 但是与管压缩弹性模量无关. 确实, 晶体弹性能的旋转不变性表达式包含对称的应力张量 [50]

$$U_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i u_j + \nabla_j u_i - \nabla_i u_k \nabla_j u_k) \tag{8.146}$$

既然在柱状相中没有 u_z 变量, 那么就不可能建立起对称的 $U_{z\perp}$ 应变. 柱压缩和纯切变分别包含 $U_{\alpha\alpha}^2$ 和 $\left(u_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}u_{\alpha\alpha}^2\right)$ (其中 $\alpha, \beta = x, y$), 并且被描述成像在 (7.28) 式中用弹性常数 $\overline{B}$ 和 C 来描述那样. 注意, 它们并不包含任何 $(\nabla_z \boldsymbol{u}_\perp)^2$. 表达式 (8.145) 式来源于 $U_{zz}U_{\alpha\alpha}$ 不变性, 这在形变中 (到最低阶) 是立方项, 因为有 $U_{zz} = -\frac{1}{2}\nabla_z U_\alpha \nabla_z U_\alpha (\alpha = x, y)$. 它由一个 [462]
与 $\overline{B}$ 和 C 无关的弹性模量所表征. 除了这个差别和需要处理独立于纵向涨落的横向涨落以外†, 过程严格遵照在近晶相中所采取的方式. 公式

† 纵向涨落: $\boldsymbol{u}_\perp = (1/q)(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{q}))$; 横向涨落: $\boldsymbol{u}_\perp = \boldsymbol{u} - (1/q)(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{q}))$.

(8.137b) 的直接移项表明黏滞率的行为由以下类型的积分所控制

$$I(q,\omega) \propto \int \frac{k_z^8 \mathrm{d}^3 k \mathrm{d}\omega'}{\left[(k_\perp^2+\lambda^2 k_z^4)^2+\left(\frac{\omega}{\Omega_0}k_z^2\right)^2\right]\times \left[((\boldsymbol{k}_\perp-\boldsymbol{q}_\perp)^2+\lambda^2(k_2-q_z)^4)^2+\left(\frac{(\omega-\omega')}{\Omega_0'}k_\perp^2\right)^2\right]} \tag{8.147}$$

其中 Ω_0, Ω_0' =(弹性常数/η_3) 是和纵向和横向关联的特征频率, 并且 λ^2 是 λ_B^2 和 λ_C^2 的线性组合. 取 $k_z = O(\varepsilon)$ 和 $k_\perp = \omega = O(\varepsilon^2)$, 我们发现 $I(q,\omega) \sim O(\varepsilon^{-1})$.

这证明积分在低频随 $\omega^{-1/2}$ (或者 $q_\perp^{-1/2}, q_z^{-1}$, 如果波矢提供截止的话) 而发散. 因此, 在柱状相, 预料黏滞率随 $\omega^{-1/2}$ 而发散 [49,51]. 关系式

$$\delta\eta_1\delta\eta_4 = (\delta\eta_5)^2 \tag{8.148}$$

被预言再次有效 [49].

将 $k_z^6 k_\perp^2$ 代替 (8.147) 式中的 k_z^8 就得到切变黏滞率 η_3 的修正. 积分现在标定为 $O(\varepsilon)$; 因此当 $\boldsymbol{q} = \omega = 0$ 时, 它有确切的定义, 并且由大波矢截止 (即, 短程序) 所主导. 在柱状相中 η_3 是经常用到的.

8.4.4 实验事实

Grinstein-Pelcovitz 和 Mazenko-Ramaswamy-Toner 的预言, 正如它们是基本的, 所以只当它们在实验上被观察到时才显示出其充分的重要性.

我们发现 (近似到一级)

$$\frac{\delta\eta}{B} \sim \frac{w}{64\omega}$$

远离任何相变时, 无量纲数 w 应该是单位 1 的数量级, 所以我们预料

$$\frac{\delta\eta}{B} \sim \text{几个 } 10^{-2}/\omega \tag{8.149}$$

[463] 取 $B \sim 10^8 \mathrm{erg\ cm^{-3}}$, $\omega = 10^7 \mathrm{rad\ s^{-1}}$, 在兆赫兹范围, 给出了典型的数据

$$\delta\eta \sim \text{几个 } 10^{-1}\mathrm{gcm^{-1}s^{-1}}$$

这个修正不容易观察到. 然而, 得到大的 $\delta\eta$ 有两个简单的办法.

1. 考虑一个具有大 B 的化合物 (或者更正确地说, B, C, 或者它们之差).

2. 在很低的频率下测量 η.

在两种情形中, 都使用了共振技术 [52–54]. 利用脉冲技术的早期试验确实揭示了反常阻尼 [55], 但是测量的结果太大, 至少在一种化合物中是这样 [56].

在第一声 ($i=1$) [52, 53] 或者第二声 ($i=2$) 的区域内 [54], 近晶响应假定了一个简单的相关关系

$$(\text{缓慢变化的分数})/(C_i^2(f)q^2-\omega^2-\mathrm{i}\omega\eta_i(f)q^2\rho^{-1}) \tag{8.150}$$

其中 $C_i(f)$ 是由 (8.43) 式所给出的声速, 而 $\eta_1(f)$ 是与方向有关的黏滞率 (记得 f 是 $\boldsymbol{q}$ 和光轴之间的夹角) [1, 49]. 当 $C, B \ll A$ 时:

$$\left.\begin{aligned}\eta^{(1)}(f)&=(\eta_2+\eta_4)\sin^2 f+\eta_1\cos^2 f(2\eta_3-\widetilde{\eta})\cos^2 f\sin^2 f\\ \eta^{(2)}(f)&=\eta_3+(\widetilde{\eta}-2\eta_3)\cos^2 f\sin^2 f\end{aligned}\right\} \tag{8.151}$$

正如在 (8.43) 式中, f 是 $\boldsymbol{q}$ 和光轴之间的夹角. 黏滞率包含一个 $1/\omega$ 的发散部分. (8.150) 式表明, 共振分析通常提供了一个测量声速 (因此也就测量了弹性常数) 和黏滞率的方法. 在确切定义的几何形式中, 谐波激发提供了一个改变 ω 的简单方法. 我们确实发现黏滞率具有反常部分, 如 ω^{-1} 一样的发散. 利用超声技术在 TBBA (对苯二亚甲基–二 (4–丁基苯胺) 中测量, 已经发现 (最大的) η_1 的反常部分在 1 兆赫兹时 (离向列相 15K) 为 2P 的量级. (这个大的数值是与 "大" 的 $B-C\sim 5\times 10^8\mathrm{erg\ cm^{-3}}$ [53] 的值相关.) 角相关性也与理论作了比较, 最显著的结果就是无疑地完成了关系式 $\delta\eta_5^2=\delta\eta_1\delta\eta_4$, 不确定性只有三个百分点†. 既然不知道 TBBA 的 K_1 数值, 那么也不可能检测一级修正. 在 10 到 200kHz 的频率范围内, 第二声方式允许测量 $\delta\widetilde{\eta}$ [54]; 对 8CB (4–(4′–辛基苯基) 苯氰) (离向列相 4K) 在 10kHz 时进行测量, 发现 $\delta\widetilde{\eta}$ 大到 80P! 既然已知 8CB 的 K_1 和 B, 那么 (8.138) 式的一级修正就能与实验相比较而不需要调整参数: 借助于数量级, 这个结果是令人满意的, 尽管大约小四倍.

原则上, 低频实验允许我们证明黏滞率有限大小的相关性. 然而这是不实际的, 因为在很低频 (典型地, 低于 1000Hz) 时位错运动干扰了近晶相的行为. [464]

参考文献

1. Martin, P. C., Parodi, O., and Pershan, P. S. *Phys. Rev.* **A6**, 2401 (1972).

† 最近在 TBBA 的 S_C 相的测量结果与相同的角相关性相一致, 不过 $B<C$ (对比在 S_A 中 $B>C$) [57].

2. de Gennes, P. G. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **30** (Suppl. C4), 65 (1969).
3. Prost, J. and Clark, N. In *Liquid crystals, Proceedings of the International Conference, Bangalore 1979* (ed. S. Chandrasekhar), p. 53. Heyden, Philadelphia (1980).
4. Brand, H. and Pleiner, H. *Phys. Rev.* **A24**, 2777 (1981).
5. Delaye, M. and Keller, P. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1065 (1976). In the vicinity of the $S_A - S_C$ transition this time diverges and can reach values as large as a few 10^{-4}s to 10^{-3}s a few millidegrees away from the transition.
6. De Jeu, W. H. In *Liquid crystals* (ed. L. Liebert), p. 109. Academic Press, New York (1978).
7. De Groot, S. and Mazur, P. *Non-equilibrium thermodynamics.* North-Holland, Amsterdam (1962).
8. Helfrich, W. *Phys. Rev. Lett.* 23, 372 (1969).
9. Brand, H. and Pleiner, H. *J. Phys.* (*Paris*) **45**, 563 (1984).
10. Lubensky, T. C. *Phys. Rev.* **A6**, 452 (1972).
11. de Gennes, P. G. *Physics of Fluids* **17**, 1645 (1974).
12. Ribotta, R., Salin, D., and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 6 (1974); Prost, J. and Pershan, P. S. *J. appl. Phys.* **47**, 2298 (1976).
13. Birecki, H., Schaetzing, R., Rondelez, F., and Litster, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1376 (1976).
14. Bartolino, R. and Durand, G. *J. Phys.* (*Paris*) **42**, 1445 (1981).
15. Oswald, P. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **43**, L411 (1982).
16. Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1663 (1978).
17. The anisotropy of the 'first sound' has been widely studied. See, for example, for early work, Miyano, K. and Ketterson, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1047 (1973).
18. Second sound has been observed by acoustical methods and reported by Bacri, J. C. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **37** (Suppl. C3), 119 (1976).
19. Liao, Y., Clark, N., and Pershan, P. S. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 639 (1973).
20. In contrast to nematics, in which curvature elastic constants do not vary dramatically, smectics can exhibit compressional elastic constants ranging from a few 10^9 erg cm^{-3} down to 10^5 erg cm^{-3} and even smaller in lyotropic phases. See for example, Roux, D. and Safinya, C. R. *J. Phys.* (*Paris*) **49**, 673 (1987).
21. Ricard, L. and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **40** (Suppl. C3), 83 (1979); *J. Phys.* (*Paris*) **42**, 861 (1981).
22. Brochard, F. *Phys. Lett.* **49A**, 315 (1974).
23. Liu, M. *Phys. Rev.* **A19**, 2090 (1979).

24. Kiry, F. and Martinoty, P. *J. Phys.* (*Paris*) **37** (Suppl. C3), 113 (1976); **39**, 1019 (1978). [465]

25. Bradberry, G. W. and Vaughan, J. M. *Phys. Lett.* **62**, 225 (1977).

26. Brand, H. and Pleiner, H. *J. Phys.* (*Paris*) **43**, 853 (1982).

27. Cladis, P. E., Couder, Y., and Brand, H. R. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2945 (1985).

28. Pleiner, H. and Brand, H. *Phys. Rev.* **A29**, 911 (1984).

29. Brand, H. R. and Pleiner, H. *J. Phys.* (*Paris*) **45**, 563 (1984).

30. Léger, L. and Martinet, A. *J. Phys.* (*Paris*) **37** (Suppl. C3), 89 (1976).

31. Battacharya, S. and Letcher, S. V. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 414 (1980).

32. Horn, R. G. and Kleman, M. *Ann. Phys.* (*Paris*) **3**, 229 (1978).

33. Oswald, P. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **45**, L319 (1984).

34. Cagnon, M. and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1418 (1980).

35. Ramaswamy, S. *Phys. Rev.* **A29**, 1506 (1984).

36. Milner, S. T. and Martin, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 77 (1986).

37. Cagnon, M. and Durand, G. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **42**, L451 (1981).

38. Brochard, F. *J. Phys.* (*Paris*) **37** (Suppl. C3), 85 (1976).

39. Bartolino, R. and Durand, G. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **44**, L79 (1983).

40. Orsay Group on Liquid Crystals. *J. Phys.* (*Paris*) **36** (Suppl. C1), 305 (1975).

41. Cagnon, M., Gharbia, M., and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 938 (1984).

42. Young, C. Y., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).

43. Pieranski, P., Guyon, E., and Keller, P. *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 1005 (1975).

44. Prost, J. In *Symmetries and broken symmetries in condensed matter physics* (ed. N. Boccara), p. 123, IDSET, Paris (1981); *J. Phys.* **39**, 639 (1978); *Ferroelectrics* **84** (I), 261 (1988).

45. Grinstein, G. and Pelcovits, R. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 856 (1981).

46. Mazenko, G. F., Ramaswamy, S., and Toner, J. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 51 (1982).

47. Mazenko, G. F., Ramaswamy, S., and Toner, J. *Phys. Rev.* **A28**, 1618 (1983); see also Kats, E. I. and Lebedev, V. V. *Sov. Phys. JETP* **58**, 1172 (1983).

48. Kleman, M. and Parodi, O. *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 671 (1975).

49. Ramaswamy, S. and Toner, J. *Phys. Rev.* **A28**, 3159 (1983).

50. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Theory of elasticity.* Pergamon, London (1959).

51. Kats, E. I. and Lebedev, V. V. *Sov. Phys. JETP* **59**, 325 (1984). The $\omega^{\sqrt{2}-2}$ regime proposed in this article holds if local dissipation is absent or negligible.

52. Gallani, J. L. and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 333 (1985).

53. Collin, D., Gallani, J. L., and Martinoty, P. *Phys. Rev.* **A34**, 2255 (1986).

54. Baumann, C., Marcerou, J. P., Prost, J., and Rouillon, J. C. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1268 (1985).

55. Battacharia, S. and Ketterson, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 997 (1982).

56. Gallani, J. L. and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1065 (1984).

57. Collin, D., Gallani, J. L., and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 254 (1987).

第九章

近晶相和柱状相中的缺陷 [466]

9.1 观察

9.1.1 近晶相中的大形变

9.1.1.1 近晶 A 相的扇形织构

在正交偏光显微镜下观察几个微米厚对苯二亚甲基-二 (4-戊基苯胺) 的样品, 该材料的化学式为

$$(C_5H_{11} - \phi - N = CH - \phi - CH = N - \phi - C_4H_9)$$

当温度高于 232°C 时, 化合物处于各向同性态, 视场完全是黑的. 当温度低于 232°C 时, 出现了我们在第 4 章中所描述的纹影织构. 当然, 纹影织构对应于向列相. 一些区域可能保持全黑 (垂直排列区), 这说明系统是单轴的. 如果我们继续冷却, 当低于 213.5°C 时, 就出现了一种新的织构 (图 9.1). Friedel 将这种织构命名为 "扇形织构" [1]. 作进一步仔细观察, 我们看到 (图 9.2(a)) 有两套多边形网络, 每一套都靠近液晶-玻璃界面, 并且包含一些椭圆, 这些椭圆相互相切而且和多边形的边相切. 这些边是弯曲的: 它们是双曲线的一部分. 在这些椭圆中只能看见一个焦点, 从这个焦点显露出一条线, 在某些情况下这条线被暗示为在垂直于椭圆的平面内的一支双曲线. 通常, 一薄层液晶样品呈现出明亮的双折射干涉的色彩特征.

有一些令人瞩目的几何奇特性: 如果你考虑两个相切的椭圆 (图 9.2(b)), 你就会容易验证连接一个看得见的椭圆焦点 F_1 和另一个看不见的椭圆焦点 F_2 的连线精确地通过切点 M! 描绘多边形边的双曲线部分和椭圆也存在这种情况 (图 9.2(c)). 因此, 如果我们画多条线 M_iF_i 连接

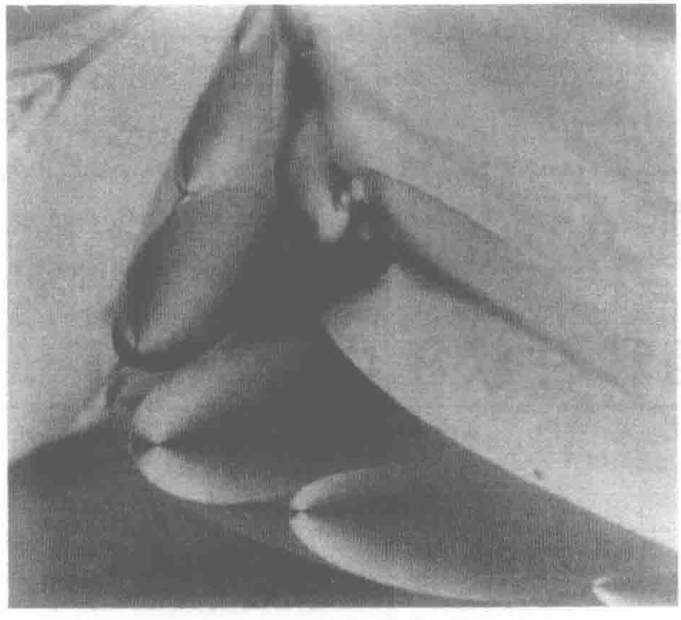


图 9.1 扇形织构. 典型的焦锥. 这些椭圆恰好位于近晶相样品和盖板玻璃之间的界面上. (在这个平面上观察到这个像) 双曲线垂直于玻璃平面 (承蒙 C.Williams 提供). 各种大小的椭圆聚集在多边形的超结构内, 如文中所述.

多个椭圆的焦点和多边形在同一边与椭圆相切的切点, 就会发现这些连线竟然都汇聚在一点! 这些结果已经在大量的例子中得到了验证 [2]. 由此得到结论, 具有这种织构的相 (即, 近晶相) 是由层所组成的, 这个结论甚至在 X 射线给出更直接的验证结果之前就已经得出了 [1, 3]. 现在电子显微镜让我们很好地观察到这些缺陷的形貌 (图 9.3) [4]. 注意, 垂直排列区域仍然是全黑: 系统处于近晶 A 相, 展现了在第 7 章中详细讨论过的所有对称性质.

[467]

9.1.1.2 在其他近晶相中的织构

如果我们继续冷却, 那么在 185°C 时会出现新的织构变化. 多边形网络仍然存在, 但是在均匀形貌的区域里一个给定的椭圆中, 我们有时观察到两种显著不同的颜色被一条锐线所隔开. 进一步, 通常是全黑的区域显示出纹影织构, 非常类似于向列相. 这些观察是近晶 C 相的特征: 在一个给定的椭圆内倾斜方向可能变化, 因此产生不同的颜色. 当温度降低到 153.5°C 以下时, 我们看到一个模糊的界面扫过样品, 这表明通过相变产生了一个新相, 称为 S_F. 它的织构完全类似于 S_C (至少在 153.5°C 以下几度), 唯一的差别在于涨落强度要弱得多. 当不存在同质异晶的情况下, 这个观察足以推断在 S_C 和 S_F 之间没有对称性的差别. 尽管这个

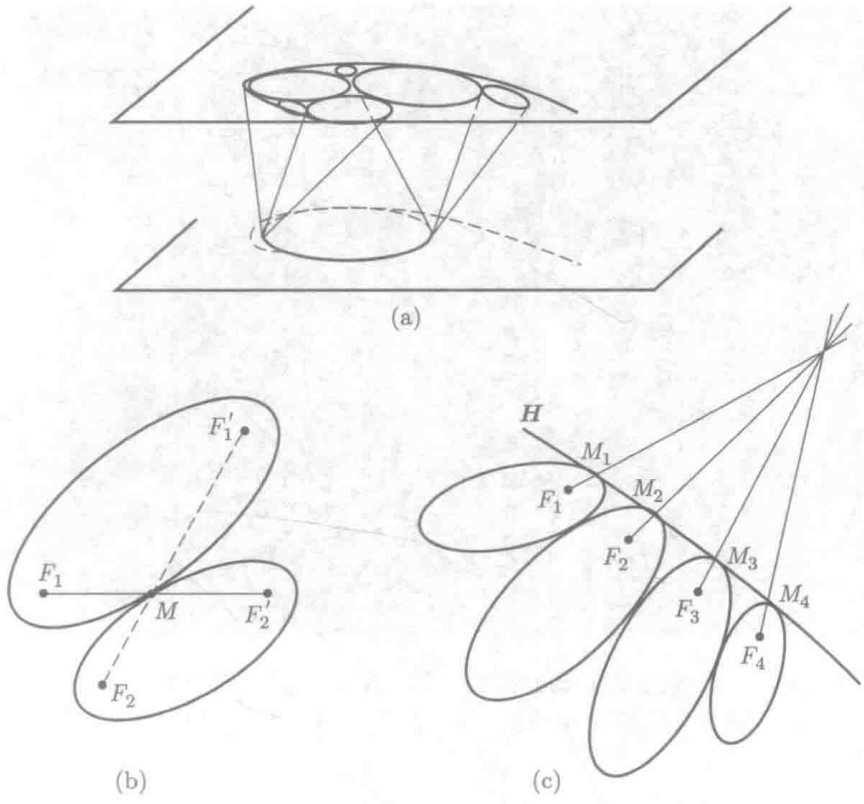


图 9.2　(a) 相切的焦锥排列组成了多边畴; (b) 切点位于连接焦点线段的交点上; (c) 所有连接焦点和切点的线 F_iM_i 汇聚在一个公共点上: 双曲线的焦点.

结论确实如此, 正如仔细的 X 射线分析所揭示的那样, 但是光学观察本身并不足以证实这个结论. 确实, 类似于近晶 A 相中的多边形畴可能在 S_{BHex} 中看到, 尽管它是一个真正的新相 (S_{BHex} 新型的向错特性并不直接与光耦合). [468]

总结一下, 在 S_C 和其他相关的相中, 我们能够看到近晶 A 型织构, 而且也看到了向列相型的纹影织构 (然而我们将会看到 1/2 向错线在 S_C 中不存在).

9.1.1.3　S_A 中的双曲线缺陷结构

迄今为止, 我们描述了对近晶相液晶盒的玻璃基板没有进行特殊处理所看到的现象. 当迫使液晶分子做垂直排列和平行排列时, 所观察到的现象不同. 在后者, 处处观察到均匀排列. 但是, 在各处所出现的线是叉骨状的, 其尾部指向垂直于未受扰动层 [5]. 叉骨开端的测量表明它可以适当地用一个平行于盖板并且基本上处于样品厚度中间处的抛物线来表示, 尾部似乎聚焦在抛物线平面之上. 此外, 倾斜样品揭示了尾部 [469]

图 9.3 电镜下所看到的焦锥畴的部分, 可以清楚地看到围绕椭圆被割开卷筒的结构特征. 箭头 1 显示靠近双曲线的近晶层, 箭头 2 或 3 对应其他的畴. (承蒙 M.Allain [18] 提供.)

本身就是位于垂直于玻璃基板 (也就是未受扰动层) 的平面内的抛物线. 因此这种缺陷由两个相互卷绕的抛物线所表征, 两者反平行取向并且绕着未受扰动的光轴互相旋转 90°. 在离缺陷足够远的地方, 叉骨消失了, 只留下完美取向的样品. 我们将会看到, 尽管叉骨织构的形貌和扇形织构的形貌非常不同, 但是焦锥确实提供了一个描述这两种观察的适合的框架.

垂直排列的情况稍有不同. 在完全控制的情况下, 很难看到任何缺陷. 然而, 当我们拉动玻璃基板时, 就像在第 7.1.7 节中所提到的, 我们引发了一个起伏不稳定性. 进一步拉动会产生一个方格形缺陷, 这种缺陷明显地对应比简单起伏大的畸变 (图 9.4) [5]. 正像在扇形织构那样, 有两套晶格聚焦在靠近玻璃基板的上板或下板处: 一套晶格的顶点位于另一套晶格的中心. 进一步注意到类似于叉骨情形中所描述的焦线从顶点出现 (注意在后一种情形这些线基本上垂直于玻璃基板). 利用焦锥我们再次能理解这种织构, 它也是由切变得到的 [6].

[470]

9.1.1.4 焦锥

在近晶层不可压缩的限制下, 代表它们的几何物体必然是平行表面的堆垛. 只包含线奇异性的类型是 Dupin 四次圆纹曲面, 在图 9.5 中描

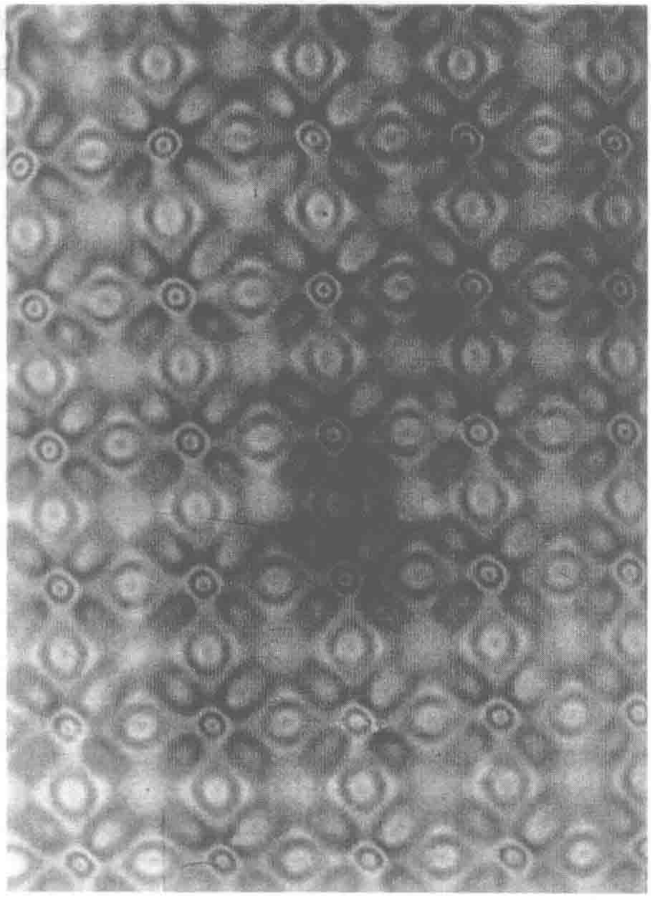


图 9.4　在胆甾相中由机械张力所引起的起伏方格图像 (承蒙 F. Rondelez 提供). 在近晶相中, 机械张力也能产生类似的图像: 对于足够大的形变, 我们观察到文中所描述的抛物线焦锥方格排列.

绘了它们的结构. 从图 9.5(a) 的卷筒出发, 将它卷成一个环, 如图 9.5(b) 所示. 在环的顶部用堆垛层填满剩余空间. 现在我们有两条奇异线: 位于 x, y 平面内的圆 L_1 是从最初的卷筒组态所得到的 $m = 1$ 向错线的核心. 直线并不对应于近晶相先验的拓扑稳定的缺陷, 它对应于圆锥顶点的堆垛 (图 9.6) [7]. 从结构上看, x, y 平面和近晶层的交线是具有相同圆心——原点的同心圆. 在 x, y 平面上 L_1 看上去并不像奇异线. 现在我们将这个唯一的中心一分为二: 一个 F 对应在 L_1 内所包含的层, 另一个 F' 对应在 L_1 外所包含的层 (图 9.5(c)). 对应于里面层的 F 在实验上是看得见的, 而对应于外面层的 F' 在物理上是不存在的. 在这个过程中, L_1 被 Γ_1 所取代, 它现在也是像图 9.6 所示那样的圆锥顶点的堆垛. 对于一个移到图 9.5(c) 的 Γ_1 线上的点 M 来说, 任何时候, 距离 MF 减少一个层厚, 而距离 MF' 都精确地增加相同的量. 因此, $MF + MF' =$常数. Γ_1 是 [472]

一个椭圆, 其焦点为 F 和 F' (只有 F 在物质世界里才是看得见的). 在同样的过程中, L_2 已经转变成 Γ_2: 同样地, 层守恒规则告诉我们, 在 Γ_2 上,

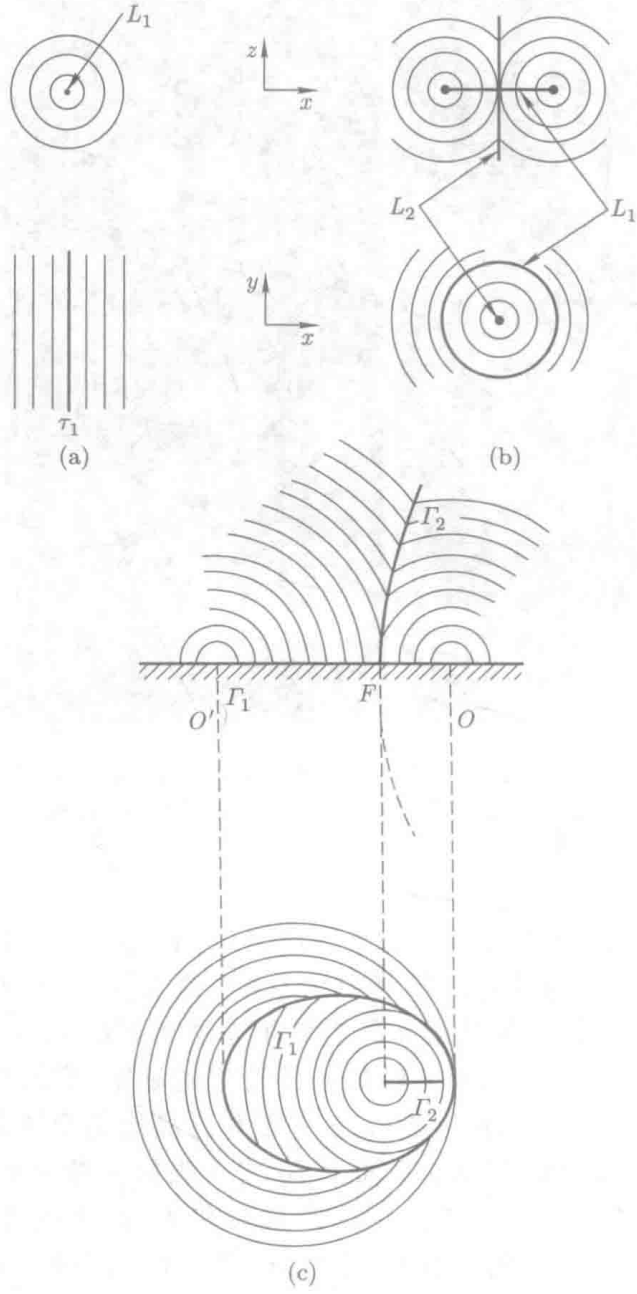


图 9.5 焦锥畴的产生. (a) 简单的 "卷筒" 或 "髓质状" 排列形成了一个管; (b) 管闭合成一个环: 注意这里有两条奇异线 (一个圆和一条直线). 将环上的堆垛层填满空间就得直线 L_2; (c) 推广: 圆变成一个椭圆; 直线变成一条双曲线; 当对分子施加切向边界条件的作用时, 椭圆常附着在界面上.

$MO' - MO =$常数. Γ_2 是一个焦点为 O 和 O' 的双曲线. Γ_1 和 Γ_2 是相互共轭的 (O 既是 Γ_2 的焦点, 也是 Γ_1 的顶点; 反过来, F 是 Γ_1 的焦点, 也是 Γ_2 的顶点). 近晶层描绘了 Dupin 四次圆纹曲面并且近晶层的平行堆垛形成了焦锥畴. 我们能够想象其他的排列, 但是, 一般说来, 这样的排列会包含表面奇异性, 而不是向错线, 因此要耗用更多的能量 (J. Friedel; 见参考文献 2).

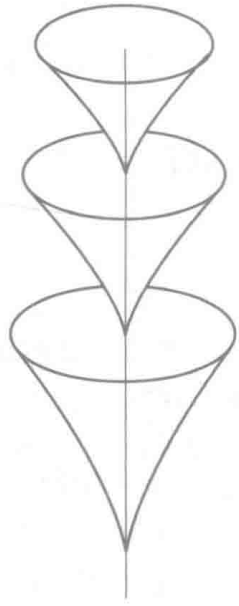


图 9.6　L_2 的产生. 与图 9.3 中的箭头 1 相比较.

因此我们理解第 9.1.1.1 节的光学观察: 椭圆和双曲线是对应 Γ_1 和 Γ_2 的焦线. 椭圆在基板玻璃和液晶界面上的位置是与简并的平行的边界条件一致 (即, 层垂直于界面, 但是法线没有特别指定的方向). 在这样的条件下, 相邻的椭圆只能相切: 确实, 除了在切点上, 一个给定的元素不可能同时属于两个不同的焦锥畴. F_1MF_2' 的排列 (F_1 是椭圆 1 的物理焦点, F_2' 是椭圆 2 的虚焦点) 就是这样. 对于一个共面的双曲线和一个椭圆之间的接触点也可以进行相同的讨论. 因此, 在第 9.1.1.1 节中提到的所有规则都成立了. [473]

然而, 为了用这些规则填满空间, 我们需要椭圆的 Apollonius 堆垛 [2,8](图 9.7). 不过, 仔细观察在大的范围内并不能揭示自相似织构 [9]. 焦锥是一个理想化的概念, 它并不能解释近晶相的所有现象: 这个理想化的概念忽略了压缩能和位错密度.

最后注意, 让 O' 和 F' 在图 9.5(c) 中走到无限远, 我们得到一个包含

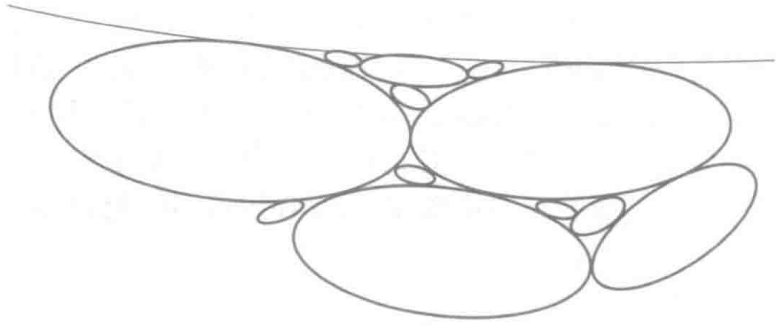


图 9.7 椭圆的 Apollonius 堆垛

两个相互卷绕抛物线的图像, 这完全对应于第 9.1.1.3 节的描述.

9.1.2 柱状相中的大形变

9.1.2.1 "花朵" 织构

当 Chandrasekhar 等人 [10] 在偏光显微镜下观察六正烷基酸苯六酚酯 (n 的范围从 6 到 9) 时, 他们观察到从各向同性相冷却下来时会出现一种新的织构, 他们称之为 "花朵织构". 确实, 在许多情形下我们看到从孤立点 "花瓣" 成核, 最终填满整个视野. 很容易检验指向矢位于样品的平面内, 并且围绕成核中心缠绕起来. (有时当指向矢垂直于样品平面时, 我们看到在生长过程中的小面) 常常地, 目视观察让我们想起近晶 C 相中的破碎的扇形织构. 然而, 这里有相当大的差别: 我们不能识别焦线——无论是椭圆还是双曲线. 当畴完整时, 成核中心以 $m = 1$ 向错线的形式出现. 更靠近的仔细观察发现实际上它通常是一对 $m = 1/2$ 的向错线. 不同的畴由墙分隔开, 这些墙可能是尖锐的或者不取决于指向矢穿过墙时的不连续性 [11]. 畴也可能分裂成更小的畴, 导致出现了类似在晶态 S_E 中所看到的条纹 [10, 11]. 在任何二维有序相中都观察到这种现象. 然而, $S_{\tilde{A}}$ 常常看上去更像 S_A, 这简单地是因为同质异晶现象, 也是因为二维序和光的耦合很差. 另一方面, $S_{\tilde{C}}$ 确实表现出双轴柱状相的织构特征.

[474]

9.1.2.2 "可展开的" 畴

考虑一个如图 9.8 所示的可展开的表面 S, 以及一组包住 S 的平面 π (它们沿着直线 D 与 S 相切). 围绕 π 的每一个点 M, 我们能画出一个对应于柱状相结构的二维晶格. 绕 S 旋转 π 可以让我们以柱状相结构填满空间. 特别是, 从 π 到 π' 的无限小旋转表明管的曲率中心在 D 上, 并且管的形变只有弯曲 (既然结构只是由 π 的局部旋转所得到). 这样的几

何物体被称为可展开畴 [12]. 如果我们设 $\boldsymbol{n}$ 为局部管轴, 那么条件

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{n}\cdot\operatorname{curl}\boldsymbol{n}&=0\\ \operatorname{div}\boldsymbol{n}&=0\end{aligned}\right\}\tag{9.1}$$

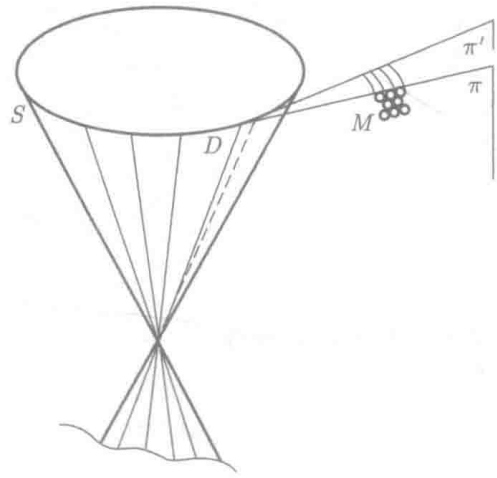


图 9.8　可展开畴的一般结构

显然是满足的. 第一项是从 $\boldsymbol{n}$ 处处与平面 π 垂直所得到的, 第二项代表在 $(\pi\to\pi')$ 的产生过程中管的数目是守恒的. 当 (7.28) 式中一级弹性常数 $\overline{B}$ 和 C 被允许到无限大时, 条件 (9.1) 也可以直接从该节的弹性能得到. 因此, 对可展开畴的描述对应于近晶相中对焦锥畴的描述.

问题: 从数学上描述一个畴, 其展开面 S 是一个柱的旋转, 并且计算相应的弹性能 (Kleman, 参考文献 12). [475]

解: 考虑一个如图 9.9(a) 的结构. 在柱坐标中, S 简单地由 $\rho=a$ 给出. D 线平行于 z 轴, π 平面与柱相切. 在 M 点, 管轴 $\boldsymbol{n}$ 垂直于 π, 因此平行于矢量 $\boldsymbol{OA}$, 表示 $\boldsymbol{n}=\mathrm{d}\boldsymbol{OM}/\mathrm{d}\theta\propto\boldsymbol{OA}$, 我们得到

$$\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta}=\frac{a}{\sqrt{\rho^2-a^2}}$$

正如我们已经猜到的, 管的方向在它的出发点垂直于面 S. 利用简单的积分可以得到管的方程

$$a(\theta-\theta_0)=\int_a^\rho\frac{\mathrm{d}\rho'}{\rho'}\sqrt{\rho'-a^2}$$

容易检验, 利用直径恒定的管我们能够填满空间 (图 9.9(b): 我们只需用量子数 $\delta\theta_0=\phi/a$ 来改变 θ_0, 这里 ϕ 是管的直径.). 管轴 $\boldsymbol{n}=\mathrm{d}\boldsymbol{OM}/\mathrm{d}s$, 这里 s 是沿管的曲线横坐标, 由标准的步骤得到

$$\boldsymbol{n}=\frac{a}{\rho}\boldsymbol{u}+\frac{\sqrt{\rho^2-a^2}}{\rho}\boldsymbol{v}$$

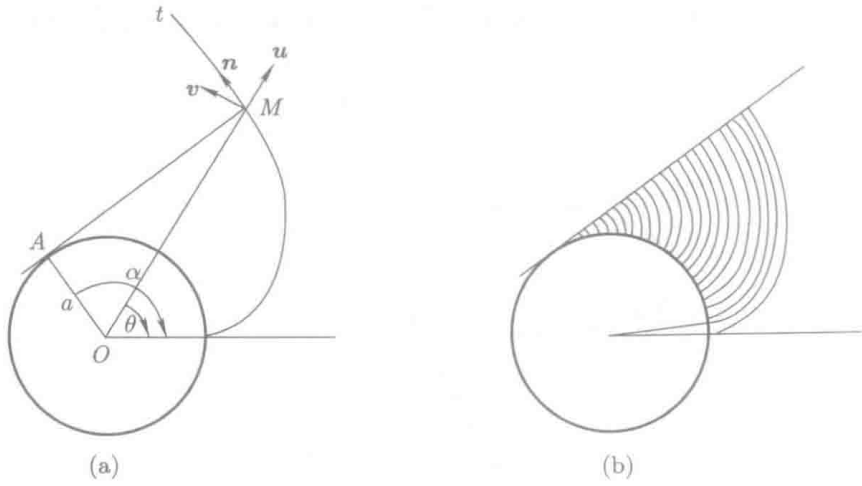


图 9.9 从柱的旋转所产生的可展开畴

其中 $\boldsymbol{u}$ 是沿着 $\boldsymbol{OM}$ 的单位矢量并且 $\boldsymbol{v}=\mathrm{d}\boldsymbol{u}/\mathrm{d}\theta$. 进一步,

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}s}=-\frac{\boldsymbol{u}}{\rho}+\frac{a}{\rho\sqrt{\rho^2-a^2}}\boldsymbol{v}=\frac{\boldsymbol{n}_1}{R}$$

[476] 这里 $\boldsymbol{n}_1$ 与管垂直, 指向沿 MA, 并且曲率半径为 $\boldsymbol{R}=\sqrt{\rho^2-a^2}$, 即, 精确地为 MA. 如同在一般结构中所宣称的那样, 管轴的曲率中心位于可展开表面 S 的母线 D.

现在每个管的曲率能为

$$w_t=\frac{\widetilde{K}}{2}\int_{a+\varepsilon}^{\rho_0}\frac{\mathrm{d}s}{R^2}$$

其中 $\mathrm{d}s=\rho\mathrm{d}\rho/a=R\mathrm{d}R/a$ 并且 ε 是短程截止.

$$w_t=\frac{\widetilde{K}}{2a}\int_{a+\varepsilon}^{R}\frac{\mathrm{d}R}{R}=\frac{\widetilde{K}}{2a}\ln\left(\frac{R_0}{\varepsilon}\right)$$

即, 每单位长度有 $2\pi a/\phi$ 个管, 能量为

$$w=\pi K_3\ln\left(\frac{R_0}{\varepsilon}\right)$$

其中我们设 $K_3=\widetilde{K}/\phi$. 注意能量必须从可展开表面 S 截止掉, 确实, 在表面上曲率是无限大, 而这没有物理意义.

必须注意两点:

1. 所得到的总的结构是 $m=1$ 的向错线的结构, 其核心尺寸近似为 a. 然而指向矢图像基本上和向列相不同, 并且能量并不具体取决于 "a", 而是取决于 S 和可展开畴结构开始保留的位置之间的间隔.

2. 实验上发现核心很大 ($\sim 1\ \mu\mathrm{m}$), 并且正如已经所提到的, 我们看到可展开畴对应于 $m=1/2$ 而不是 $m=1$ 向错线 [11]. 这将在第 9.1.4.4 节中讨论.

9.1.3 位错

9.1.3.1 直接证据

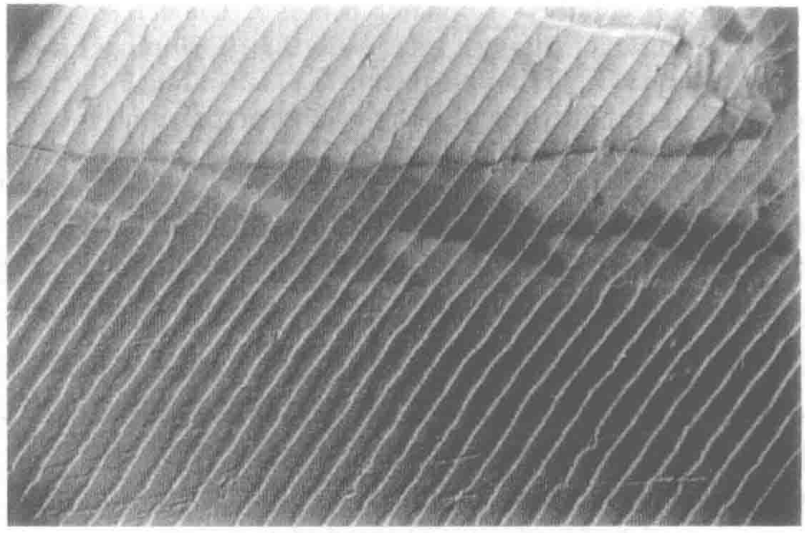
在第 6.4.2.4 节中我们描述了在 Cano 劈所看到的胆甾相中的 λ 线. 这些线的净效应就是加一个螺距来调整劈中液晶盒厚的增加. (实际上, 我们已经看到在厚的样品中, 观察到强度为 1 的线, 这对应增加两个螺距.) 胆甾相的这种性质来源于沿螺旋轴的周期性. 既然近晶相在层法线方向也是周期性的, 那么我们也会料到在相似的条件下, 在近晶相中也能观察到相似的线. 然而, 在这两个系统之间存在一个相当大的差别: 在胆甾相中, 线的核心尺寸自然地为微米范围, 因此很适合在显微镜下观察; 在近晶相中, 核心的尺寸为层间距的量级 (20–30Å), 所以一般说来, 不能在偏光显微镜下被观察到. Meyer、Stebler、Lagerwall 巧妙地应用 $S_A - S_C$ 相变来增加线的对比度, 在实验上显示了线的存在 (图 9.10(a)). 这些层的 [477]
端部称为刃位错; 在参考文献 13 的实验中, 所看到的刃位错实际上相当于在近晶层中加进一个单层. 更一般地说来, 所加层的数目称为 Burgers 矢量 (在第 9.2 节中将给出更好的定义). 四组元溶致系统 (十二烷、十二 [478]
烷基硫酸钠、戊醇、水) 显示了相似的结构, 不过 Burgers 矢量很大 (在 10-20 层范围之内), 其值是样品厚度的函数 [14]. Williams 和 Kleman 以前在更加厚的样品中 (100 μm) 观察到非常大的 Burgers 矢量, 并且解释了位错倾向分裂成焦锥的原因 [4, 15, 16].

冷冻蚀刻显微技术确实显示了刃位错的存在 [17]. 它也揭示了另一种线缺陷: 螺位错. 在图 9.10(b) 中看得很清楚, 螺位错连接了相邻的近晶层.

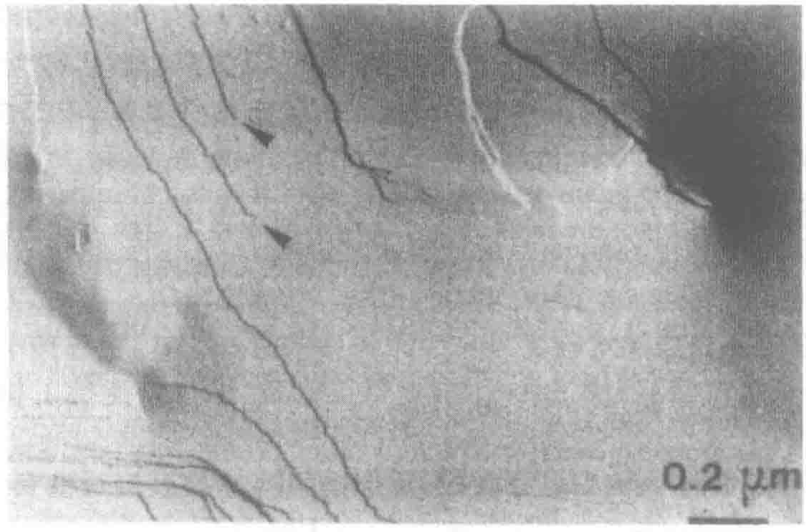
很明显, 在柱状相中也存在位错, 但是不容易被直接观察到.

9.1.3.2 非直接证据

在许多实验中位错起作用. 例如, 当我们描述在第 7.1.7 节中起伏不稳定性时, 我们假定层的总数保持不变. 如果足够慢地施加机械张力, 就不会观察到起伏. 类似地, 如果平板位移保持在一个离阈值不太远的值, 那么在十分之几秒或更短的时间内起伏消失了. 这可用假定刃位错弛豫所施加的应变来解释. 位错的量子化本性甚至已经被应变弛豫部分的量子化所揭示 [19]. 某些焦锥堆垛规则的失效也是由于位错密度所引起的 [2, 20].



(a)



(b)

图 9.10 (a) 在劈状样品中刃位错的排列 (承蒙 S. Lagerwall 提供). 刃位错的图示表示见图 9.11 和图 9.20; (b) 冷冻蚀刻显微技术; 箭头所示的台阶端部表示螺位错的存在 (承蒙 M. Kleman 提供): 我们简单地在一个绕着台阶端部的圆上运动, 就可以连续地从一层走到相邻的另一层. 螺位错的图示表示见图 9.18.

9.1.4 向错

9.1.4.1 近晶 A 相

我们在第 4.2 节中引入了向错线的概念. 既然关于它们的描述只包含指向矢场 $\boldsymbol{n}$, 那么关于 $\boldsymbol{n}$ 所说的每一件事情都可以应用到层法线上来, 只要排除包含弯曲和扭曲的畸变. 一般说来, 向错成对出现但符号相反,

这恢复了层法线的长程序. 很清楚, 在图 9.11 中一个 $m=+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ 对等于一条位错线, 其 Burgers 矢量等于两个向错中心之间所包含层数的两倍. 很容易求出这样一个位错的线能量. 事实上, 在第 4.2.2.1 节的问题中已经进行了这样的计算, 给出了

$$\gamma=\frac{\pi}{2}K_1\ln\left(\frac{ba_0}{2a}\right) \tag{9.2}$$

其中 a_0 是层厚度, a 是 (4.6) 式中引入的分子线度, b 是 Burgers 矢量.

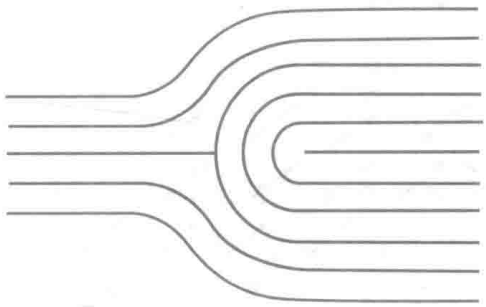


图 9.11　由一个 $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ 向错对所组成的刃位错

9.1.4.2 近晶 C 相

[479]

除了与层法线 $\boldsymbol{k}$ 相关的向错线以外, 还有与倾斜指向矢场 $\boldsymbol{c}$ 相关的向错线 (我们使用和第 7 章相同的惯例). 在近晶层垂直于视轴的几何形式中可以最好地观察它们: 正如我们在第 9.1.1.1 节中所提到的, 我们看到一个纹影织构, 非常类似于向列相. 然而, 两者之间有一个重要差别: 我们没有看见只有两支臂的黑刷, 这反映一个事实, 即在 $\boldsymbol{c}$ 指向矢场中不存在 $m=\frac{1}{2}(2n+1)$ 向错线 [20] (图 9.12). 更一般地, 绕 $\boldsymbol{c},\boldsymbol{k}$, 或 $\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{k}$ 任何一个方向的整数向错和绕 $\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{k}$ 半整数向错都是可能的线缺陷 [20] ($\boldsymbol{c}$ 是倾斜指向矢; $\boldsymbol{k}$ 是层法线, 如第 7 章所用的定义).

图 9.12　在近晶 C 相中不可能存在 $m=1/2$ 向错. 与向列相的情形相比, 箭头有一个意义: 两个相反的箭头在它们的方位角为 Ω_z 时所对应的倾斜方向相差 π. 结果图中的结构需要存在一面墙 (阴影线的部分), 而这在拓扑上是不稳定的.

在手性近晶 C^* 相可以观察到类似的向错, 它们在平面边界条件的样品中尤其重要. 在第 7.2.7.3 节中, 我们描述了它们如何能容纳自然的扭曲边界条件. 迄今为止, 已经用非常类似于在向列相中所使用的方法对它们进行了描述 [21–24], 不过研究极化电荷的作用将会是有用的.

9.1.4.3 近晶 B_{Hex} 相

在 S_{BHex} 相, 原则上, 在键–角方向场中应该存在一个 $m = k/6$ (k =整数) 的向错 (图 9.13). 然而, 具有六次局域对称性的键序不以任何简单的方式与光耦合, 因此很难直接看到它们. 在足够低的温度下观察 S_1 相中 2π 向错线的核心分裂确实提供了一个巧妙的方法, 尽管这只是向错存在的非直接证据 [25]. [480]

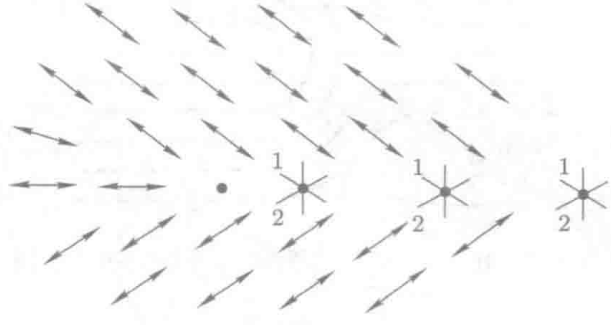


图 9.13 六方近晶相中的 $m = \dfrac{1}{6}$ 向错. 注意在环绕向错的环路中键序的 $2\pi/6$ 旋转 (即, 键序 1 沿着环路变到键序 2).

观察的方法如下. 考虑一个外消旋 4–(2′–甲基丁基) 苯基–4″–辛基联苯甲酸酯的两层厚的薄膜, 当温度降低时, 我们观察到相变顺序 S_A – S_C – S_I – S_J, 最后一个相是晶体. 尽管我们已经坚持 S_C 相和 S_I 相之间没有真正的对称性差别, 但是短程序还是很不相同的: 在 S_C 相, 基本上没有键序, 而在 S_I 相, 键序伸展到几百个 Å. 在 S_C 相, 退极化反射显微技术显现了 (2π) 向错的纹影图像特征. 当我们冷却到 S_I 中, 而且在相变线以下不超过几度时, 图像并不变化. 然而, 当在 S_I– 晶体相变点之上大约 4 度时, 我们看到从 2π 向错中心生长出一个星, 其有五条直的径向臂. 穿过每一条臂, 倾斜方向都要经历一个 $\pi/3$ 的不连续性 (图 9.14). 观察的可逆性清楚地证实了它是一个平衡结构. 当温度趋近 S_I 时, 臂的长度似乎连续地趋于无限大.

这个观察如何能够揭示键序向错的存在呢?

首先我们必须假定倾斜角除了穿越臂时处处固定在键方向. 在三维中必然是这种情形, 但是在薄膜中情况就不同了 [26–28]. 仅仅方向涨落

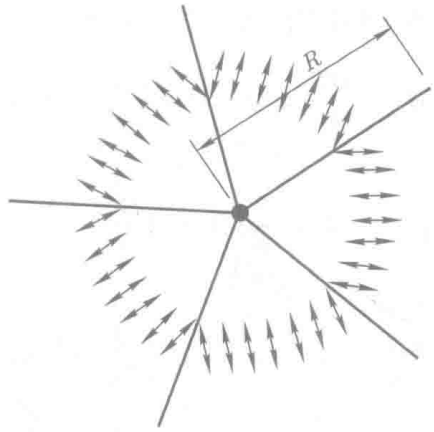


图 9.14 在近晶 I 相中的星缺陷. 注意在臂的末端有五个 $2\pi/6$ 的向错, 在穿过臂时, 有倾斜不连续性而没有键不连续性, 在中心留下一个 $2\pi/6$ 向错.

基本上被抑制的事实就证明这个假定是有意义的.

其二, 我们必须认识到, 穿过臂, 倾斜方向的 $\pi/3$ 不连续性正是暗示了键序的连续性†.

于是, 每一臂的末端就是键序的 $m=\dfrac{1}{6}$ 向错: 进到一个绕这样的点的回路中就测得键序变化 $2\pi/6$ (图 9.13). [481]

因此, 五条臂的存在表明最初键序的 $2\pi(m=1)$ 向错 (被锁定在倾斜方向向错上) 在臂的末端已经分裂成五个 $m=\dfrac{1}{6}$ 向错, 加上在中心一个 $m=\dfrac{1}{6}$ 向错.

问题: 什么决定了星中臂的数目? (Dierker 等人, 参考文献 25)

解: 由 n 条长度为 R 的臂所组成的星的能量包含:

- n 条臂的线能量: $n\gamma R$;
- 在每一条臂的顶端 n 个强度为 1/6 的向错能: $B^*(\pi/6^2)\ln(R/a)$, 其中 a 总是短程截止;
- 在臂外 2π 向错的远场能: $B^*\pi\ln(L/R)$. L 是可以与膜的总尺寸相比的大尺度, R 起着短尺度截止的作用;
- 强度为 $(1-(n/6))$ 的中心向错的能量:

$$B^*\pi\left(1-\frac{n}{6}\right)^2\ln\left(\frac{R}{a}\right)$$

(原则上短距离截止应该与 a 不同, 但是采用这种简化在物理上并没有太多的改变)

† 事实上, 由于倾斜和键序的耦合, 有一点稍微不连续性.

因此, 星缺陷能量和强度为 1 的规则向错能量之差为

$$\Delta F = \frac{\pi B^*}{36} n(n-11) \ln\left(\frac{R}{a}\right) + n\gamma R$$

[482] 当

$$R = \frac{\pi}{36}(11-n)\frac{B^*}{\gamma}$$

上式取极小值, 则有

$$\Delta F = \frac{\pi B^*}{36} n(11-n)\left[1 - \ln\left(\frac{\pi}{36}(11-n)\frac{B^*}{\gamma a}\right)\right]$$

ΔF 取极小值时, 臂的数目取决于 $B^*/\gamma a$, 当 $B^*/\gamma a \simeq 10^3$, 相容的数为 $n=5$, 这与实验上所观察到的相一致.

9.1.4.4 柱状相

在第 9.1.2.1 节中我们强调在偏光显微镜下的观察揭示了在柱状系统中存在 $m=1/2$ 向错线, 并且在第 9.1.2.2 节的问题中, 我们证明了一个从圆柱体旋转发出的可展开畴如何等价于一个 $m=1$ 向错: 采用如图 9.15 所示的半个柱来产生可展开表面, 并且用均匀取向的柱来填满剩余空间的方法能够用来产生 $m=1/2$ 向错. 类似 $m=1$ 的情形, 核心位于直径为 $(a+\varepsilon)$ 的半柱内. 既然核心尺寸是宏观量级的 ($\sim 1\ \mu\mathrm{m}$), 那么它就几乎需要由平行于其轴的柱所组成. 为了得到总能量, 我们必须在第 9.1.2.2 节的问题中的弹性能加上一项表面能 [11, 12] (或者它的一半) $\gamma = \gamma_0 + \gamma_2 \sin^2\theta$ (θ 是管轴与表面切线之间的夹角 (见图 9.15)). 直接求极小值就得到如下的结论: 如果 $\gamma_2 < 2$ (垂直排列倾向) 以及 $0.61 < -(\gamma_0/\gamma_2) < 0.83$, 那么 $m=1/2$ 向错线是稳定的.

[483] ### 9.1.5 墙

9.1.5.1 在近晶相和 $\mathrm{D_h}$ 柱状相里小角度不连续性的墙

到现在为止, 我们主要对包含线奇异性 (可展开畴是个例外) 的缺陷结构感兴趣. 我们也能得到像在磁场中向列相的扭曲墙那样的面缺陷吗 (记得第 4.4 节)? 正如我们将看到的, 在近晶相和柱状相系统中, 答案是不同的, 尽管墙常常是由已经描述的缺陷的平面排列所组成.

利用如下的讨论可以解释这个观察. 虽然利用近晶相的概念来进行计算, 但是对柱状相也是有效的.

考虑一个小角度晶界, 如图 9.16 所示: 远离 z 轴 (即, $|x|$ 大到可以和墙的厚度 w 相比), 近晶层 (或者是柱) 旋转一个角度 $\pm\theta_\infty$, 但是仍然保持它们的平衡组态.

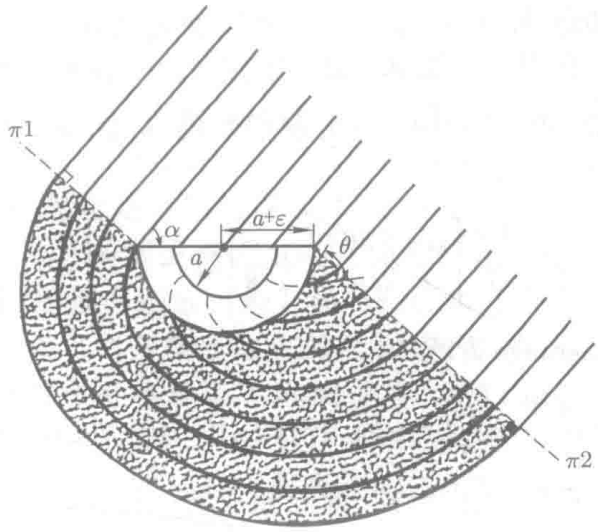


图 9.15 柱状相中的 $m = 1/2$ 向错 (参考文献 11).

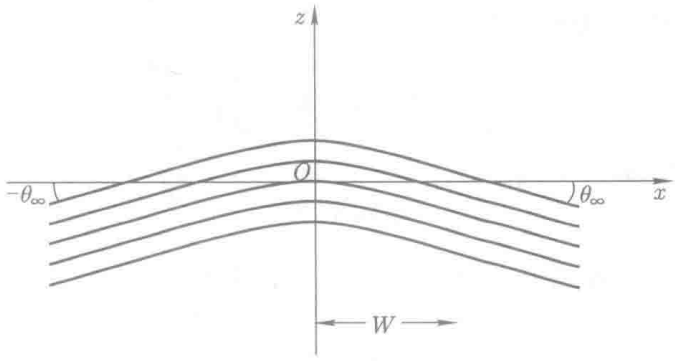


图 9.16 近晶相和柱状相中小角度晶界. 注意在墙的中央和两侧之间所需要的厚度差 [11].

我们想要求出 w 作为宏观弹性参数的函数, 并且计算这样一面墙的能量 [11]. 出发点就是协变近晶能 (8.102 式)(在 z, y 平面上每单位面积)

$$F = \int \left[\frac{K_1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 + \frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right)^2 \right] \mathrm{d}x \tag{9.3}$$

(在这里并不需要包含 $E(u) = \partial u/\partial z - \frac{1}{2}(\nabla \boldsymbol{u})^2$ 的更正确的形式.)

我们希望得到一面墙沿 z 轴具有平移不变性, 因此 $\partial u/\partial z$ 只能是 x 的函数

$$\frac{\partial u}{\partial z} = f(x), \quad \text{这暗示} \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \int f'(x)\mathrm{d}z + g(x)$$ [484]

因此满足 $(\partial u/\partial x)$ 与 z 无关的唯一方法就是选择 $f'(x)=0$, 也就是 $\partial u/\partial z=$ 常数. 利用一个要求, 即, 当 $|x|$ 大时, 没有压缩能, 就能容易地求出这个常数. 设 $-(\partial u/\partial x)=\theta$, 我们发现 $\partial u/\partial z=\frac{1}{2}\theta_\infty^2$. 因此利用 θ, (9.3) 式可以写成

$$F=\int\left[\frac{K_1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)^2+\frac{B}{8}(\theta_\infty^2-\theta^2)^2\right]\mathrm{d}x \tag{9.4}$$

相应的 Euler–Lagrange 方程为

$$0=-K_1\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}x^2}+\frac{B}{4}[(\theta-\theta_\infty)(\theta+\theta_\infty)^2+(\theta-\theta_\infty)^2(\theta+\theta_\infty)] \tag{9.5}$$

乘上 $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}x$ 并且积分, 我们得到 (此处如往常一样 $\lambda=\sqrt{K_1/B}$)

$$\lambda^2\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)^2=\frac{1}{4}(\theta-\theta_\infty)^2(\theta+\theta_\infty)^2+\text{ 常数} \tag{9.6}$$

很明显, 积分常数为零, 我们得到

$$\theta=\theta_\infty\tanh\left(\theta_\infty\frac{x}{\lambda}\right) \tag{9.7}$$

因此墙的宽度为

$$w=\lambda/\theta_\infty \tag{9.8}$$

当 θ_∞ 较小时, w 显著地大于 λ (尽管一般说来, 它不可能用显微镜分辨出), 并且能量为

$$F=\frac{2}{3}\sqrt{K_1B}\theta_\infty^3 \tag{9.9}$$

能量和 θ_∞ 的立方成比例说明, 只有当 θ_∞ 角很小时, 所描述的结构才是稳定的.

作为一个粗糙的经验法则, 近晶相中的墙将沿 y 轴产生一个调制, 当整体膨胀达到 λ 的量级时, 墙将分裂成焦锥 (记得 "弯曲" 不稳定性)

$$\frac{1}{2}d\theta_\infty^2\sim 2\pi\lambda \tag{9.10}$$

或者

$$\theta_\infty\sim\left(\frac{4\pi\lambda}{d}\right)^{1/2} \tag{9.11}$$

[485] (假定墙沿 y 轴无限长并且沿 z 轴有一定高度 d, 在这样的条件下, 调制周期为 $q_y\sim(\lambda d)^{-1/2}$.)†

† 更仔细的分析表明, 墙不稳定不仅是由于起伏不稳定性的机制响应, 而且也是因为 q_y 调制去除了展曲部分. 然而, 就标度而言, 相关性也不变.

(9.11) 式表明像我们在 (9.7) 式中所描述的墙在无限大近晶相中是不稳定的. 当 $d \sim 200\ \mu\text{m}, \theta \sim 10^{-2}$ 弧度是最大可能的角度; 当 $d \sim 2\ \mu\text{m}, \theta \sim 10^{-1}$ 弧度. 减少沿 y 的侧向伸展就能进一步增加 θ; 这些数据或许能够解释为什么在薄的 S_C^* 样品中观察到人字形结构 [29].

在柱状相中, 情况是定性地相似, 但是在数量上有差异. 不管样品的厚度是多少, 如 (9.7) 式所描述的连续的墙直到 $\theta_\infty \sim 10^{-1}$ 弧度时都是稳定的. 超过这个值, 墙分裂成可展开畴, 并且最终, 当 $\theta > 1$ 弧度时, 演变成尖锐的晶界. 由可展开畴所组成的墙如图 9.17 所示: 按照 Oswald 和 Kleman[11], 它既包含可展开畴, 也包含晶界. 注意, 晶界极限也存在在有限厚度的近晶相中: 这就是 Cano 劈所遇到的情况 [30]. 也有人已经预言并且观察到由螺位错的平面排列所组成的扭曲墙 (图 9.18) [30, 31].

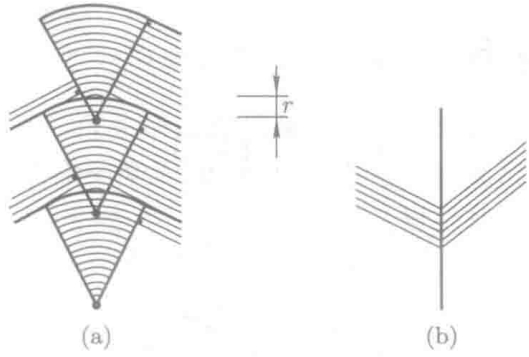


图 9.17 柱状相中包含可展开畴和晶界的墙 [11].

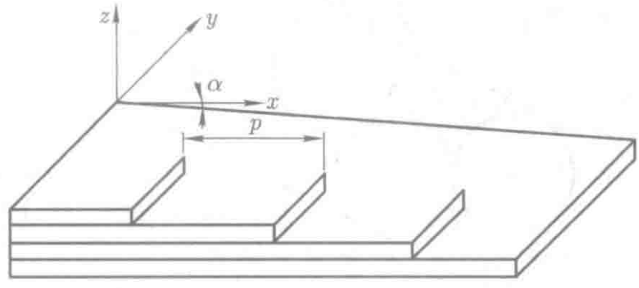


图 9.18 在近晶 A 相中由螺位错的平面排列所组成的扭曲墙 [30]. 图上的台阶是为了帮助看清结构, 并不对应任何不连续性. 张力 α 简单地由 $\alpha = a/p$ 给出, 其中 a 是层厚度, p 是位错排列的周期.

9.1.5.2 倾斜柱状相中的 Bloch 墙

在第 7 章中我们已经讨论了柱状相中绞股的稳定性. 当分子相对于柱轴倾斜时, 光轴方向的观察揭示了一些有趣的特征 [32].

[486] 1. 倾斜方向外在的光滑变化, 这与从绞股历史的细节所得到的柱状结构的螺旋畸变相联系. (实际上, 我们能够去除这种畸变.)

2. 能量上简并取向之间的 "分立式" 跃迁, 这里的分立简单说来就是变化发生的长度比起显微镜的分辨率要小. 这些跃迁定义了相对于二维柱晶格倾斜方向的 Bloch 墙. 它们的模型如下发展.

设 ϕ 为倾斜方向相对于晶格轴 (比如说, 图 9.19 中的 x 轴) 的方位角, 并假定我们处理的结构中倾斜方向优先沿着晶体学方向, 那么当 $\phi = O + k(2\pi/6)$ (k 是整数)† 时, 作为 ϕ 函数的系统能量为极小. 表示这种行为最简单的函数就是

$$V(\phi) = -v\cos 6\phi \quad (v > 0) \tag{9.12}$$

对于非手性化合物, 我们必须加上一项常规弹性项

$$W_e = \frac{K_2}{2}\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2 \tag{9.13}$$

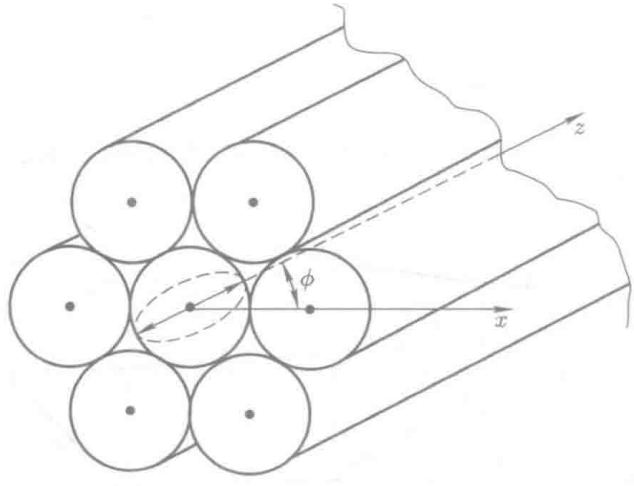


图 9.19 对于中心柱分子的倾斜方向, 邻近柱的晶格的作用像一个具有六次对称的 "磁场", 如文中所述.

[487] (我们只考虑图 9.19 中沿 z 方向的畸变: 原则上, Néel 墙也可能存在并且要求我们保持 x 和 y 的关联, 但是在物理上基本上是相同的.) 这种情形与描述向列相受到磁场的作用而产生墙的情形相同, 只要我们用 3ϕ 取

† 事实上, 六次对称性一般说来只是近似的.

代向列相指向矢和磁场之间的角度 θ, 并且将锁定能量 $12v$ ((9.12) 式) 来取代磁场能 $\chi_a H^2$ 以及将弹性能除以 3 即可. 除了锁定能比磁能大得多以外, 剩下的与第 4.4 节的处理方法相同. 从量纲上来说, 我们预料

$$v \simeq kT/l^3 \tag{9.14}$$

此处 l 是分子长度, 也就是说 $v \sim 10^8, 10^9 \mathrm{erg\ cm^{-3}}$. 因此相干长度 $\xi = (K/36v)^{1/2}$ 是分子尺寸. 事实上, Landau 理论表明 (9.14) 式必须乘上倾斜角的六次方 [33], 当倾斜角为 20° 时, 粗略地 v 将减少 1000 倍, ξ 就会增加 30 倍.

9.2 位错和相关的应力/应变

9.2.1 近晶相中的畸变

9.2.1.1 位错 "流"

在第 9.1.3 节中我们看到近晶层可能终结 (或者开始) 在我们称之为位错的线上. 既然这样一个对象包含了短尺度和大尺度畸变, 所以对它的数学描述肯定是困难的. 然而, 如果我们只对远场图像感兴趣, 并且如果我们同意在能量计算中通过引入大波矢截止来处理短尺度畸变 (一般说来, 这是合理的, 因为在远离相变时所出现的短尺度效应其特征长度为分子尺寸), 那么下列程序就是有效的. [488]

考虑一个和 (8.124) 式相同的积分, 但是包围图 9.20(a) 的位错 (a, 局部层厚, $\boldsymbol{n}$ 局部法线; 反时钟旋转)

$$\oint \frac{\boldsymbol{n}}{a} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = +1$$

确实, 我们数: 路径 $\mathrm{AD} \to 0; \mathrm{DC} \to +7; \mathrm{CB} \to 0; \mathrm{BA} \to -6$ ($\boldsymbol{n}$ 和 $\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 相反). 只要回路包围位错核心, 那么这个结果就与回路无关. 图 9.20(b) 表示一个单位强度的负位错, 而图 9.20(c) 表示了一个强度为 6 的负位错. 强度 n, 一旦乘上了平均厚度 a_0, 就得到位错的 Burgers 矢量 b [34] [489]

$$b = na_0 \quad (n = \text{整数}) \tag{9.15}$$

将前式推广就直接得到

$$\oint \frac{\boldsymbol{n}}{a} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{l} = \sum_i n_i \tag{9.16}$$

此处求和扩展到回路包围的所有地点. 图 9.20 的符号惯例为: 在图中自左向右近晶层数增加时规定为正, 在图中自左向右近晶层数减少时规定

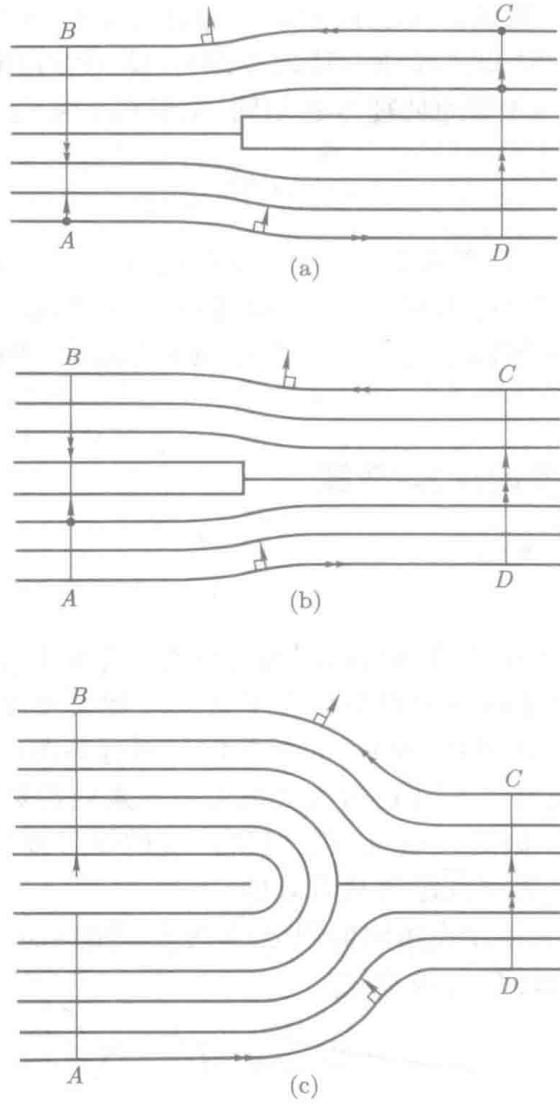


图 9.20 不同 Burgers 矢量的位错 (a) $n=+1$ 或者 $b=a_0$; (b) $n=-1$ 或者 $b=-a_0$; (c) $n=-6$ 或者 $b=-6a_0$.

为负. 引入位错流使得

$$\iint_{\mathrm{S}} \boldsymbol{J}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s} = \sum_i n_i \tag{9.17}$$

产生一个 $(\boldsymbol{n}/a)$ 和 $\boldsymbol{J}$ 之间的局部关系, 如 Pershan 所注意到的 [30], 这类似于在磁学中所存在的磁感应强度 $\boldsymbol{H}$ 和电流密度 $\boldsymbol{J}$ 之间的关系.

$$\mathrm{curl}\left(\frac{\boldsymbol{n}}{a}\right) = \boldsymbol{J} \tag{9.18}$$

注意平行 (或者垂直) 于层的 $\boldsymbol{J}$ 代表刃位错 (或者是螺位错). 也注意, 既

然位错线是近晶层的起点或终点, 那么它或者自身闭合或者终止在系统的边界上. 换句话说, $\boldsymbol{J}$ 是一个守恒矢量

$$\operatorname{div}\boldsymbol{J}=0 \tag{9.19}$$

这一点进一步深化了与磁学的类比.

(9.18) 式与局部层的倾斜值无关. 如果我们只注意小形变 (即, 排除位错的核心区),(9.18) 式就可以写成 (做一个符号变换 $a_0\boldsymbol{J}\to\boldsymbol{J}$)

$$\operatorname{curl}\boldsymbol{m}=\boldsymbol{J} \tag{9.20}$$

其中我们使用了

$$\frac{\boldsymbol{n}}{a}\simeq\frac{\boldsymbol{n}_0}{a_0}+\frac{\delta\boldsymbol{n}_\perp}{a_0}-\frac{\boldsymbol{n}_0}{a_0}\left(\frac{\delta a}{a_0}\right)=\frac{\boldsymbol{n}_0}{a_0}-\frac{\boldsymbol{m}}{a_0} \tag{9.21}$$

有了这个 $\boldsymbol{m}$ 的定义, 那么在位错核心以外有 [490]

$$\boldsymbol{m}=\nabla\boldsymbol{u} \tag{9.22}$$

(记得 $\delta\boldsymbol{n}_\perp=-\nabla_\perp\boldsymbol{u},\nabla_z u=\delta a/a$.)

注意因为有了位错的存在, 现在层位移是一个多值函数. 除此以外, 既然能量密度是局部的, 并且 $\boldsymbol{m}$ 是一个明确的单值形变场, 那么 (7.13) 式仍然有效, 并且上式相应的 Euler-Lagrange 方程为

$$-\frac{\partial m_z}{\partial z}+\lambda^2\Delta_\perp(\nabla_\perp\cdot\boldsymbol{m}_\perp)=0 \tag{9.23}$$

我们现在利用几个特别的例子来说明这些考虑.

9.2.1.2 孤立的刃位错 [35]

我们首先考虑一个在无限大的媒质中位于原点的直刃位错 (位错线沿 y 方向) [35]

$$J_x=J_z=0,\quad J_y=-a_0n\delta_x\delta_z \tag{9.24}$$

其中 n 代表所增加 (或减少) 层的数目. 很明显, $m_y=0$ 并且 $\partial/\partial y=0$. 将 (9.20) 式和 (9.23) 式作 Fourier 变换, 并且解 m_x, 就得到

$$m_x(\boldsymbol{q})=\frac{\mathrm{i}na_0q_z}{q_z^2+\lambda^2q_x^4} \tag{9.25}$$

或者

$$m_x(x,z)=na_0\iint\frac{\mathrm{i}q_z}{q_z^2+\lambda^2q_x^4}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(q_xx+q_zz)}\frac{\mathrm{d}q_x}{2\pi}\frac{\mathrm{d}q_z}{2\pi} \tag{9.26}$$

即

$$m_x(x,z)=\frac{\pm na_0}{4\pi}\int \mathrm{d}q_x \mathrm{e}^{\mathrm{i}q_x x}\mathrm{e}^{-\lambda q_x^2|z|} \tag{9.27}$$

$$m_x(x,z)=\frac{\pm na_0}{4\sqrt{\pi\lambda|z|}}\exp(-x^2/4\lambda|z|) \tag{9.28}$$

+ 号 (或者 − 号) 代表正 (或者负) z.

从 (9.27) 式我们看到, 除了 $z=0$ 的平面, 我们能够定义一个层位移

$$u=\pm\frac{na_0}{4\pi}\int \mathrm{d}q_x \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}q_x x}}{\mathrm{i}q_x}\mathrm{e}^{-\lambda q_x^2|z|} \tag{9.29}$$

(采用同样的符号惯例), 由此得到层膨胀为

$$m_z=\frac{\delta a}{a}=\pm\lambda\left(\frac{\partial m_x}{\partial x}\right) \tag{9.30}$$

[491]

$$m_z=\frac{-xna_0}{8(\pi\lambda)^{1/2}|z|^{3/2}}\exp(-x^2/4\lambda|z|) \tag{9.31}$$

正如所预料的, 倾斜在 $z\to -z$ 时改变符号, 在 $x\to -x$ 时不变, 而层膨胀在 $z\to -z$ 时并不变, 在 $x\to -x$ 时改变符号. (9.28) 和 (9.31) 式表明位错所产生的畸变基本上包含在双曲线内: $x^2=4\lambda|z|$ (图 9.21). 沿着 $x=0$, 倾斜和膨胀分别以 $1/z^{1/2}$ 和 $1/z^{3/2}$ 缓慢地消失. 类似于我们在第 4.2.3 节中所引入的线张力 γ 也可以从 (7.13) 式计算出来. 我们发现

$$\gamma=\frac{(K_1B)^{1/2}n^2a_0^2}{2\xi}+e_{\mathrm{c}} \tag{9.32}$$

此处 ξ 是分子大小的截止长度 ($\xi\sim na_0$), e_{c} 是位错的核心能. 一般说来, 位错的核心能不可能从连续体理论计算出来. 然而, 当 n 较大时这是可能的. 在第 9.1.3.1 节中我们已经证明一对 $+1/2,-1/2$ 向错等于一个位错, 其 Burgers 矢量等于包含两个向错核心的层数的两倍. 在那种情形下, 正如 Williams 和 Kleman 所指出的那样 [15, 20], e_{c} 可以从向列型的连续体理论计算出来. 事实上, 在第 4.2.2.1 节的问题中进行了这样的计算

$$e_{\mathrm{c}}=\frac{\pi}{2}K_1\ln\left(\frac{na_0}{2d}\right) \tag{9.33}$$

这里 d 是 (4.6) 式中引入的分子截止.

[492] 注意, 既然当 n_1 和 $n_2>2$ 时有 $\ln(n_1+n_2)<\ln n_1+\ln n_2$, 所以一条其 Burgers 矢量为 $a_0(n_1+n_2)$ 的位错线的核心能比两条其 Burgers 矢量为 a_0n_1 和 a_0n_2 的位错线的核心能要小 (只要 $\xi\sim na_0$). 按照 Williams 和

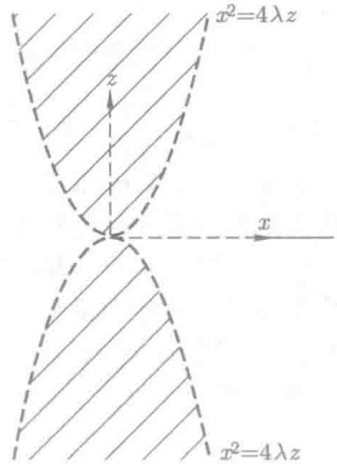


图 9.21 位错所引起的畸变沿轴快速减少, 而沿光轴以 $|z|^{-1/2}$ 缓慢减少. 它们实际上都限制在两个双曲线区 (阴影区).

Kleman 的观点, 这就解释了只有在厚的样品中才能形成非常大的 Burgers 矢量的位错 [4].

注意当 n 较小时, γ 是 K_1 的量级 (记得, 远离相变时 $\lambda = (K_1/B)^{1/2} \simeq a_0$); 当 n 较大时, γ 是 nK_1 的量级.

问题: 在第 4.2.2.1 节中, 我们强调两个相反的向错相互吸引, 那么在近晶相中, 是什么能使它们保持分开?

解: 答案很明显, 就是近晶层的存在. 更精确地说, 这是因为吸引力被层的压缩所形成的排斥力所平衡. 如果 xa_0 是两个向错核心之间的距离, 那么应变即为

$$\left(x-\frac{n}{2}\right)a_0 \Big/ \left(\frac{n}{2}a_0\right) = \frac{2x-n}{n}$$

这延伸到线性尺寸 $(n/2)a_0$. 因此压缩能为

$$\frac{B}{2}\left(x-\frac{n}{2}\right)^2 a_0^2$$

于是, 总的核心能为

$$e_c^t \simeq \frac{Ba_0^2}{2}\left[\left(x-\frac{n}{2}\right)^2 + \pi\alpha^2 \ln\left(\frac{xa_0}{d}\right)\right]$$

其中 $\alpha = \lambda/a_0$. 减去 (9.33) 式, 得

$$e_c^t - e_c = \frac{Ba_0^2}{2}\left[\left(x-\frac{n}{2}\right)^2 + \pi\alpha^2 \ln\left(\frac{2x}{n}\right)\right]$$

当

$$x = \frac{n + (n^2 - 8\pi\alpha^2)^{1/2}}{4}$$

能量为极小值. 当 Burgers 矢量很大时, $x \simeq \frac{1}{2}n$, 又回到 (9.33) 式 (做了一个 α^4/n^2 量级的负修正); 更有趣的就是存在一个临界 n, 超过它, 就不存在可能的稳定性: 当 $n_c \leqslant 2\sqrt{(2\pi)\alpha}$, 层不可避免地被挤压, 因此不可能有两个相反的向错对来组成位错的核心. 这就建立了一个像图 9.11 或图 9.20(c) 所描绘的一个位错核心的较低的极限, 典型地, 当 $\alpha \simeq$ 几个单位 (即, λ 是层间距的量级) 时, $n_c \sim 5$ 的倍数. 参考文献 14 的实验似乎与 $n_c \simeq 9$ 一致. 注意, 尽管在 (9.33) 式中略去了压缩, 但是 e_c 总是接近实际的值 e_c^t. 当 $n \simeq n_c$, 得到最大值

$$e_c^t - e_c = \frac{\pi}{2}K_1\left[\frac{1}{2} - \ln 2\right]$$

[493] 即, $((e_c^t - e_c)/e_c) \simeq 10$ 个百分点. 当 n 很大时, 差值以 $1/n^2$ 下降. 因此 (9.33) 式实际上总是能够提供一个很好的近似.

9.2.1.3 孤立的螺位错 [30]

现在位错流为

$$J_x = J_y = 0, \quad J_z = a_0 n \delta_x \delta_y \tag{9.34}$$

并且 $m_z = \partial/\partial z = 0$. 由 (9.20) 式得到

$$\frac{\partial m_x}{\partial y} - \frac{\partial m_y}{\partial x} = n a_0 \delta_x \delta_y \tag{9.35}$$

(9.23) 式就变成

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\left(\frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y}\right) = 0 \tag{9.36}$$

如同在刃位错的情形一样, 进行 Fourier 变换, 就得到

$$\left.\begin{aligned} m_x &= -n a_0 \frac{\mathrm{i} q_y}{q^2} \\ m_y &= n a_0 \frac{\mathrm{i} q_x}{q^2} \end{aligned}\right\} \tag{9.37}$$

或者

$$\left.\begin{aligned} m_x &= \frac{-n a_0}{2\pi}\frac{y}{x^2 + y^2} \\ m_y &= \frac{n a_0}{2\pi}\frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned}\right\} \tag{9.38}$$

相应的 (多值的) 层位移类似于在晶体中所发现的,

$$u = \frac{n a_0}{2\pi}\tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \tag{9.39}$$

螺位错最重要的特征就是, 既然 $m_z = 0$ (没有膨胀) 以及 $\nabla \cdot \boldsymbol{m}_\perp = 0$ (没有层的平均曲率), 那么它们就没有应变能, 它们只有核心能 (注意, 对于大的 Burgers 矢量, 我们仍然有一个 Williams-Kleman 类型的核心). 这个结果有它的磁学类比: 螺线管的能量完全被限制在其内部.

然而, 注意, 马鞍形展曲项不为零. 尽管我们将它从 (7.13) 式中去掉, 但是由于它能作为一个表面项 (+ 展曲) 来处理, 所以它确实对螺位错的线能量有贡献.

9.2.1.4 边界效应

[494]

Pershan 利用像相互作用已经讨论了边界效应 [30]. 如果我们放置两个重叠的具有相同强度 n 和方向的刃位错 (即, $J_y = n(\delta_x\delta_{z-d} + \delta_x\delta_{z+d})$), 那么, 根据对称性, 所得到的倾斜 m_x 在 $z = 0$ 的平面上同样为零. 换句话说, 对应的层完全是扁平的 (见 (9.28) 式的例子). 在半无限样品中有一个刚性边界 $z = 0$ (图 9.22), 如果我们现在要想计算一个位于 $z = d, x = 0$ 的位错所引起的畸变, 因为方程是线性的, 那么我们可以简单地将问题推广到整个空间, 同时在 $z = -d, x = 0$ 加上一个同样符号的像. 既然符号是相同的, 很明显刚性边界排斥位错. (注意, 由于平移不变性, 这个力必然地沿着 z.)

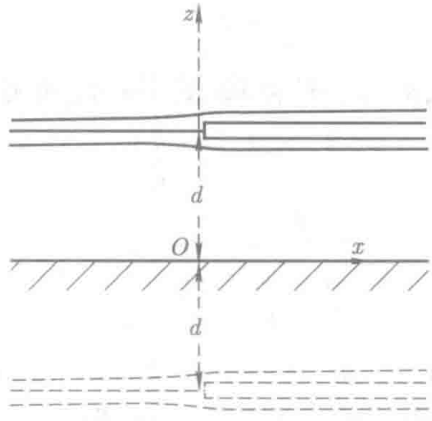


图 9.22 在 $z = d, x = 0$ 位置上的位错所引起的倾斜完全被在 $z = -d$ 的位错的像所抵消. 因此在阴影界面的层是扁平的 "刚性边界". (实线代表实际的层, 虚线代表它的像.)

在自由表面, 现在边界条件是 $\phi_z = Bm_z = 0$ (不存在法向应力). 比如, 假定我们考虑在一个半无限大的样品中, 一个位错位于在 $z = d, x = 0$ 处, $z = 0$ 是一个近晶相–空气界面 (图 9.23). 根据 (9.31) 式, 很清楚我们只需要在 $z = -d, x = 0$ 加上一个符号相反的像, 既然符号相反, 那么自由表面就吸引位错 (注意, 只有当表面张力和 $(K_1B)^{1/2}$ 相比忽略不计时, 这

个边界条件才适用 [30]). 中间状态更加错综复杂, 只能在一些特殊例子中才能处理.

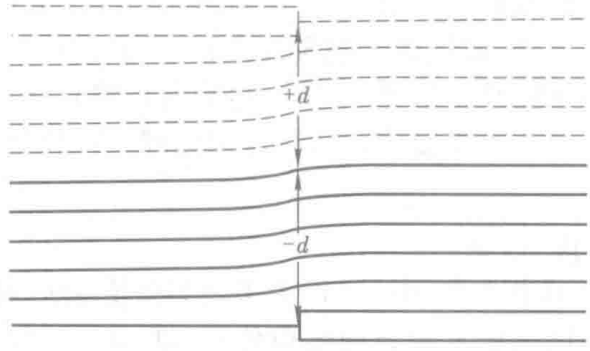


图 9.23 与图 9.22 相同的惯例; 实线代表自由表面, 它有些倾斜, 但没有受到法向应力.

9.2.1.5 磁学类比

我们再回到在位错存在的情况下支配应变的基本方程,

[495]

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{m} = \boldsymbol{J} \tag{9.40}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J} = 0 \tag{9.41}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\phi} = 0 \tag{9.42}$$

(9.42) 式正是 (9.23) 式的另一种方式, 其中我们利用了

$$\phi_i = \sigma_{zi} = \frac{\delta F}{\delta m_i} \tag{9.43}$$

具体说来就是

$$\left.\begin{aligned} \phi_z &= B m_z \\ \phi_\perp &= -K_1 \nabla_\perp (\operatorname{div} \boldsymbol{m}_\perp) \end{aligned}\right\} \tag{9.44}$$

正如 Pershan[30] 和 Kleman[36] 所指出的, (9.40)—(9.44) 式完全类比静磁学方程. 事实上, 在固体中这种类比是成立的, 但是由于张量的复杂性而不够显而易见. 我们可以进行下面的对应关系

$$\left.\begin{array}{lll} \text{位错流密度} & \boldsymbol{J} \Leftrightarrow & \text{电流密度 } \boldsymbol{J} \\ \text{应力场} & \phi \Leftrightarrow & \text{磁通量 } \boldsymbol{B} \\ \text{应变场} & \boldsymbol{m} \Leftrightarrow & \text{磁场强度 } \boldsymbol{H} \end{array}\right\} \tag{9.45}$$

既然弹性能是应变的二次函数, 那么应力-应变关系就是线性的了, 求作用在位错上的力完全类似于在磁学中给出 Lorentz 力一样 [30][37], 即,

$$\boldsymbol{F} = \phi \times \boldsymbol{J}, \tag{9.46}$$

此处 $\boldsymbol{F}$ 是 "外" 应力作用在位错上每单位长度上的力. "外" 意味着在一个无限大的媒质中所有不对应位错自应力的一切: 特别地, 各个像归结为 "外" 应力. (9.46) 式在晶体物理学中被称为 Peach-Koehler 力 [38].

我们考虑图 9.20(a) 的情况, 并且施加一个外应力 $\nabla_z \boldsymbol{u}^{\text{ext}}$. 既然位错流在 y 方向, 应力在 z 方向, 那么力就沿 x 方向 [496]

$$\int F_x \mathrm{d}x\mathrm{d}z = -a_0 B \nabla_z u^{\text{ext}} \tag{9.47}$$

一个膨胀倾向于使得所加的层移动到图的左边, 而压缩则倾向于使得所加的层移动到图的右边. 注意下列情形

- 运动的结果是倾向减少应力.
- 在一个无限大的媒质中, 不存在恢复力允许这种情形达到平衡: 不管应力 ϕ_z 有多么小, 位错都会运动, 而且结构都会流动. 缺少这种屈服应力是向列相的而不是近晶相的特征! Nelson 和 Toner 在描述近晶 A 相–向列相的相变时就已经利用了这个重要的评论 [39]. 无限大的位错能够被热激发的近晶型结构实际上描述了向列相.

这个评论只在无限大的样品中才有效: 我们已经看到在楔形样品中能够找到无限长的位错排列 (记得第 9.1.3.1 节).

最后注意到, 刃位错在展曲结构中不受到力的作用. 图 9.20(a) 的位错要在 z 方向上运动就要求沿 x 有展曲梯度.

9.2.1.6 位错矩

下面我们考虑一个不完整的近晶相, 其中有位错环出现并且被尘埃粒子、杂质等所钉扎 [40]. 按照我们在以前章节的评论, 只是如果

$$\int_{\mathrm{S}} \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s} = 0 \tag{9.48}$$

我们才描述近晶行为, 其中S 是所考虑样品的任意界面. 这种情形又类似于静磁学. (9.48) 式暗示位错流 $\langle \boldsymbol{J} \rangle$ 的平均值是由它的一阶矩的旋度给出 [41]

$$\langle \boldsymbol{J} \rangle = \operatorname{curl} \boldsymbol{P} \tag{9.49}$$

以及

$$\int_u (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{J}) \mathrm{d}v = \int_u \boldsymbol{P} \mathrm{d}v \tag{9.50}$$

这里 $\boldsymbol{P}$ 等价于磁矩 $\boldsymbol{M}$.

[497] 反过来, 这暗示 (取 (9.40) 式的平均值并且减去 (9.49) 式)

$$\operatorname{curl}(\langle \boldsymbol{m} \rangle - \boldsymbol{P}) = 0 \tag{9.51}$$

或

$$\langle \boldsymbol{m} \rangle = \nabla \boldsymbol{u} + \boldsymbol{P} \tag{9.52}$$

什么是这个关系的意义呢? $\langle \boldsymbol{m} \rangle$ 是 $\boldsymbol{m}$ 的平均值, 也就是局部层膨胀和倾斜的平均值. (9.52) 式的意义只到这种程度, 即, $\boldsymbol{P}$ 在典型的平均体积中缓慢地变化. u 是作为宏观层位移出现的一个势: 它通过位错矩而与 $\langle \boldsymbol{m} \rangle$ 不同, 正如平均磁场 $\boldsymbol{B}$ 通过磁矩 $\boldsymbol{M}$ 而与 $\boldsymbol{H}$ 不同一样.

注意 $\boldsymbol{P}$ 的不变部分可以归到 $\nabla \boldsymbol{u}$ 中, 我们只需要考虑 $\boldsymbol{P}$ 的变化部分. 这些变化只可能来自线性区域中的应力 $\langle \phi \rangle$ (为了方便起见, 加上负号)

$$\left.\begin{aligned} P_z &= -\chi_{zz}\phi_z \\ \boldsymbol{P}_\perp &= -\chi_\perp \boldsymbol{\phi}_\perp \end{aligned}\right\} \tag{9.53}$$

这样, 利用 (9.44) 和 (9.52) 式的平均值

$$\left.\begin{aligned} \phi_z &= B\nabla_z u/(1 + B\chi_{xx}) \\ \boldsymbol{\phi}_\perp &= -K_1 \nabla_\perp \Delta_\perp u \end{aligned}\right\} \tag{9.54}$$

其中舍去高阶导数. 展曲弹性常数并没有因为位错环的存在而受到很大影响, 但是压缩模量是

$$B^{\text{eff}} = B/(1 + B\chi_{zz}) \tag{9.55}$$

既然 $\chi_{zz} > 0$, 那么 (9.55) 式就表示了 B 的减少. χ_{zz} 的符号是根据位错运动以减少应力的事实而得来的. 这个效应有多大?

考虑一个位错被钉扎在两点, 其间距离为 L (图 9.24). 我们施加一个应力 $\phi_z = \phi_0 \sin(qy)$ (为了简单起见, 我们选择 $q = (n\pi/L)n$, 其中 n 为整数).

位错线张力的增加, 加上形变时位错线扫过的应力通量就得到位错线的能量

$$F = \gamma \int_0^L \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}y}\right)^2 \mathrm{d}y - a_0 \int_0^L \phi_z \xi \mathrm{d}y \tag{9.56}$$

此处 γ 是位错的线张力, ξ 是线位移, a_0 是位错的 Burgers 矢量 ($n = 1$). 将 (9.56) 式求极小, 得到

$$\xi = \frac{a_0 \phi_0}{\gamma q^2} \sin qy \tag{9.57}$$

[498] 位错矩的概念是宏观的: 如果被钉扎的具有二维位错密度 d^{-2} 的位错穿

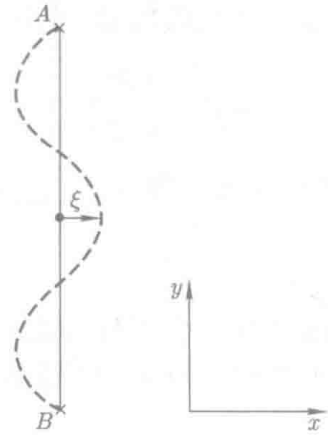


图 9.24 钉扎在 A, B 两点的位错. 实线代表基态, 虚线代表文中所讨论的施加正弦应力所得到的平衡形状.

过 (xz) 的单位表面 (即, d 是位错之间的平均间隔), 那么由 (9.50) 式得到

$$P_z = -a_0 n\xi = -\frac{a_0^2\phi_0}{\gamma q^2 d^2}\sin qy \tag{9.58}$$

即,

$$\chi_{zz} = a_0^2/\gamma q^2 d^2 \tag{9.59}$$

或者

$$B^{\text{eff}}(q) = B/(1 + Ba_0^2/\gamma q^2 d^2). \tag{9.60}$$

(9.60) 式让我们理解了在早期弹性常数的测量中数据非常分散. 低频实验值与位错环的大小和密度有关, 与局域弹性常数的关系不大:"污染" 样品极限为 $(q^2d^2 \ll 1)$

$$B^{\text{eff}}(q) = \frac{1}{2}\frac{\gamma}{a_0^2}q^2d^2 \tag{9.61}$$

由 (9.61) 式, 我们看到以下两点

1. 如果 $L^2 \gg d^2, B_{\min}$, 的下限可能是小于 B 的数量级.

2. 如果存在一种方式 $q^2d^2 \ll 1$ 以及 $q^2L^2 \gg 1$, 在这个方式中, 系统表现得像向列相: 确实, 能量 $\frac{1}{2}B^{\text{eff}}(\nabla_z u)^2$ 可以写成

$$\frac{1}{2}\frac{\gamma}{a_0^2}d^2q^2q_z^2|u^2(q)| = \frac{1}{2}\frac{\gamma}{a_0^2}d^2q_z^2|\delta n_q|^2 \tag{9.62}$$

[499]

(记得 $\delta \boldsymbol{n} = -\nabla_\perp \boldsymbol{u}$) (9.62) 是向列型的能量, 并有

$$K_3^{\text{eff}} = \frac{1}{2}\frac{d^2}{a_0^2}\gamma \tag{9.63}$$

这是理解位错释放图像的另一种方式, 它描述了向列相–近晶 A 相的相变 [39].

更一般地, χ_{zz} 也可能来自灰尘密度和杂质 [40]. 它们也可能通过 (9.44) 和 (9.52) 式产生可观的渗透应力: 已经估计出其值高达一个大气压.

9.2.1.7 屈服应力

在无限大的媒质中, 考虑一个半径为 R 位错环的能量. 只要 R 大于分子尺度, 它就有核心能 $2\pi R\gamma$, 其中 γ 由 (9.32) 式给出. 当这个环受到一个外应力 ϕ_z, 它就得到 "通量" 能

$$-a_0 \int \phi_z \mathrm{d}s = -\pi R^2 a_0 \phi_z \tag{9.64}$$

因此总能量为 [40]†

$$w = 2\pi R\gamma - \pi R^2 a_0 \phi_z \tag{9.65}$$

对应于一个由额外层形成的环, (9.64) 式是适用的. (9.65) 式表明一个压缩应力 ($\phi_z < 0$) 将有助于位错环的半径收缩到零. 另一方面, 膨胀应力产生能量: $w(R)$ 只有极大, 没有极小. 超过 $R_\mathrm{c} = \gamma/a_0\phi_z$, w 就是 R 的下降函数, 就成核一个新层.

是否这样一个过程能被观察到或者不取决于成核速率. 这个问题类似于超流氦中的涡旋成核 [42, 43]. (每单位体积的) 成核频率为

$$\nu \simeq \nu_0 \exp\left(-\frac{w_\mathrm{c}}{k_\mathrm{B}T}\right) \tag{9.66}$$

其中 w_c 是当 $R = R_\mathrm{c}$ 时所得到的势垒

$$w_\mathrm{c} = (\pi\gamma^2/a_0\phi_z) \tag{9.67}$$

[500] 如果 $\nu \simeq \nu_1 (\nu_1 \simeq 1\mathrm{s}^{-1}\mathrm{cm}^{-3})$, 能观察到成核, 这就定义了一个临界应力

† 在参考文献 40 中, 应有的注意力都集中到实际的边界条件上去了: ϕ_z 被 $(\phi_z - (Ba_0/2D))$ 所取代, 其中 D 是样品厚度. 这对应一个事实, 为了获得形成一个新层的能量, 我们必须有超过半个层厚的总位移. 然而, 在无限大 D 的限制下, 这一项并不重要.

$$\phi_z^{\mathrm{c}} = \frac{\pi\gamma^2}{a_0 k_{\mathrm{B}} T \ln(\nu_0/\nu_1)} \tag{9.68}$$

利用 $\gamma \simeq \frac{1}{2}(K_1 B)^{1/2} a_0^2/\xi$, 我们得到了临界应变

$$(\nabla_z u)^{\mathrm{c}} \simeq \frac{\pi}{4}\left(\frac{B a_0^3}{k_{\mathrm{B}} T}\right)\left(\frac{\lambda}{\xi}\right)^2 \frac{1}{\ln\left(\dfrac{\nu_0}{\nu_1}\right)} \tag{9.69}$$

ν_0 是每单位体积 "短尺度" 涨落频率, 可以估计它的值为声速除以分子尺寸, 再除以分子体积 [40]

$$\nu_0 \simeq (10^5 \mathrm{cm\ s^{-1}})/(2\times 10^{-7}\ \mathrm{cm})/(3\times 10^{-22}\ \mathrm{cm^3}) \simeq 10^{33}\mathrm{s^{-1}cm^{-3}}$$

以及

$$B \sim \frac{k_{\mathrm{B}} T}{a_0^3}, \quad \lambda \sim \xi$$

我们发现 $\nabla_z^{\mathrm{c}} u \sim$ 几个 10^{-2}. 在同样的条件下, 临界半径是 100 倍分子长度的量级, 这证明了连续体理论的正确性. 这样一个应变在技术上很容易实现, 但是正如在超流体中, 由于预先存在的钉扎位错, 非均匀成核或许常常预先阻止均匀成核. 如果我们回到图 9.24 的情形, 在均匀的外应力作用下, 能量为

$$w = \gamma R(2\theta - 2\sin\theta) - a\phi_z R^2\left(\theta - \frac{1}{2}\sin 2\theta\right) \tag{9.70}$$

当 $\phi_z > 2Ba_0/L$ 或者

$$(\nabla_z u)^{\mathrm{c}} = \frac{2a_0}{L} \tag{9.71}$$

向错线不稳定.

作为一个粗略的经验法则, 如果我们接受 L 是最大灰尘粒子大小的量级 (如果不考虑特别情况时为 $\sim \mu\mathrm{m}$), 那么很清楚, 实验屈服应力总是比对应于均匀成核的应力要小得多.†

9.2.2 柱状相中的应变场

9.2.2.1 构想

将近晶相中所发展起来的讨论进行推广是直接的. 既然用二维序来表征柱状相, 那么 Burgers 矢量就是有二个分量的矢量, 并且 (9.15) 式用下式来取代

† 我们或许能用特征时间来处理. 在 (9.69) 式取 $\nu_1 \simeq 10^4$ 将会以非关键性的方式增加 $(\nabla_z u)^{\mathrm{c}}$, 但是能预先阻止 (9.71) 式中所描述的机制.

[501]

$$\boldsymbol{b} = n\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2 \tag{9.72}$$

其中 n 和 m 是整数, $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 是二维晶格的基矢. (9.16) 式的推广为

$$\oint_{\mathrm{c}} \mathrm{d}\boldsymbol{u} = -\sum_J \boldsymbol{b}^J \tag{9.73}$$

其中对上标 J 的求和遍及回路 c 所包围的 Burgers 矢量为 $\boldsymbol{b}_J$ 的所有位错. 现在位错流规定了线的方向, 如同 (9.17) 式, 同时也规定了 Burgers 矢量的方向 (即, 二阶张量)

$$\int_{\mathrm{S}} \mathrm{d}\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{J}_\alpha = -\sum_J b_\alpha^J \tag{9.74}$$

积分取在任意表面, 边界为回路 c. (J 和 c 的各自取向遵从通常的右手意义关系) 这些等式与在晶体中有效的等式完全相同 [44], 唯一的特别之处在于与 Burgers 矢量有关的 (希腊文) 指数只遍及 x, y 分量.

(9.73) 和 (9.74) 式可以合并得到 (在位错线以外 $\boldsymbol{m}_\alpha = \nabla \boldsymbol{u}_\alpha$).

$$\oint_{\mathrm{c}} \mathrm{d}\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{m}_\alpha = \int_{\mathrm{S}} \mathrm{d}\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{J}_\alpha$$

或者

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{m}_\alpha = \boldsymbol{J}_\alpha \tag{9.75}$$

总结起来, 柱状相中的位错由两个方向 (位错线和晶格偏离) 和一个振幅 (Burgers 矢量的大小) 所决定.

我们在图 9.25(a)—(c) 画出了三种情形,

在 (a) 中

$$\oint \mathrm{d}u_x = 0, \quad \oint \mathrm{d}u_y = -a$$
$$\boldsymbol{J}_x = 0, \quad \boldsymbol{J}_y = -a\delta_x\delta_y\widehat{\boldsymbol{z}}$$

在 (b)

$$\oint \mathrm{d}u_x = 0, \quad \oint \mathrm{d}u_y = a$$
$$\boldsymbol{J}_x = 0, \quad \boldsymbol{J}_y = a\delta_y\delta_z\widehat{\boldsymbol{x}}$$

在 (c) 中

$$\oint \mathrm{d}u_x = -a, \quad \oint \mathrm{d}u_y = 0$$

$$\boldsymbol{J}_x = -a\delta_y\delta_z\widehat{\boldsymbol{x}}, \quad \boldsymbol{J}_y = 0$$

情形 (a) 和 (b) 对应纵向和横向刃位错, 情形 (c) 对应螺位错. 注意, 螺位错并不包含柱不连续性. Bouligand[45] 以及 Kleman 和 Oswald[46] 已经讨论了这样的位错. [502]

注意, 磁类比对每一个分量 α 都成立. 特别是, 一个受到外应力的位错会受到一个 Peach-Koehler 力

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\phi}_x \times \boldsymbol{J}_x + \boldsymbol{\phi}_y \times \boldsymbol{J}_y \tag{9.76}$$

的作用, 其中 ϕ_α 由下式给出

$$\phi_{i\alpha} = \sigma_{i\alpha}^{\text{ext}} \tag{9.77}$$ [503]

这里 i 遍及 x, y 和 z.

钉扎位错、杂质等的效应可以像在近晶相中以更好的方式讨论.

9.2.2.2 孤立的刃位错

孤立的刃位错可以用在近晶相中所使用的相同步骤计算出来. 使用第 7 章中的记号, 我们发现 [46] 下列情形.

图 9.25 的情形 a

$$\left.\begin{aligned} u_x &= \frac{a}{\pi}\left(\frac{\overline{B}+C}{4C}\ln(x^2+y^2) + \frac{\overline{B}-C}{4C}\frac{y^2}{x^2+y^2}\right) \\ u_y &= \frac{a}{2\pi}\left(\tan^{-1}(y/x) - \frac{\overline{B}-C}{2C}\frac{xy}{x^2+y^2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{9.78}$$

其中线张力为

$$\gamma = \frac{C(\overline{B}-C)}{4\pi(\overline{B}+C)}a^2\left(\ln\left(\frac{R}{r_c}\right) - 1\right) + \gamma_c \tag{9.79}$$

这里 R 对应于在垂直于柱的方向上系统的大小, r_c 对应于小尺度截止, γ_c 是核心能. 这个结果和我们在二维晶体中所得到的结果一样; 特别是, 线能量随着系统的大小而对数发散. 既然孤立的位错损耗能量, 所以这样的位错不应该常见到.

图 9.25 的情形 b 很明显这种情形在形式上与近晶相相同, 我们可以直接变换结果.

$$u_x = 0, \quad u_y \neq 0$$

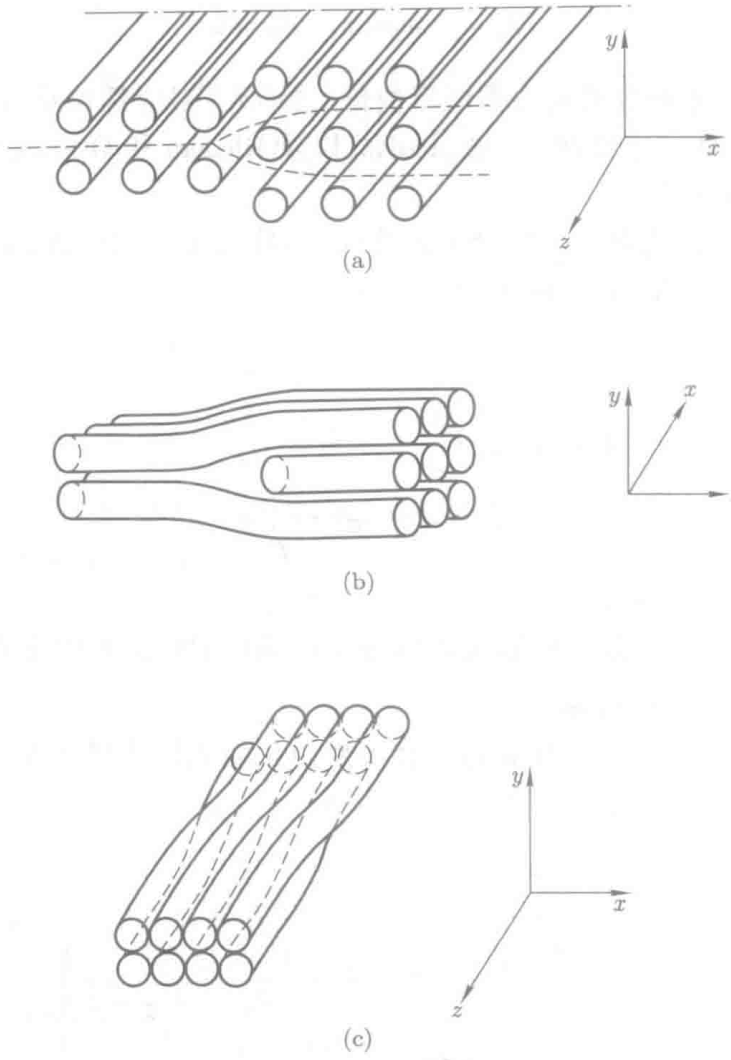


图 9.25 柱状相中的典型位错 (为了简单起见选了方型晶格): (a) 纵向刃位错; (b) 横向刃位错; (c) 螺位错 (注意, 没有柱不连续性).

并且, 利用 $\boldsymbol{m} = \nabla \boldsymbol{u}_y$, 有

$$m_z = \frac{\pm a}{4(\pi\lambda_3|y|)^{1/2}} \exp(-z^2/4\lambda_3|y|) \tag{9.80}$$

+ 号 (或者 − 号) 对应正 (或者负) y.

$$m_y = \frac{-za}{8(\pi\lambda_3)^{1/2}|y|^{3/2}} \exp(-z^2/4\lambda_3|y|) \tag{9.81}$$

利用 $\lambda_3^2 = K_3/(\overline{B} + C)$, 有

$$\gamma = \frac{(K_3(\overline{B} + C)a_0^2)^{1/2}}{2\xi} + \gamma_c \tag{9.82}$$

9.2.2.3 孤立的螺位错

[504]

图 9.25 的情形 (c) 中 $\boldsymbol{J}_x$ 的定义和情形 (b) 中 $\boldsymbol{J}_y$ 的定义相同, 这意味着螺位错的 $u_x(y,z)$ 解在形式上和横向刃位错一样 (用 C 取代 $\overline{B}+C$). 因此 (9.80) 式现在表示柱在 z 方向的倾斜, 而 (9.81) 式表示二维晶格的局部旋转. 与近晶相的情形正相反, 螺位错表现出远场畸变.

9.2.2.4 柱状相中的点缺陷

在近晶相中我们看到一层近晶层可能在一些位置上开始或终止: 既然一个平面的边界是一条线, 那么这些位置就证明是位错线. 这个概念的自然广延就是柱的末端: 既然管是线, 那么这些末端显然就是点.

然而, 横向刃位错线不是别的, 而是这些末端的线性排列 (例如见图 9.25(b)). 这告诉我们, 柱的端点必须总是 Burgers 回路的一部分. 一个特殊例子就是如图 9.26 所示, 其中连接两个柱的末端的 "锁定缺陷" 可能被认为是螺位错 "偶极子". 在某些柱状相中, 这样的缺陷可能有很高的密度, 并且深刻影响像弯曲模量 [47] 这样的弹性性质, 甚至是引起表观切变模量的原因 (Durand, 私人通讯).

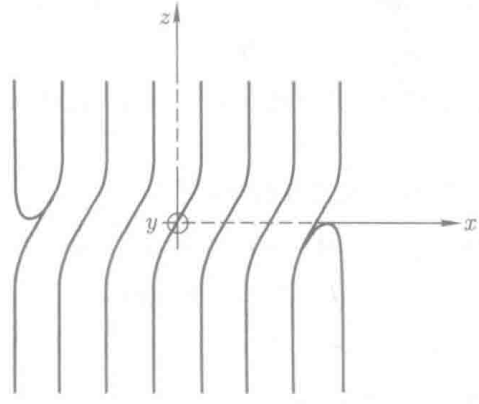


图 9.26 连接两个柱端点的 "锁定缺陷". 所有的形变都包含在图平面内, 在这个平面之上和之下, 柱样品立即变成完美.

参考文献

1. Friedel, G. *Ann. Phys., Paris* **2**, 273 (1922).
2. Bouligand, Y. *J. Phys.* (*Paris*) **33**, 525 (1972).
3. Grandjean, F. *Bull. Soc. Fr. Miner.* **39**, 164 (1916).
4. Williams, C. E. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Colloq.* **36** (Suppl. C1), 315 (1975).

[505] 5. Rosenblatt, C., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 1105 (1977).

6. Oswald, P. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **43**, L411 (1982).

7. de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci., Paris* **275B**, 549 (1972).

8. Bidaux, R., Boccara, N., Sarma, G., De Sèze, L., de Gennes, P. G., and Parodi, O. *J. Phys.* (*Paris*) **34**, 19 (1973).

9. Lavrentovich, O. D. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 1666 (1986) [*Sov. Phys. JETP* **64**, 5 (1986)].

10. Chandrasekhar, S., Sadashiva, D. K., and Suresh, K. A. *Pramaña* (*India*) **9**, 471 (1977).

11. Oswald, P. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) **42**, 1461 (1981); Oswald, P. Thèse $3^{\text{ème}}$ Cycle, Orsay (1981).

12. Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) **41**, 737 (1980).

13. Meyer, R. B., Stebler, B., and Lagerwall, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1393 (1978).

14. Nallet, F. and Prost, J. *Europhys. Lett.* **4**, 307 (1987).

15. Williams, C. E. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **35**, L49 (1974).

16. Williams, C. E. *Phil. Mag.* **32**, 313 (1975).

17. Kleman, M., Williams, C. E., Castello, M. J., and Gulik-Krzywicki, T. *Phil. Mag.* **35**, 33 (1977).

18. Allain, M. *J. Phys.* (*Paris*) **46**, 225 (1985).

19. Bartolino, R. and Durand, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **40**, 117 (1977).

20. Kleman, M. *Points, lignes, parois*, Vol. II. Editions de Physique, Orsay (1977).

21. Brunet, M. and Williams, C. *Ann. Phys., Paris* **3**, 237 (1978).

22. Yamashita, M. *Ferroelectrics* **58**, 149 (1984).

23. Lejček, L. *Czech. J. Phys.* **B35**, 655 (1985).

24. Lejček, L., Glogarova, M., and Pavel, J. *Phys. Stat. Solidi* **a82**, 47 (1984).

25. Dierker, S. B., Pindak, R., and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1819 (1986); Selinger, J. V. and Nelson, D. R. *Phys. Rev.* **A39**, 3135 (1989).

26. Nelson, D. R. and Halperin, B. I. *Phys. Rev.* **B19**, 2456 (1979).

27. Nelson, D. R. and Halperin, B. I. *Phys. Rev.* **B21**, 5312 (1980).

28. Halperin, B. I. In *Symmetries and broken symmetries. Proceedings of the Colloque Pierre Curie, Paris, France* (ed. N. Boccara), p. 183–9, IDSET, Paris (1981).

29. Rieker, T. P., Clark, N. A., Smith, G. S., Parmar, D. S., Sirota, E. B., and Safinya, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987).

30. Pershan, P. S. *J. appl. Phys.* **45**, 1590 (1974); seee also Lejček, L. and Oswald, P. *J. Phys. II* (*France*) **1**, 931 (1991).

31. Allain, M. *Europhys. Lett.* **2**, 597 (1986).

32. Van Winkle, D. H. and Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1407 (1982).

33. Prost, J. In *Symmetries and broken symmetries* (ed. N. Boccara), p. 159. IDSET, Paris (1981).

34. Friedel, J. and Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) **30** (Suppl. C4), 43 (1969).

35. de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci., Paris* **275B**, 939 (1972).

36. Kleman, M. *J. Phys.* (*Paris*) **35**, 595 (1974).

37. Dubois Violette, E., Guazelli, E., and Prost, J. *Phil. Mag.* **A48**, 727 (1983).

38. Peach, M. and Koehler, J. S. *Phys. Rev.* **80**, 436 (1950).

39. Nelson, D. R. and Toner, J. *Phys. Rev.* **B24**, 363 (1981).

40. Pershan, P. S. and Prost, J. *J. appl. Phys.* **46**, 2343 (1975).

41. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Electrodynamics of continuous media.* Pergamon, London (1960). [506]

42. Langer, J. S. and Fisher, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **19**, 560 (1967).

43. Vinen, W. F. In *Proceedings of the Enrico Fermi International School of Physics*, Course XXI (ed. G. Careri), p. 336. Academic, New York (1963).

44. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Theory of elasticity.* Pergamon, London (1959).

45. Bouligand, Y. *J. Phys.* (*Paris*) **41**, 1297 (1980).

46. Kleman, M. and Oswald, P. *J. Phys.* (*Paris*) **43**, 655 (1982).

47. Prost, J. *Liquid Cryst.* **8**, 123 (1990).

第十章

[507] # 近晶相中的相变

在过去二十年内人们投入了相当大的努力来理解液晶中的相变物理, 主要原因或许是统计力学似乎准备提供一个从液体到晶体相继相变的综合观点. 这个目标几乎达到了, 但是还没有完全达到.

从应用的观点来看, 重要的是理解影响显示和传感元件宏观参数的温度行为. 当接近向列相–近晶 A 相的相变 ($N-S_A$) 时, 在向列相中准近晶特性的出现可能引起某些重要参数的剧烈变化 (弹性系数、传输性质、胆甾相螺距等). 例如, Rondelez 已经证明 [1], 在向列相中平行电导率和垂直电导率之比通常大于 1, 但是在邻近近晶相的相变时, 这个比值可能变得显著地小于 1 (因为电荷载流子并不容易穿过近晶层). 某些显示器件所基于的电流体动力学效应主要取决于 $(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp})-1$. 当 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}>1$ 时, 那些不可能有效使用的具有正的介电各向异性的材料就变得很有意义了.

由于手性近晶 C* 相在新一代显示器件上的应用, 理解其相变就具有直接的重要性.

发展包括近晶相和柱状相相变的所有方面需要撰写另外一本书. 很明显, 在这里是做不到的. 因此我们避免计算的细节, 并且由于 $N-S_A$ 相变具有普遍的重要性, 所以我们将更多的注意力集中在这个相变而不是别的相变上. 另外, 由于缺少柱状相相变的详细的实验研究, 所以我们略去了关于这方面的任何描述.

10.1 近晶 A 相 $\rightleftharpoons$ 向列相的相变

10.1.1 平均场理论

不管早期的争论如何, 现在已经很好地证明除了在特殊情况下, N –

S_A 相变是连续相变 † [2][3], 这是 McMillan 利用一个特殊模型首先提出来的 [4].

近晶 A 相由密度调制所表征, 在垂直近晶层的 z 方向上有 [508]

$$\rho(r) = \rho(z) = \rho_0 + \rho_1 \cos(q_s z - \Phi) + \cdots \tag{10.1}$$

这里 ρ_1 是密度调制的一次谐波, Φ 是任意相位. 在向列相 $\rho_1 = 0$. 因此 S_A 序参数的一个自然选择就是 ρ_1. 后面, 在本节以及第 10.4 节我们将讨论高阶谐函数的作用.

在 $N - S_A$ 相变邻近处, (每单位体积的) 自由能可以展开为 ρ_1 的幂级数

$$f_s = \frac{1}{2} r \rho_1^2 + \frac{1}{4} u_0 \rho_1^4 + \cdots \tag{10.2}$$

既然 $\pm\rho_1$ 只在参考轴原点的选择上有所不同 (通过 Φ 的选择), 那么上式中只有 ρ_1 的偶次方. 在某个温度 T_0 时, 系数 $r \simeq \alpha(T - T_0)$ 为零. 超过这个温度, 它就是正值. 系数 u_0 总是正值. 仅凭这些要素, 我们就有一个二级相变 $T_{AN} = T_0$, 然而还有许多复杂性.

最简单的情形来自于 ρ_1 和第 2 章中定义的向列相序参数 S 之间的耦合. 如果用 S 来测量向列相中分子的排列程度增加了, 那么一般说来近晶层中分子之间的吸引力也将增加. 因为这种耦合, S 的最优值并不与在没有近晶序 (例如, 由 Maier-Saupe 理论所给出的) 的情形下所得到的 $S_0(T)$ 相一致. 我们将令

$$\delta S = S - S_0(T) \tag{10.3}$$

最低阶的耦合项必须有如下的形式

$$f_1 = -C \rho_1^2 \delta S \tag{10.4}$$

(再次注意, 没有 ρ_1 的奇次幂) C 是一个常数, 一般说来是正数. 最后我们必须在 f 中包括向列相的自由能 f_N

$$f_N = f_N(S_0) + \frac{1}{2\chi} \delta S^2 \tag{10.5}$$

当 $\delta S = 0$ 时, f_N 有极小值. 上式中 $\chi(T)$ 是响应函数, 接近向列相–各向同性相的相变点 T_{NI} 时, 它很大 (尽管是有限值), 但是当 $T < T_{NI}$ 时, 它又很

† 当然, 我们从来没有排除过一些不连续性, 它们如此之小以致在实验上无法检测 (见第 1.1.7 节).

小 (既然 S_0 近乎饱和而且不可能有很大的涨落). 于是, 加上 f_s, f_1, f_N, 所得到的总自由能 f 必然关于 δS 有极小值, 给出

$$\delta S = \chi C \rho_1^2 \tag{10.6}$$

$$f = f(S_0) + \frac{\Gamma_0}{2}\rho_1^2 + \frac{u}{4}\rho_1^4 \tag{10.7}$$

$$u = u_0 - 2C^2\chi \tag{10.8}$$

[509] 相变的序主要取决于 u 的符号.

1. 如果 $T_0 \sim T_{NI}$ 那么 $\chi(T_0)$ 很大, 并且 u 是负值. 于是必须将 ρ_1^6 的项加到 (10.2) 式以保证稳定性, 并且所得到的 $f(\rho_1)$ 图表明当 $T = T_0$ 时, f 的极小值已经位于非零 ρ_1. 在更高的温度 $T_{AN} > T_0$ 发生相变并且它是一级的.

2. 如果 T_0 显著地比 T_{NI}小, 那么响应函数 $\chi(T_0)$ 就小, 而且 $u \sim u_0 > 0$. 于是看一下 $f(\rho_1)$ 图, 我们很容易看到相变是二级的, 而且 (在这个平均场描述中) 相变点是 T_0.

3. $u = 0$ 的点是后面将讨论的三临界点. 因此从二级到一级的变化是由于序参数 ρ_1 和外变量 (S) 之间的耦合所引起, 这完全对应了磁学中所谓的 "Rodbell-Bean" 效应 [5]. 在磁学情形中序参数是磁化强度 M, 外变量是密度 (或者晶格参数 a), 耦合归结为交换相互作用与 a 的相关性, 如果磁晶强烈地压缩 (大的 χ), 那么相变就变成一级的了. 事实上有许多这样的耦合. 确实, 所有的标量自由度 † 都会产生同样类型的效应.

我们现在将看到还有许多其他复杂的原因.

10.1.2 与超导体的类比

我们在第 1 章和第 8 章看到了层涨落在近晶相中起着重要作用. 层位移 $u(\boldsymbol{r})$ 很自然地来自 ‡

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = -q_s u(\boldsymbol{r}) \tag{10.9}$$

很清楚, 在接近相变时, 调制密度 ρ_1 会产生涨落 (变成 $\rho_1(\boldsymbol{r})$). 包括这两个特征的一个巧妙方法就是引入复序参数

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \rho_1(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Phi(r)} \tag{10.10}$$

† 层调制 ρ_2 的二次谐波起着相同的作用, 将在第 10.4 节所示 [6].

‡ 层位移 $u(\boldsymbol{r})$ 不与 u 的四次项的系数相混淆.

既然我们考虑到序参数处处变化, 所以我们必须加上表示近晶相均匀倾向的梯度项. 现在自由能为

$$F_{\mathrm{s}}=\frac{1}{2}\int_{v}\mathrm{d}^{3}x\left\{r|\psi|^{2}+\frac{u}{2}|\psi|^{4}+C_{\parallel}\left|\frac{\partial\psi}{\partial z}\right|^{2}+C_{\perp}\left(\left|\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|^{2}+\left|\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|^{2}\right)\right\} \quad (10.11)$$

因为向列相的各向异性, 此处 $C_{\parallel}\neq C_{\perp}$. 如果我们能够到此为止, 那么在 ψ 是一个复序参数的基础上, $\mathrm{N}-\mathrm{S_A}$ 就是一个类似于超流氦的凝聚问题, (利用简单的标度改变可以除去各向异性). † [510]

在写 (10.11) 式时, 我们做了一个含蓄的假设, 即指向矢固定在 z 方向. 实际上, $\boldsymbol{n}$ 有涨落. 梯度项不得不分别取在平行和垂直 $\boldsymbol{n}$ 的方向上. 在所需要的展开阶上, 只修正了 $C_{\perp}$ 项. 它变成 (利用记号 $\nabla_{\perp}=(\partial/\partial x,\partial/\partial y)$)

$$C_{\perp}|(\nabla_{\perp}-\mathrm{i}q_{\mathrm{s}}\delta\boldsymbol{n}_{\perp})\psi|^{2} \quad (10.12)$$

其中 $\delta\boldsymbol{n}_{\perp}=\boldsymbol{n}-\widehat{\boldsymbol{z}}$. (注意, 既然 $n^{2}=1$, 在最低阶, $\delta\boldsymbol{n}$ 位于 x,y 平面内.)

利用下列方式很容易理解这一点. 层的旋转 δn_{x} 暗示一个位移 $u=-\delta n_{x}x$, 因此近晶相的序参数为

$$\psi=\psi_{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{+\mathrm{i}q_{\mathrm{s}}\delta n_{x}x} \quad (10.13)$$

其中 ψ_{i} 是 "本征" 序参数 (即, 定义在其局域参考系中). 因此 (10.12) 式不是别的正是

$$C_{\perp}|\nabla_{\perp}\psi_{\mathrm{i}}|^{2} \quad (10.14)$$

而且, 正如所希望的那样, 表示了垂直于指向矢的本征近晶涨落.

当然, 总的自由能包含了 Frank-Oseen 弹性贡献. 最后, $\mathrm{N}-\mathrm{S_A}$ 相变由如下函数描述

$$\begin{aligned}F_{\mathrm{NA}}=\frac{1}{2}\int\mathrm{d}^{3}x\Big\{&r|\psi|^{2}+\frac{u}{2}|\psi|^{4}+C_{\parallel}\left|\frac{\partial\psi}{\partial z}\right|^{2}+C_{\perp}|\nabla_{\perp}-\mathrm{i}q_{\mathrm{s}}\delta\boldsymbol{n}_{\perp})\psi|^{2}\\&+K_{1}\mathrm{div}^{2}\delta\boldsymbol{n}_{\perp}+K_{2}(\widehat{\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{curl}\,\delta\boldsymbol{n}_{\perp})^{2}+K_{3}\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta\boldsymbol{n}_{\perp}\right)^{2}\Big\}\end{aligned} \quad (10.15)$$

或者, 做一个简单的各向异性的标度变化

$$\begin{aligned}F_{\mathrm{NA}}=\frac{1}{2}\int\mathrm{d}^{3}x\Big\{&r|\psi|^{2}+\frac{u}{2}|\psi|^{4}+C|(\nabla-\mathrm{i}q_{\mathrm{s}}\delta\boldsymbol{n}_{\perp})\psi|^{2}\\&+\widetilde{\boldsymbol{K}}_{1}\mathrm{div}^{2}\delta\boldsymbol{n}_{\perp}+\widetilde{K}_{2}(\widehat{\boldsymbol{z}}\cdot\mathrm{curl}\,\delta\boldsymbol{n}_{\perp})^{2}+\widetilde{K}_{3}\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta\boldsymbol{n}_{\perp}\right)^{2}\Big\}\end{aligned} \quad (10.16)$$

† 在氦中, 我们有的是 Bose 凝聚 [9]. 氦原子的宏观数正在占据一个由波函数 $\psi(r)$ 所描述的量子态. 这就是序参量而且它是复数. F 与 ϕ 无关被称为规范不变性.

[511] 这个表达式非常类似于描述正常态–超导态转变的 Landau-Ginzburg 函数 [7, 8, 10, 11]

$$F_{\mathrm{SC}}=\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x\left\{r|\psi|^2+\frac{u}{2}|\psi|^4+\frac{1}{m}\left|\left(\hbar\nabla-\mathrm{i}\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi\right|^2+\frac{1}{8\pi\mu}(\mathrm{curl}\,\boldsymbol{A})^2\right\} \tag{10.17}$$

此处 ψ 是超导 "能隙" 序参数 [10], $\boldsymbol{A}$ 是磁矢量势, m,q 是粒子的质量和电荷, c 是液体的速度, $\hbar$ 是 Planck 常数, μ 是磁导率.

下面是明确的对应关系

近晶相	超导体
ψ 近晶相	$\to\psi$ 超导体
$\delta\boldsymbol{n}_\perp$	$\to\boldsymbol{A}$ 磁矢量势
弹性常数 C	$\to m^{-1}$ 此处 $m=$ 超导对的质量
q_{s}	$\to q/c$ 超导对的电荷 (除以光速)
K_1 Frank 常数	$\to 1/\mu$磁导率的倒数
梯度能	→动能
Frank-Oseen 弹性能	→磁能

我们从这个类比学到了什么 [8]?

正像超导体从其体内排斥磁场那样 (Meisner 效应 [12]), 近晶相排斥弯曲和扭曲, 结果从向列相趋近近晶相时, 弯曲和扭曲系数应该发散, 这将在下一节中讨论.

在超导体中有两个重要的长度:

1. 序参数相干长度 $\xi=(|r|m)^{-1/2}$;
2. London 渗透长度 $\lambda=(4\pi\mu|r|/um)^{-1/2}$.

ξ 描述 ψ 能够变化的尺度, 而 λ 设置了磁场渗透深度.

在近晶相, 也有两种这样的长度:

1. 两个序参数相干长度 (图 10.1) $\xi_{\parallel,\perp}=(C_{\parallel,\perp}/|r|)^{1/2}$;
2. 四个渗透长度 (图 10.2) $\lambda_{\parallel,\perp}^{2,3}=(K_{2,3}u/C_{\parallel,\perp}|r|)^{1/2}$.

进一步, 我们需要加上 $\lambda_1=(K_1U/C_\parallel|r|)^{1/2}=(K_1/B)^{1/2}$, 在第 8 章和第 9 章我们已经广泛地讨论了它的重要性 (即, 它衡量了弯曲能量与压缩能量的权重).

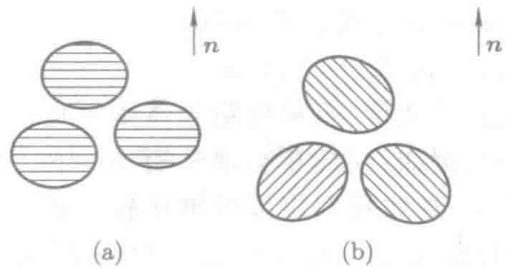


图 10.1 在近晶相-向列相相变温度之上的群聚体: (a) 近晶 A 相-向列相; (b) 近晶 C 相-向列相.

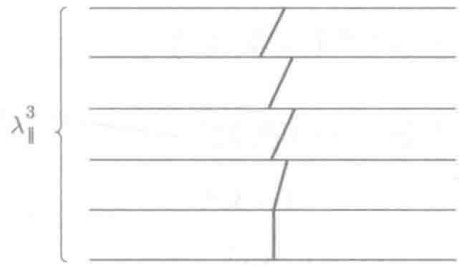


图 10.2 在近晶层中分子倾斜的有限渗透长度 (这里为 $\lambda_{\parallel}^{3}$).

有太多的可能情况来对它们详细分类, 类比有助于我们提出两种基本上有区别的行为.

• 类型一 ($\lambda\sqrt{2} < \xi$). 低于临界场强 H_c 时, 我们观察到完全的 Meisner 效应. 当 $H > H_c$ 时, 系统变成正常, H_c 是这样的值, 使得磁场能和对凝聚能平衡. [512]

• 类型二 ($\lambda\sqrt{2} > \xi$). 当磁场 $H_{c1} < H_c$时, 产生量子流量 $\Phi_0 = \hbar/q$ 的涡旋进入系统. 流量量子化的结果是从以下的事实而得, 如果我们环绕涡旋线作一个闭合回路, 那么超导序参数相位的增加正好是 2π. 在磁场 $H_{c2} > H_c$ 时, 系统变成正常. ($H_{c1}H_{c2} \sim H_c^2$, 其中 H_c 仍然定义成这样的场强, 使得磁场能与凝聚能平衡)

因此我们预料当近晶相受到一个弯曲或扭曲应力时, 会出现两种基本上不同的响应. 无论受到哪一种应力, 系统都会抵抗, 直到临界应力产生一个趋向向列相的相变 (类型一), 或者在较低的阈值下, 位错可能出现并且允许有畸变发生 (类型二). 确实, 涡旋线的直接类比就是位错 (参见, 在一个环绕位错线的闭合回路相位 $-q_s u$ 增加 2π). 位错排列的观察表明近晶相一般说来是类型二 [13], 但是也已经报道了类型一的行为 [14].

类比的另一个有趣的特点是近晶相提供了一个系统, 在零温度时具有短的相干长度 $\xi_0 = (m\alpha T_0)^{-1/2}$ (如果 $r = \alpha(T - T_0)$), 结果我们预料在 $\mathrm{N-S_A}$ 相变时看见临界涨落, 而常规超导体则不可能做到这样. 在这后一种情形中, ξ_0 很大 (例如, 在简单金属中有 5000Å), 并且能完美地用平均场理论来描述相变. 既然我们应该能够比较临界行为, 那么最近发现的可用与近晶相相比的 ξ_0 (10-20Å) 来表征的高 T_c 超导体 [15] 对这种类比给出了一个新的范围. 然而, 有重要的差别, 这涉及: [513]

- 规范不变性;
- 缺少近晶长程序 (记得第 1 章和第 8 章)

(10.17) 式在下列变换中是不变的

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}' &= \boldsymbol{A} - \nabla \boldsymbol{L} \\ \psi' &= \psi \exp\left(-\frac{\mathrm{i}q}{\hbar c} L\right) \end{aligned}\right\} \tag{10.18}$$

结果任何规范选择在物理上都是可接受的. 我们常常使用的是 Coulomb 规范 $\operatorname{div} \boldsymbol{A} = 0$.

在近晶相的问题中, 我们能够考虑同样类型的变换, 即 (我们使用记号 $\boldsymbol{A}$ 来强调变换矢量一般有三个分量),

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}' &= \boldsymbol{A} - \nabla \boldsymbol{L} \\ \psi' &= \psi \exp(-\mathrm{i}q_\mathrm{s} L) \end{aligned}\right\} \tag{10.19}$$

然而, 情况更加复杂:

1. 只有一个规范有物理意义, 即, $A_z = 0$ 也就是 $\boldsymbol{A} = \delta \boldsymbol{n}_\perp$.

2. 和磁能相反, 因为有展曲项, 所以 Frank-Oseen 弹性能不是不变的. 这种差别有多大还不能完全理解.

问题: 证明在 Coulomb 规范中变换的近晶序参量表现出真正的长程序 [16, 17].
解: 按照 (10.13) 式

$$\begin{aligned} &\int \frac{\mathrm{d}^3 x}{2m} |(\nabla - \mathrm{i}\delta \boldsymbol{n}_\perp q_\mathrm{s})\psi|^2 \\ &= \int \frac{\mathrm{d}^3 x}{2m} |(\nabla - \mathrm{i}\boldsymbol{A} q_\mathrm{s})\psi'|^2 \\ &= \frac{1}{2m} \int \{|\nabla \psi'|^2 - \mathrm{i}q_\mathrm{s} \boldsymbol{A} \cdot (\psi' \nabla \psi'^* - \psi'^* \nabla \psi') + q_\mathrm{s}^2 \boldsymbol{A}^2 |\psi'|^2\} \mathrm{d}^3 x \end{aligned}$$

或者, 用 $\psi' = |\psi'|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi'}$, [514]

$$= \frac{1}{2m}\int\{|\nabla\psi'|^2 - 2q_\mathrm{s}|\psi'|^2\boldsymbol{A}\cdot\nabla\phi' + q_\mathrm{s}^2\boldsymbol{A}^2|\psi'|^2\}\mathrm{d}^3x$$

在近晶相中缺少长程序是因为相涨落的原因, 因此在下文中我们能考虑一个恒定的模量. 用分部积分法积分交叉项, 得到

$$\frac{1}{2m}\int|\psi'|^2\{(\nabla\phi')^2 + 2q_\mathrm{s}\phi'\mathrm{div}\,\boldsymbol{A} + q_\mathrm{s}^2\boldsymbol{A}^2\}\mathrm{d}^3x$$

在 Coulomb 规范中, $\mathrm{div}\,\boldsymbol{A} = 0$, 并且 ϕ' 和 $\boldsymbol{A}$ 的涨落是分离开的; 包含一阶导数的 $(\nabla\phi')^2$ 项保证 ϕ' 表现出真正的长程序 (记得第 1 章中晶体的情形).

注意, 在这个规范中, 展曲项为

$$\frac{K_1}{2}\int(\Delta L)^2\mathrm{d}^3x$$

其中条件 $\delta n_z \simeq 0$ 要求 (在 Fourier 空间)

$$A_z(q) - \mathrm{i}q_z L(q) = 0$$

因此, 我们能够写出展曲能为

$$\frac{1}{2}K_1\int\frac{q^4}{q_z^2}|A_z(q)|^2\frac{\mathrm{d}^3q}{(2\pi)^3}$$

在 Coulomb 规范中, 展曲项是一个矢量势的非解析函数. 这有两个重要结果.

1. 在微扰理论中, K_1 不可能被 ψ 涨落重正化到任意阶. †

2. 在重正化群的过程中, K_1 将简单地按照幂计算演变, 并且是一个重正化方程的本征方向, 这暗示了物理的 K_1 在 T_NA 并不发散.

10.1.3 临界现象

在近晶相中, 恰在相变点 T_AN 之上, 我们预料看见具有局部近晶组织的小畴 (图 10.1). de Vrie 已经识别出这些畴 [18], 将其称为群聚簇. 从 X 射线散射的观点来看, 在倒空间我们有两个强度的峰, 其中心位置靠近两个点 $q = \pm q_\mathrm{s}\boldsymbol{n}$, 峰的宽度给出了一些关于簇的尺寸 ξ 的信息. [515]

按照 (10.15) 式, X 射线的结构因子由下式给出 (在谐函数近似中)

$$\langle\psi(q)\psi^*(q)\rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{r + C_\parallel q_z^2 + C_\perp q_\perp^2} = \frac{\chi}{1 + q_z^2\xi_\parallel^2 + q_\perp^2\xi_\perp^2} \tag{10.20}$$

† 这并不禁止存在一个直接的 $|\psi|^2$ 和 K_1 的相关关系, 用重正化群的术语来说这得到不相干项, 但是有一个重要的温度相关性 $(\mathrm{d}K_1/\mathrm{d}T) \sim |T - T_\mathrm{NA}|^{-\alpha}$.

(10.20) 式帮助我们理解作为在分别平行和垂直向列相指向矢方向上近晶相序参数的相干长度 $\xi_{\parallel,\perp}$ 的定义. 换句话说, 簇是各向异性的: 实验上我们发现 $\xi_{\parallel} \sim 5\xi_{\perp}$ [18-21]. χ 是近晶相的磁化率

$$\chi = (k_{\mathrm{B}}T/r) \propto t^{-\gamma} \tag{10.21}$$

当 $\gamma = 1$ 并且

$$t = \frac{T - T_{\mathrm{NA}}}{T_{\mathrm{NA}}}$$

平均场关系预言, 当接近相变时 ξ 发散

$$\xi_{\parallel} \sim \xi_{\perp} \propto t^{-1/2} \tag{10.22}$$

如果氦类比适用的话, 我们预料 $\xi_{\parallel} \propto \xi_{\perp} \propto t^{-\nu}$, 其中 $\nu \simeq 0.67$, 并且 $\chi \propto t^{-\gamma}$, 其中 $\gamma \simeq 1.32$. 在下文中我们看到实验情形更加复杂.

在前一节末尾我们知道当从向列相这边趋近近晶相时, 预料 K_2 和 K_3 发散. Freiburg 小组首先发现 K_3 具有这种效应 [22]. 然而. 手头的系统是近晶 C 相, 而不是近晶 A 相, 这使得情形变得复杂. 理论上, 在参考文献 [8] 和 [16] 中已经描述了反常性的计算. 它预言弹性常数的增加 $(\delta K_2, \delta K_3)$ 与簇的尺寸 ξ 成正比. 下面定性地介绍这种计算.

例如考虑一个施加在群聚簇上的弯曲形变 (图 10.3). 施加在层上的应变具有 $\delta\theta$ 的量级, 这里 $\delta\theta$ 是簇两边光轴之间的夹角

$$\delta\theta \sim \frac{\partial\theta}{\partial z}\xi$$

层畸变引起的弹性能 (每立方厘米) 为

$$\frac{1}{2}\widetilde{B}(\delta\theta)^2$$

这里 $\widetilde{B}$ 已经在低于 T_{c} 时的 (7.5) 式中定义过了, 但是现在用于 T_{c} 之上的簇, 因此弯曲能量的修正为

[516]

$$\frac{1}{2}\widetilde{B}\xi^2\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{2}\delta K_3\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 \tag{10.23}$$

现在我们必须估计群聚簇的 $\widetilde{B}$, 即, 在 (10.10) 式定义的序参数 ψ 很小的温度范围内的 $\widetilde{B}$. $\widetilde{B}$随 ψ 趋向于零, 因此它一定是 ψ 的偶函数, 自然假定 $\widetilde{B} \sim |\psi|^2$.

事实上, 完全的计算表明, 对于现在这个问题, 我们必须设

$$\widetilde{B} = \text{常数}\ \langle\psi^*(0)\psi(R)\rangle_{R\sim\xi} \tag{10.24}$$

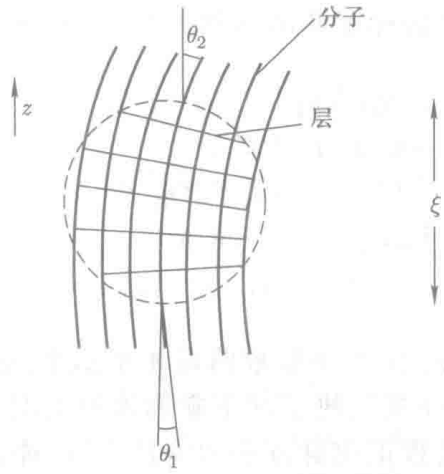


图 10.3 恰在 A ⇔ N 相变温度之上作用在群聚体的弯曲形变效应: 层不可能保持等间距.

为了得到好的近似结果, 相干函数 $\langle\psi\psi\rangle$ 有 Ornstein-Zernike 形式

$$\langle\psi^*(0)\psi(R)\rangle = \frac{\text{常数}}{R}\exp(-R/\xi)$$

于是

$$\widetilde{B} \sim \langle\psi^*(0)\psi(\xi)\rangle \sim 1/\xi$$

并且

$$\delta K_3 \simeq \widetilde{B}\xi^2 \simeq \xi \tag{10.25}$$

对于扭曲常数类似的讨论也适用

$$K_2 = K_{20} + \delta K_2$$

考虑到各向异性, 就给出

$$\delta K_3 \propto \xi_{\parallel}, \quad \delta K_2 \propto \xi_{\perp}^2/\xi_{\parallel} \tag{10.26}$$

注意, 正如已经所指出的, 我们预料展曲弹性常数没有发散.

10.1.4 各向异性标度 [517]

事实上, 实验发现存在各向异性标度律 (即, 当 $\nu_{\parallel} \neq \nu_{\perp}$ 时, 我们有 $\xi_{\parallel} \propto t^{-\nu_{\parallel}}; \xi_{\perp} \propto t^{-\nu_{\perp}}$).

我们考虑从下面的标度律所得到的结果 [23, 24]

$$f(t,K_1) \simeq k_{\mathrm{B}}T\xi_{\parallel}\xi_{\perp}^2 \tag{10.27a}$$

$$\begin{aligned}\langle\psi(\boldsymbol{q})\rangle &= G(q_{\parallel},q_{\perp},t,K_1)\\ &= t^{-(2-\eta_{\perp})\nu_{\perp}}G(t^{-\nu_{\parallel}}q_{\parallel},t^{-\nu_{\perp}}q_{\perp},t^{\tau\nu_{\perp}}K_1)\end{aligned} \tag{10.27b}$$

$$\begin{aligned}\langle\delta n_{\alpha}(\boldsymbol{q})\delta n_{\beta}(-\boldsymbol{q})\rangle &= G_{\alpha\beta}(q_{\parallel},q_{\perp},t,K_1)\\ &= t^{-(2-\eta_n)\nu_{\perp}}G_{\alpha\beta}(t^{-\nu_{\parallel}}q_{\parallel},t^{-\nu_{\perp}}q_{\perp},t^{\tau\nu_{\perp}}K_1)\end{aligned} \tag{10.27c}$$

其中 f 是自由能密度, G 是序参数两点相干函数, $G_{\alpha\beta}$ 是指向矢相干函数, 指数 $\eta_{\perp}$ 和 η_n 的存在反映了在重新标度波矢时分别测量 ψ 和 δn 振幅的需要, 既然 K_1 是重正化群方程的本征方向, 那么就要明确保留它.

我们马上从 (10.27b) 式得到并且保留 (10.21) 式的定义

$$\left.\begin{aligned}&\gamma = (2-\eta_{\perp})\nu_{\perp}\\ &\xi_{\parallel} = t^{-\nu_{\parallel}};\quad \xi_{\perp} = t^{-\nu_{\perp}}\end{aligned}\right\} \tag{10.28}$$

(10.27a) 式暗示比热 †的临界部分为

$$\delta C_p \propto t^{-\alpha} \text{ 并有 } 2-\alpha = 2\nu_{\perp}+\nu_{\parallel} \tag{10.29}$$

保留第 3 章的记号, 在向列相这边有

$$\langle\delta n_1(q)\delta n_1(-q)\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{K_1q_{\perp}^2+K_3q_z^2} \tag{10.30a}$$

$$\langle\delta n_2(q)\delta n_2(-q)\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{K_2q_{\perp}^2+K_3q_z^2} \tag{10.30b}$$

将结构 (10.27c) 式代入到 (10.30) 式, 要求

$$K_2 \propto t^{-\eta_n\nu_{\perp}},\quad K_3 \propto t^{-2(\nu_{\parallel}-\nu_{\perp})-\eta_n\nu_{\perp}} \tag{10.31}$$

记得 K_1 是不变的, 得到恒等式

$$\tau = \eta_n \tag{10.32}$$

[518] 同样地, 在近晶相这边, 有

$$\langle|u(q)|^2\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{Bq_z^2+K_1q_{\perp}^4} \tag{10.33}$$

† 注意当 $\alpha<0$ 时, 更正确的表达式是: 既然比热的临界部分在临界点是有限的, 那么 $\delta C_p \propto$ 常数 $+A^{\pm}t^{-\alpha}$.

(其中 $u(q)=$ 层位移 $u(\boldsymbol{r})$ 的 Fourier 变换) 以及

$$\langle\delta n_1(q)\delta n_1(-q)\rangle=\frac{k_{\mathrm{B}}Tq_\perp^2}{Bq_z^2+K_1q_\perp^4} \tag{10.34}$$

坚持 (10.27) 式在低于 T_{NA} 时也应该是有效的, 这就要求

$$B\propto t^{(4-\eta_n)\nu_\perp-2\nu_\parallel}\ \text{并且再次有}\ \tau=\eta_n. \tag{10.35}$$

最后, 有

$$\langle\delta n_2(q)\delta n_2(-q)\rangle=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{D+K_2q_\perp^2+K_3q_z^2} \tag{10.36}$$

其中 D 描述了需要将指向矢相对层法线倾斜所需要的能量. 我们得到, 当系统从相变点 T_{NA} 之上和之下趋近相变点时, K_2 和 K_3 对称地发散, 并且有

$$D\propto t^{\nu_\perp(2-\eta_n)} \tag{10.37}$$

同时标度 q_z、$q_\perp$ 和 δn, 使得近晶波矢做下列变换

$$q_{\mathrm{s}}^2\to t^{(\nu_\parallel-2\nu_\perp+\nu_\perp\eta_n)}q_{\mathrm{s}}^2 \tag{10.38}$$

表示在相变时 q_{s} 有有限值, 则需要

$$\eta_n=\frac{2\nu_\perp-\nu_\parallel}{\nu_\perp}\quad\text{或者}\quad 2-\eta_n=\nu_\parallel/\nu_\perp \tag{10.39}$$

因此最后的标度律为

$$\xi_\parallel=\xi_0t^{-\nu_\parallel},\quad \xi_\perp=\xi_0t^{-\nu_\perp}, \tag{10.40a}$$

$$\delta K_2\propto\xi_\perp^2/\xi_\parallel,\quad \delta K_3\propto\xi_\parallel \tag{10.40b}$$

(在 T_{NA} 之上和之下),

$$B\propto\xi_\parallel/\xi_\perp^2,\qquad D\propto\xi_\parallel^{-1}, \tag{10.40c}$$

$$2-\alpha=\nu_\parallel+2\nu_\perp,\quad \gamma=(2-\eta_\perp)\nu_\perp \tag{10.40d}$$

(再次在 T_{NA} 之上和之下).

10.1.5 实验情况

所有预言的行为都可以在实验上得到证实.

1. 通过 X 射线散射实验并直接利用 (10.20) 式就可以得到 $\xi_\parallel,\xi_\perp$ 和 γ. 早期的实验表明需要更复杂的形式 [19]. 最近的资料 [25] 证明对 (10.20) 式稍微做些修改就是有效的, 即

[519]
$$\langle\psi(q)\psi^*(q)\rangle = \frac{\chi}{1+\xi_\parallel^2 q_z^2+\xi_\perp^2 q_\perp^2(1+C\xi_\perp^2 q_\perp^2)} \tag{10.41}$$

$C\xi_\perp^4 q_\perp^4$ 项基本上没有什么困难, 但没有想到它是那么大 †. 最显著的结果就是, 迄今为止, 基本上在所有研究过的化合物中, 我们确实发现当 $\nu_\parallel > \nu_\perp$ 时如 (10.40a) 式所预言的标度行为, 但是指数值似乎连续取决于向列相范围. 既然总的说来在过去三十年都采用幂律, 那么似乎很难 (尽管可能) 归咎于交叉方式的表观相关性. (然而, 注意, 我们确实看见在精心选择化学系列中向着三临界指数 ‡的演变 [26], 但各向异性总是存在的.) §

典型的值是 $\nu_\parallel \simeq 0.57-0.75, \nu_\perp \simeq 0.45-0.60$ 和 $\gamma \simeq 1.3-1.5$.

2. 已经非常精确地研究了弹性常数的发散, 特别最近用光散射和 Frederiks 转变 [27-33] 所做的实验, 结果与 X 射线的数据和关系 (10.40b) 完全一致. 在所获得最大的约化温度范围之一 ($10^{-5} \leqslant t \leqslant 10^{-1}$) 进行了一些研究.

注意, 在趋近于近晶相时胆甾螺距会发生什么变化? 如果 q 是扭曲, 那么胆甾相的自由能可以写作

$$F_{\text{chol}} = \frac{1}{2}K_2 q^2 - k_2 q + F_{\text{nem}} \tag{10.42}$$

所以我们发现当平衡时, 扭曲为

$$q_0 = \frac{k_2}{K_2}$$

k_2 源自分子手性, 并且受到近晶相序的影响很小 [34], 因此胆甾相扭曲按照 $t_0 \propto \xi_\perp^2/\xi_\parallel$ 趋于零. 在参考文献 [35] 中仔细地研究了相应的螺距发散.

3. 利用起伏不稳定性 [36, 37]、Rayleigh 散射 [30] 和第二声谐振 [38-42] 测量了压缩弹性常数的消散. 确实发现 B 按照幂律

[520]
$$B \propto t^x$$

连续减小到零. 然而, 经常发现 x 非常小 ($x \simeq 0.3$), 数据只是稍微和 (10.40c) 相一致. 大多数最近的结果都表明 $x \simeq 0.40$, 这与所考虑的系统无关 [42], 并且在相变时有非零的模量.

† 更满意的形式应该是 $C(\xi_\perp q_\perp)^{4-2\eta}$.

‡ 在临界点 $u=0$, 我们预料 $\gamma=1, \alpha=0.5$ 和 $\nu_\parallel=\nu_\perp=0.5$. 对于更复杂的分析, 见第 10.1.7 节.

§ 最近在单层近晶相的实验证明存在一个清晰的从氮到三临界点的过渡 (Nounesis, G., Garland, C. W., 和 Shashidhar, R., 私人通讯).

4. 很多研究都注意到比热的临界行为 [43-50]. 我们确实发现到一个临界贡献

$$\delta C_p \propto t^{-\alpha}$$

在实验的不确定性范围内标度关系 (10.40d) 被实验所证实. 从临界点到三临界点的跨越以及一级相变的发生都已很好地证实了 [49]. 从分子理论来说, 向列相的范围要比预料的小得多, 但是沿着第 10.1.1 节所发展的思路, 为了改变 u 的符号, 我们需要一个大的向列相响应函数 χ. 我们将在第 10.1.7 节中讨论三临界点的奇特性.

总结:

- 实验很好地证实了 K_1 的稳定性和 K_2, K_3, C_p 的发散.
- 标度关系 (10.40) 似乎适用地相当好.
- 在大的向列相范围内临界指数很接近一个 XY 类氦行为 (即, $\gamma = 1.32; \nu_{\parallel} = \nu_{\perp} = 0.67; \alpha = -0.007$), 但是保留了很小的各向异性 [51, 52].
- 临界指数的值似乎连续取决于向列相的温度范围.

在进一步讨论由这些结果所提出来的理论问题之前, 有必要提到两个陷阱, 它们不总是能够避免的.

1. 在混合物的情况下, 指数可能会受到一个所谓的 Fisher 重正化 [53]: 如果相边界的陡度 $T_{\mathrm{AN}}(x)$ 足够大 (x 是 $(1-2)$ 混合物中组分 2 的浓度) 并且 α 为正, 那么所观察到的指数要被 $(1-\alpha)$ 所除 (除了 α^{eff} 是例外, 它服从 $\alpha^{\mathrm{eff}} = -\alpha/(1-\alpha)$). 这似乎是发生在包含不同分子 (例如, 极性–非极性) 的混合物的情况中 [54].

2. 又是在混合物中, 前因子可能变成了温度的函数. 然而, 在足够靠近相变时, 这不应该是太严重的事.

在谨慎的对待这些问题后, 有理由相信确实存在一个理论挑战.

10.1.6 寻找一个各向异性固定点 [521]

如果在重正化过程中, 找到一个 "各向异性" 固定点 (即, 有 $\nu_{\parallel} \neq \nu_{\perp}$), 那么关系 (10.40) 式成立. 已经做了一些努力, 来寻找这样一个固定点, 他们利用:

- ϵ 展开 [23][55];
- $1/n$ 展开 [56];
- 位错诱导理论 [57-62].

前两个方法是基于将 (10.16) 式推广到在 d 维度空间 ($\epsilon = 4 - d$) 有 $n/2$ 复分量的序参数上 [63, 64]. 我们在第 10.1.8 节中给出最后一个方法的启发式图像. 尽管在技术上不同, 但是它们应该共同分享下列的重要特征 [23, 65].

注意, 在规范变换的问题中, 我们指出 K_1 按照其幂计算进行重正化. 换句话说 † (当 $d = 3$);

$$\frac{\mathrm{d}K_1}{\mathrm{d}l} = -\eta_n K_1(l) = -\left(\frac{2\nu_\perp - \nu_\parallel}{\nu_\perp}\right) K_1(l) \tag{10.43}$$

其中 $K_1(l)$ 是在 $q_\perp$ 方向用 e^l 因子并且在 q_z 方向用 $\mathrm{e}^{(\nu_\parallel/\nu_\perp)l}$ 因子重新标度波矢后重正化的 K_1.

从 (10.43) 式可以清楚地看到, 对于固定点 K_1^* 来说只有三种可能性.

1. $K_1^* = 0$: 当 $2\nu_\perp > \nu_\parallel$ 时, 这是一个稳定的固定点. 问题完全变为超导体-正常导体转变 [23], 这马上暗示 $\nu_\parallel = \nu_\perp$. 然而注意, 在维度 $d = (4 - \epsilon)$ 这种情形下, 当 $n < 365.9$ [17] (记得, 对于近晶相 n=2) [8], 没有稳定的固定点. 在 $K_1^* = 0$ 展开 $1/n$ 也给出一个各向同性的固定点 [23] [17], 但是它似乎多半在一些 $n_\mathrm{c} > 2$ 的临界值会消失 [17].

2. $K_1^* = \infty$. 如果 $\nu_\parallel > 2\nu_\perp$, 那么它是稳定的. 当 $n < 238.2$, 没有这样的固定点. 当 $n > 238.2$, 我们确实发现了一个各向异性的固定点, 但是当 $\nu_\parallel < 2\nu_\perp$, 它是不稳定的. 另一方面, 当 $K_1^* = \infty, 1/n$ 展开确实发现一个各向异性固定点 [23]. 再一次, 似乎很难外推到 $n = 2$.

3. K_1^* 是有限值. (在三维中) 这要求 $\nu_\parallel = 2\nu_\perp$. 这种各向异性很大, 而且确实与实验行为不相符.

[522] 注意, 我们确实在物理上没有发现 $(4-\epsilon)$ 展开类型的可接受的固定点, 尽管对于非物理的 K_2^* 和 K_3^* 的值, 它们是存在的.

从所有这些非常详细阐述的研究中我们得到什么结论呢?

首先它们已经被选作 $\mathrm{N-S_A}$ 相变的一级性质的标志, 在下一节我们要说明为什么是这样的原因. 相变是连续的这个强烈的实验事实已经推动了新一代理论方法的产生: 位错诱导理论.

† 在 d 维度中, (10.43) 式的推广是直接的, $\eta_n = 5 - \mathrm{d} - \nu_\parallel/\nu_\perp$.

10.1.7 N – S_A 相变的本质

对于 "第一类" 近晶相来说, 我们可以忽略 ψ 的涨落 (这个近似对第一类超导体来说也是正确的). 在这种极限下, $\delta \boldsymbol{n}_\perp$ 的涨落是 Gaussian 型, 并且可以简单地用积分来定义一个简单的 ψ 的 Landau 能. 根据 Halperin、Lubensky 和 Ma 的工作 [17], 我们写出

$$\mathrm{e}^{-F(\psi)/k_\mathrm{B}T} = \int D\{\delta \boldsymbol{n}_\perp\} \mathrm{e}^{-F_\mathrm{NA}(\psi, \delta \boldsymbol{n}_\perp)/k_\mathrm{B}T} \tag{10.44}$$

对所有可能的 $\delta n_\perp$ 组态进行函数积分, 并由 (10.15) 式给出 F_NA, 其中 ψ被认为是恒定的.

对 ψ 求微商, 得到

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}F(\psi)}{\mathrm{d}\psi} = r\psi + u\psi^3 + C_\perp q_\mathrm{s}^2 \psi \langle \delta \boldsymbol{n}_\perp^2 \rangle \tag{10.45}$$

利用均分原理可以简单地计算出 $\langle \delta \boldsymbol{n}_\perp^2 \rangle$

$$\langle \delta \boldsymbol{n}_\perp^2 \rangle = \int \frac{k_\mathrm{B}T}{C_\perp q_\mathrm{s}^2 \psi^2 + Kq^2} \frac{\mathrm{d}^3 q}{(2\pi)^3} \tag{10.46}$$

(为了简单起见, 我们忽略了向列相的各向异性, 但是这并不会改变讨论的性质.) 当足够接近 T_NA 时, (10.46) 式可以表示为

$$\langle \delta \boldsymbol{n}_\perp^2 \rangle = \frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{NA}}{K} \left(\frac{q_\mathrm{c}}{2\pi^2} - \frac{C_\perp^{1/2} q_\mathrm{s} |\psi|}{4\pi K^{1/2}} \right) \tag{10.47}$$

这里 q_c 是大波矢截止 (在这里弹性理论失效). 因此 (10.45) 式对应一个 Landau 展开

$$F(\psi) = \frac{\widetilde{\Gamma}}{2}|\psi^2| - \frac{w}{3}|\psi|^3 + \frac{u}{4}|\psi^4| \tag{10.48}$$

其中

$$\widetilde{\Gamma} = r_0 + C_\perp q_\mathrm{s}^2 q_\mathrm{c} k_\mathrm{B} T_\mathrm{NA}/2\pi^2 K \tag{10.49a}$$

$$w = C_\perp^{3/2} q_\mathrm{s}^3 k_\mathrm{B} T_\mathrm{NA}/4\pi K^{3/2} \tag{10.49b}$$

(10.49a) 式描述了相变温度的减少, 我们可以写为

[523]

$$\frac{T_0 - \widetilde{T}_\mathrm{NA}}{T_0} = \frac{\xi_0^2 q_\mathrm{s}^2 q_\mathrm{c} k_\mathrm{B} T_\mathrm{NA}}{2\pi^2 K} \tag{10.50}$$

如果我们将近晶相的数值代入 (10.50) 式, 我们就会发现相变温度有相当大的减少, 这证明了指向矢的涨落在某种程度上是重要的. 从概念上说, (10.49b) 式更加初始: 立方项的存在迫使相变成为一级相变. 注意, 非解析性来自长波长涨落; 一个局域 Landau 展开从来不可能包括一个类似的项.

测量不连续性的强度为

$$\frac{T_{\mathrm{NA}}-\widetilde{T}_{\mathrm{NA}}}{T_{\mathrm{NA}}}=\frac{2w^2}{9\alpha u T_{\mathrm{NA}}} \tag{10.51}$$

其中 $\alpha=\widetilde{r}/(T-\widetilde{T}_{\mathrm{NA}})$. 既然实验清楚地表明 ψ 涨落在近晶相中是重要的, 那么将数字代入这个表达式就不是真正有意义了.

在一种情形下——就是在第 10.1.1 节中讨论的三临界点 [66] [52] 的邻近, 数字更有意义. 根据 Ginzburg 准则, 在 ψ 涨落不可能被忽略的临界畴以 u^2 的方式消失, 而由 (10.50) 式预言的不连续性以 u^{-1} 方式消失: 在某个温度必然有一个交叉, 这时 (10.51) 式出现在平均场方式中. 确切地说, 在 $u=0$, (10.51) 式被下式取代

$$\frac{T_{\mathrm{NA}}-\widetilde{T}_{\mathrm{NA}}}{T_{\mathrm{NA}}}=\frac{w}{4\alpha k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{NA}}}\left(\frac{w}{2v}\right)^{1/3} \tag{10.52}$$

其中 $(v/6)$ 是需要稳定自由能的 $|\psi|^6$ 的系数. 如果我们假定

$$\alpha\simeq k_{\mathrm{B}}q_{\parallel\mathrm{c}}q_{\perp\mathrm{c}}^2;\quad K\simeq C_{\perp}\simeq k_{\mathrm{B}}Tq_{\perp\mathrm{c}};\quad v\simeq k_{\mathrm{B}}Tq_{\parallel\mathrm{c}}q_{\perp\mathrm{c}}^2$$

这里 $q_{\parallel\mathrm{c}},q_{\perp\mathrm{c}}$ 是对应于分子尺寸的截止波矢, 我们发现

$$\frac{T_{\mathrm{NA}}-\widetilde{T}_{\mathrm{NA}}}{T_{\mathrm{NA}}}\simeq\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{4/3}\left(\frac{q_{\mathrm{s}}}{q_{\perp\mathrm{c}}}\right)^{2/3}\simeq 10^{-2}$$

这里我们已经假定了 $q_{\parallel\mathrm{c}}\simeq q_{\mathrm{s}}$. 这确实可以测量, 而且已经报道了观察到相应的不连续性 [66, 67]. 在那幅图像中, 当 $u=0$ 时没有发生任何特别的事情; 当 u 从 $u<0$ 切换到 $u>0$, 二级方式的尖锐形貌被一个从平均场一级相变到涨落驱动一级相变的连续跨接所取代.

[524] 在更深入地进到 $u>0$ 的区域中有两种可能性:

1. 相变仍然是一级的, 但是不连续性太小而不能被检测到. 这会与 ϵ 展开相一致 [55].

2. 在某些初始的多临界点, 相变真正变成二级的了.

第二种可能发生的情况要求在重正化过程中存在一个固定点. 在 ϵ 展开中缺少这样的固定点, 这就促使人们利用位错释放相变来进行描述, 我们将在下一节进行讨论.

10.1.8 位错释放相变的简单介绍

通常研究相变的方法包括考虑从高对称性的基态激发以及发现在某些临界温度 (或者其他的外参数) 时其中的一些激发是不稳定的. 然而, 没有什么能够阻止我们从低对称性这一边开始. 在近晶相中自然的拓扑激发就是位错.

在第 9 章中我们已经看到位错是由线张力 γ 来表征的 †, 并且我们计算了与长程弹性畸变相关的部分. 总的线张力, 即 (单位长度的) 自由能, 必须包括熵的贡献 [58]

$$\gamma = \gamma_0 - k_{\mathrm{B}} T x^{-1} \tag{10.53}$$

这里 γ_0 包含了弹性能和核心能, $k_{\mathrm{B}} x^{-1}$ 度量了熵的部分 (x 具有长度的量纲). 在温度上升时, γ_0 减少, 熵的部分增加. 在达到某个温度时, γ 变为负值: 位错自发地成核, 形成了向列相.

假定接近于临界点的所有长度都像相关长度 ξ 那样来测量, 那么利用 (9.61) 和 (9.63) 式, 我们可以理解图像的本质. (在下文中我们忽略各向异性; 只有更加巧妙的方法才能跟踪各向异性标度.)

对于小波矢来说, q 被 ξ^{-1} 所束缚, 所以 $qd \simeq 1$. 进一步, (9.66) 式必须被推广到量级为 ξ 的 Burgers 矢量, 这就得到

$$B^{\mathrm{eff}} \simeq \frac{\gamma_\xi}{2\xi^2} \tag{10.54}$$

如果我们取

$$\gamma_\xi \simeq \xi \frac{k_{\mathrm{B}} T}{a_0^2} \tag{10.55}$$

(这与 (9.61) 式取 Burgers 矢量 ξ 和局域弹性常数相兼容.) 我们得到, 与 (10.40c) 式相一致 [525]

$$B^{\mathrm{eff}} \simeq \frac{k_{\mathrm{B}} T}{a_0^2 \xi} \tag{10.56}$$

同样地, 由 (9.68) 式得到一个与 (10.40a) 式相容的 (省略因子 2) 表达式,

$$K_3^{\mathrm{eff}} \simeq \frac{\xi k_{\mathrm{B}} T}{a_0^2} \tag{10.57}$$

† 在这一节, 线张力 γ 不要与磁化率临界指数相混淆.

在这幅图像中, ξ 是位错之间的平均距离、平均长度和平均 Burgers 矢量. 注意, 位错必须被视为由其他位错组成的复合对象. 很清楚, 如果这些长度中的任何长度都和其他的长度的标度不同, 那么就会得到各向异性标度. 对于更仔细的描述, 需要有更精巧的技术, 这超出了本书的范围. 它们最重要的价值就是表明固定点的存在, 因此, 也证实了 $N-S_A$ 相变是连续的可能性 [60][61]. 所以, 用 ϵ 展开找不到固定点并不必然暗示相变的一级特征. 这个固定点是各向同性的并且属于超流氦普适类.

位错释放图像的其他重要结果就是高温和低温边的反转: 这似乎是自然的, 既然我们在低对称性相讨论激发, 那么在高对称性相激发就会发散. (它来自 [60] [61] 的复杂计算.) 例如, 比热就会预料按照下式发散

$$\delta C_p = \text{常数}^{+} A^{\pm} t^{-\alpha} \tag{10.58}$$

通用比 (A^+/A^-) 应该正是在超流氦中所发现的反转.

10.1.9 扭曲晶界相

问题: 近晶 A^* 相–胆甾相相变在这个图像里发生了什么? (Renn, S. R. 和 Lubensky, T. C. [68])

从与超导体的类比中, 我们能预料存在一个第二类相 [8,10], 在这个相里, 在第 9 章中所描述的螺位错墙的周期排列允许结构有一个总的扭曲 (图 10.4). 在下文中我们将给出定性的讨论, 即在什么条件下这个相是稳定的: 我们来估计扭曲墙的形成所耗用的能量, 并且将它与扭曲能的增益相比较.

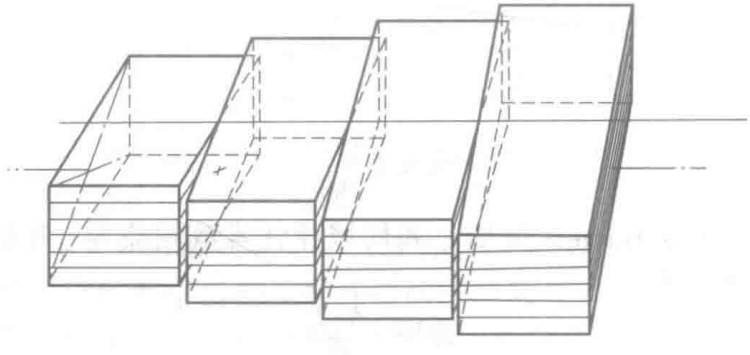


图 10.4 扭曲晶界相. 注意不连续旋转正好与胆甾相的连续扭曲相反.

[526] 在第 9 章中我们已经表明螺位错只包含核心能 (在下文中用 γ_s 来表示). 在第二类的情形中, 我们预料在 γ_s 中将包含扭曲弹性模量 K_2. 既然它有线能量的量纲, 它就必须被一个无量纲的量相乘. 因为我们进一步

期待 γ_s 与 Burgers 矢量的平方有关, 我们自然就写出

$$\gamma_s \simeq K_2 b^2/\lambda^2 \tag{10.59}$$

其中 λ 基本上是第 10.1.2 节中所定义的 λ_2. 因此由相互间隔为 d 的平行螺位错所组成的墙在单位面积上所消耗的能量为

$$W = K_2 b^2/\lambda^2 d \tag{10.60}$$

同样的墙产生自发的扭曲能为

$$W' = k_2 \delta n_x$$

此处 $\delta n_x = b/d, k_2 \simeq K_2/P_0$, ($P_0$ 是远离 $C_h - S_A$ 相变时在胆甾相中的螺距.)

因此, 如果

$$\lambda > (P_0 b)^{1/2} \tag{10.61}$$

那么这些墙 (也因此扭曲相) 将是稳定的.
(10.61) 式证明了以下的事实

• 深入到 S_A^* 相, $\lambda \simeq a_0$ 并且, 既然 $b > a_0$, 以及 $P_0 \gg a_0$, 扭曲晶界不自发成核.

• 接近 S_A^* 相–胆甾相的相变时, 当 $\lambda \simeq (P_0 a_0)^{1/2}$, 扭曲晶界相比 S_A相和胆甾相 ($b = a_0$) 更加稳定. 假定平均场温度与 λ 相关, 并且 $a_0/P_0 \simeq 10^{-3}$, 那么我们就能估计出扭曲晶界相有几十度的稳定范围. 如果由于特殊的原因 λ 很大 (特别地, 这就是在 $N - S_A - S_C$ 点附近的情形), 那么稳定的范围可能得到很大的增强 [68]. [527]

人们已经用许多包括光学和 X 射线在内的互补技术识别了这种美丽的相 [69], 实验结果独立于理论的发展, 而且和理论的发展是同时取得的.

10.1.10 当前的状况

我们已经指出最近的包含非常大的向列相温度范围的实验所提供的结果非常接近于氨类比 [51,52]. 人们可能被诱使断定所有其他的结果都受到向列相的 "小" 温度范围的影响, 但是既然大多数实验都是在宽广的约化温度范围内进行的, 所以这不太可能. 进一步说, 预料纯 XY 行为

只与反转温度有关, 但是实验与非反转温度相一致 [54]. 规范变换允许我们将 $\nu_{\parallel} \neq \nu_{\perp}$ 理解为是 X 射线测量的结果, 而不是从弹性常数的临界行为测量的结果 [65]; 然而, 人们发现相关长度临界指数是相同的 (在实验精度之内), 不管它们是由 X 射线所决定还是由弹性常数的发散所决定. 我们好像几乎理解了, 但是又并不很理解.

10.2 近晶 A 相–近晶 C 相的相变

10.2.1 与超流的类比

早期发现 [70] A ⇆ C 相变是连续的这个事实已经用直接的量热测量 [71-74]、光学技术 [75-79] 或 X 射线散射精确地证实了. 也已经使用过 ESR [89]、NMR [85] 和中子技术, 但是这些技术的精确度不够.

对于一个给定的层结构, 为了描述有序的 C 态, 我们必须明确规定倾斜的大小 ω, 以及倾斜的方位方向, 我们用角度 ϕ 来表示 (图 10.5). 因此我们能够用两个实参数 ω 和 ϕ 来表征有序的状态, 或者, 等价地, 用复数

$$\psi = \omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \tag{10.62}$$

来表示 (正如 (10.10) 式). 这引起了与超流氦显著的类比, 并且自由能在形式上和 (10.11) 式一样 [87]. (确实, 相位 ϕ 的总变化并不影响自由能 F.) 这导致下面的预期.

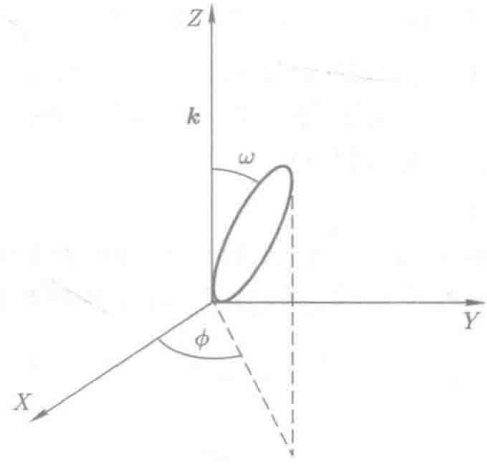


图 10.5 近晶 C 倾斜角: 相对于平面内任意方向 X, $\boldsymbol{k}$ 是法线, ω 是倾斜幅度, ϕ 是方位角.

1. 相变 C ⇆ A 可能是连续的. 在这种情形下, 比热应该显示出一个奇异性

$$\delta C_{\mathrm{p}} \simeq \text{常数} + A^{\pm}|t|^{-\alpha} \tag{10.63}$$

[528]

这里 $\alpha \simeq -0.007$ 并且 $t = (T - T_{\mathrm{CA}})/T_{\mathrm{CA}}$.

2. 低于 T_{CA} 时, 倾斜角应该按照下列规律变化

$$\omega = \text{常数}\ |t|^{\beta} \tag{10.64}$$

这里 $\beta \simeq 0.35$.

3. 在 T_{CA} 之上, 如果我们施加一个相对于近晶相光轴 (O_z) (即, 在 x, z 平面上) 的倾斜磁场 $\boldsymbol{H}$, 那么我们就会产生一个倾斜角

$$\omega = C\frac{\chi_{\mathrm{a}} H_x H_z}{k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{CA}}} t^{-\gamma} \tag{10.65}$$

此处 C 是量级为 1 的数值常数, χ_{a} 是每个分子的抗磁各向异性, $\gamma \simeq 1.33$ 是磁化率临界指数.

因为当与 $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{CA}}$ 相比时, 抗磁能 $\chi_{\mathrm{a}}H^2$ 很弱, 所以 (10.65) 式预言的倾斜较小 (在接近室温时 $t \simeq 10^{-4}$, 倾斜约为 10^{-2} 弧度). 然而, 光学实验足够敏感, 可以考虑作为可靠的测量 [75, 77, 78].

可以设想用电场 $\boldsymbol{E}$ 来进行类似的实验. 但是, 正如在第 2 章中所解释的, 电效应常常比对应的磁效应要复杂得多.

4. 再从近晶 A 相出发, 向着 T_{CA} 降低 T, 我们预料, 由于倾斜角的涨落, 将会看到强烈的 (退极化的) 光散射的出现. 在 (通常) 情形下, 在比涨落区域的尺寸 ξ 大的光波长处, 散射强度 I 具有如下的形式 [529]

$$I = I_0 + I_1 t^{-\gamma} \tag{10.66}$$

近晶 A 相中的正常散射 I_0 较小 (除了在第 7 章中所解释的非常特殊的情况). (10.66) 式已经用来测量 γ [76]. 事实上, 即使 ξ 也已经从

$$(I(0) - I(q))/I(0) \simeq q^2\xi^2 \tag{10.67}$$

得出. 实际上, 对于背散射, $q \simeq 8\pi \times 10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$, 并且如果能够测量几个百分点的相对强度, 那么小到几百个 Å 的相关长度也能够估计出来 [76]. ξ 应该按照下式变化

$$\xi_{\parallel} \simeq \xi_0 t^{-\nu}, \quad \text{其中} \quad \nu \simeq 0.66 \tag{10.68}$$

接近相变点, 氦类比渐进地有效. 是否可得到相应的临界状态将在下节中讨论.

10.2.2 Ginzburg 准则

接近 A ⇆ C 相变点时, 预料超流类比渐进地适用, 那么很自然的一个问题就是如何接近, 下一个问题就是什么类型的平均场在这个状况之外适用? 这使得我们要区分三种跨接温度;

- 涨落对一个给定性质的贡献可与平均场不连续性相比的温度;
- 涨落变成非 Gaussian 型 †, 类氦行为开始可观察到的温度;
- 在平均场机制中六次项的影响显示出来的温度.

常常假定前两种温度是等价的. 原来的 Ginzburg 准则是这样定义的, 即, 将平均场比热不连续性 ΔC_p 和在 Gaussian 近似中所估计的其涨落引起的贡献 δC_p 相比较 [88]. 当

$$\Delta C_p = C_p(T_{\mathrm{CA}}^-) - C_p(T_{\mathrm{CA}}^+) = \frac{r'^2 T_{\mathrm{c}}}{2U} \tag{10.69}$$

[530] 此处 $r \simeq r'(T - T_{\mathrm{CA}})$, 以及

$$\delta C_p(T) \simeq -\frac{r'^2}{2} T \frac{\partial}{\partial r} \langle |\psi|^2 \rangle \tag{10.70}$$

其中只保留首项, 从 $\delta C_p(T_{\mathrm{G}}) \simeq \Delta C_p$ 我们得到

$$T_{\mathrm{G}} - T_{\mathrm{CA}} \simeq r'^{-1} (k_{\mathrm{B}} T u / 4\pi C_\perp C_\parallel^{1/2})^2 \tag{10.71}$$

利用合理的选择

$$r' \simeq k_{\mathrm{B}} q_{\parallel \mathrm{C}}, \quad C_\parallel \simeq k_{\mathrm{B}} T q_{\parallel \mathrm{C}}, \quad C_\perp = k_{\mathrm{B}} T q_{\perp \mathrm{C}}, \quad u = k_{\mathrm{B}} T q_{\parallel \mathrm{C}} q_{\perp \mathrm{C}}^2 \tag{10.72}$$

(正如在第 10.1.7 节中那样, $q_{\parallel \mathrm{C}}$ 和 $q_{\perp \mathrm{C}}$ 都是 (倒) 分子线度的波矢) 我们得到

$$T_{\mathrm{G}} - T_{\mathrm{CA}} \simeq T_{\mathrm{CA}} / 16\pi^2 \tag{10.73}$$

根据这些数据, 类氦行为扩展到几度, 但是这个范围强烈地取决于所取的数值. 对波矢截止的敏感性是众所周知的, 并且解释了常规超导体的平均场行为 [88]. 在 A ⇆ C 的情形中, 已经产生了反常的小 u 值 [89]. 确实, 如果我们的估计对于在恒定的层厚度所取的 u_0 是合理的话, 那么在零法向应力时所定义的 u 是不正确的. 实验表明

$$u \simeq u_0 / 10 \tag{10.74}$$

† Gaussian 型意味着在涨落的概率权重中四次项 u 忽略不计, 因此均分原理有效.

实际上, 倾斜和层厚度之间的耦合为 †

$$f_{\mathrm{CA}} = \lambda\omega^2\left(\frac{\delta a}{a_0}\right) \tag{10.75}$$

这里 $(\delta a/a_0)$ 是层膨胀, λ 是耦合常数. 一个简单的相对于 $(\delta a/a_0)$ 求极小值得到一个类似于 (10.8) 式的结果

$$u = u_0 - 2\lambda^2/B \tag{10.76}$$

这里 B 是在恒定压强下压缩弹性模量, u, u_0, λ 和 B 能用量热法和声学的组合实验测量出来, 因此, 就能估计 (10.74) 式, 而且当与 (10.73) 式相比时临界方式减少 100 倍. 这意味着 A – C 相变自然地接近三临界性, 独立于这里的讨论已经做出了一个评论 [71]. 在这种情形下, 在自由能中加进了一个六次项 $(V/6)|\psi|^6$ 以便恰当地反映实验结果 [71, 90].

一旦我们将平均场压缩弹性模量的阶跃 ΔB 和它的涨落引起的修正作了比较, 那么结果就会完全不同 [89].

在近晶 C 相 (10.75) 式在倾斜涨落 $\delta\omega$ 和层膨胀之间产生了一个双线性耦合 [531]

$$f'_{\mathrm{CA}} = 2\lambda\omega_0\delta\omega\left(\frac{\delta a}{a_0}\right) \tag{10.77}$$

这里 $\omega_0 = (-r/u)^{1/2}$. 相对于 $\delta\omega$ 求极小值, 就得到 C 相的弹性模量

$$B(T < T_{\mathrm{CA}}) = B - \frac{2\lambda^2}{u_0} \tag{10.78}$$

或者

$$\Delta B = -\frac{2\lambda^2}{u_0} \tag{10.79}$$

δB 可以写作

$$\delta B(T) = \lambda\frac{\partial\langle|\psi^2|\rangle}{\partial\left(\dfrac{\delta a}{a_0}\right)} = 2\lambda^2\frac{\partial}{\partial r}\langle|\psi^2|\rangle \tag{10.80}$$

只要 u 被 u_0 取代, 将 (10.79) 式和 (10.80) 式作比较, 就能得到和 (10.71) 式相同的准则! 是否能够看见涨落取决于所考虑实验的精确度. 典型地, 实验以这样的方式来设计, 以便能检测到几个百分点的平均场不连续性. 在这种情形下, 弹性模量的测量对涨落的敏感性比起比热的测量要大 100 倍.

† 有一些与质量密度类似的耦合, 这也能在实验上测量出来, 并且也能减少 u.

这并没有告诉我们涨落是 Gaussian 型的还是类氦的. 令局域反磁化率 r 等同于它的涨落所引起的修正也许得到一个可能的交叉定位的测量方法. 我们又一次发现一个类似于 (10.71) 式的表达式, 但是要用 u 来代替 $u/4$. 这相当于, 和 (10.71) 式相比类氦温度范围增加 16 倍, 并且使得相当公开地观察类氦行为成为可能.

评论 1 在一个施加的 σ_{zz} 应力存在的情形下, (10.77) 式可以写为

$$f_{\mathrm{CA}} = \frac{1}{2}(r + \sigma_{zz})\omega^2 + \frac{u}{4}\omega^4 + \frac{v}{6}\omega^6$$

当足够接近相变时, 单轴压缩应力可以产生 A – C 相变. 这种应力感应相变已经在实验上观察到了 [92].

[532] 评论 2 当包括六次项时, 有另外一个重要的温度

$$t_0 = 3u^2/4r'v \tag{10.81}$$

平均场低温倾斜和比热为

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \left(\frac{u}{2v}\right)^{1/2}\left[1 - 3\left(\frac{T_{\mathrm{CA}} - T}{t_0}\right)^{1/2} - 1\right]^{1/2} \\ C_p(T < T_{\mathrm{CA}}) - C_p(T = T_{\mathrm{CA}}) &= \frac{r'^2}{2uT_{\mathrm{CA}}}\left(1 - \frac{3(T_{\mathrm{CA}} - T)}{t_0}\right)^{-1/2} \end{aligned}\right\} \tag{10.82}$$

当 $|T_{\mathrm{CA}} - T| > t_0$, (10.82) 式对应于我们在三临界点所预料的关系.

10.2.3 实验发现

实验相当好地证实了上两节中所描绘的基本图像.

比热测量证明一个具有相当大的六次项 $t_0 \sim 1$ K 本质上是平均场行为 [71-74, 90]. 发现 u 的强度取决于接近 N – S_A 相变的程度 [90]. 在一些情况下 [91], 可以测量 C_p 的涨落修正, 但是观察范围太小而不能估计比热指数 α [74].

ω 温度相关性与 (10.64) 式和 (10.82) 式相一致 [81, 83, 93]. 非常靠近 $T_{\mathrm{CA}}(T_{\mathrm{CA}} - T < 10\ \mathrm{mK})$ 的渐近行为似乎在一种化合物里证实了 (10.64) 式 [93]. 与比热测量一致性要求在 10~100 mK 范围内有一个氦–平均场跨接, 按照 (10.64) 式, 只要有正确的 u, 这似乎是合理的. (注意, 或许从完整的表示式 (10.81) 式直接跨接到 (10.64) 式而对简单的 $(T_{\mathrm{CA}} - T)^{-1/2}$ 规律没有敏感性, 因此很难直接发现.)

磁化率的测量与上述数据是一致的: 可能发现接近 1 的值 [75,83], 但是如果排除 0.1K 范围外的数据, 那么在一些系统中也可能有 $\gamma = 1.33$ 的临界行为 [93].

最后, 弹性常数的测量和声衰减毫不怀疑地 [94] (尽管不总是 [95]) 证明类氦涨落的存在.

10.2.4 一级 $S_A \leftrightarrows S_C$

其他耦合有一个类似于 (10.75) 式的结构. 最自然的候选者就是双轴性: 倾斜总会产生双轴性 (即, 差值$\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} = \eta$, 例如, 倾斜方向为 $\hat{\boldsymbol{y}}$), 但是反过来不成立 (记得在第 1 章中提到过, 存在具有 D_{2h} 点群对称性近晶相的可能性). [533]

因此能量增量为

$$f_\eta = \lambda\omega^2\eta + \frac{1}{2\chi}\eta^2 \tag{10.83}$$

这里 λ 描述了倾斜和双轴性之间的耦合, χ 是一个非常类似于在 (10.5) 式中引入的响应函数. 如果系统足够接近各向同性相, 那么 χ 就很大. 与 (10.8) 式等价的为

$$u^{\text{eff}} = u - 2\lambda^2\chi \tag{10.84}$$

如果 u^{eff} 是负值, 我们又一次能有一级相变. 原则上, 由 (10.76) 式也能得到负的 u, 但是情况似乎多半是这样, $S_A \leftrightarrows S_C$ 一级相变的已知情形是从与双轴性的耦合得来的 [96, 97].

这个一级相变导致在手性 S_C^* 的情形中, 存在一个有趣的新的临界点 [98,99]. 在第 7 章中我们看到, 如果电场 E_x 施加在手性 S_A^* 上, 那么在 y 方向上就得到一个倾斜 ω [75]. 因此 E_x 是序参数的场共轭. 总的自由能现在为

$$f_{C^*A^*} = -h\omega + \frac{\Gamma}{2}\omega^2 + \frac{w}{3}\omega^3 + \frac{u}{4}\omega^4 + \frac{w'}{5}\omega^5 + \frac{v}{6}\omega^6 + \cdots \tag{10.85}$$

对称性要求 (在最低阶)

$$h \sim w \sim w' \sim E_x$$

在恒定的 E_x 的作用下, $\omega(T)$ 曲线显示了 ω 的不连续性, 随着 E_x 的增加而减少 (图 10.6) [98]. 这一组曲线非常类似于接近常规液体–气体临界点时的等压线 $v(P)$. 在 T, E_y 平面上临界点的位置以及临界倾斜都由下列条件所定义

$$\frac{\partial f}{\partial \omega}(\omega_c, T_c, E_{yc}) = \frac{\partial^2 f}{\partial \omega^2}(\omega_c, T_c, E_{yc}) = \frac{\partial^3 f}{\partial \omega^3}(\omega_c, T_c, E_y) = 0$$

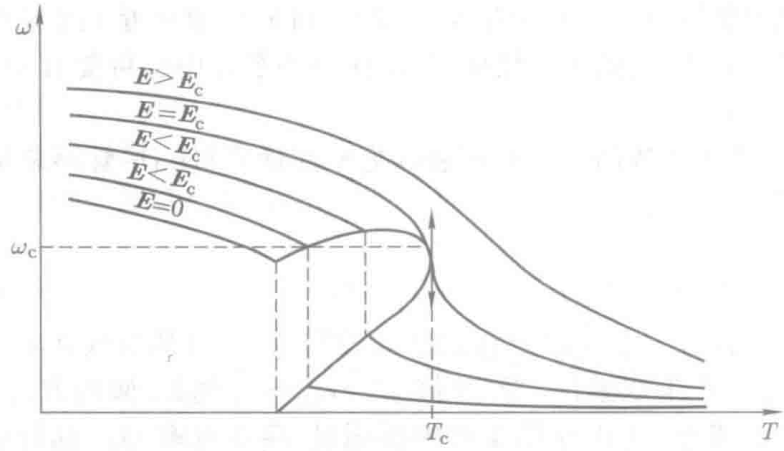


图 10.6 在一级 $S_A^* - S_C^*$ 相变的情形中, 对于所施加的不同电场, 倾斜角和温度之间的关系 (参看参考文献 [98]). 注意, ω 减小时的不连续性出现在电场增大时, 在达到临界场 $\boldsymbol{E}_C$ 时, 这种不连续性消失. 注意, 这里的图像与液体–气体情形的 $v(P)$ 等压线很相似.

普适类能与液体–气体情形相同吗 (即, Ising)?

首先, 既然 (10.85) 式与液体–气体相变中所用的自由能完全同形, 所以我们可能认为答案是肯定的. 下面的讨论表明问题要复杂得多.

• 接近临界点, 倾斜角和层厚的变化都与极化成比例, $P - P_c \propto \omega - \omega_c \propto (\nabla_z u)$ (如果在临界点取参考层厚).

[534] 严格意义上的能量必须包括所有对称性所允许的项, 但是既然上述三种变量都是线性耦合, 那么我们就可以选取其中任何一个变量作为相变的基本序参数. 层位移可以更容易地表现绕 y 方向的旋转不变性. 选择了这个序参数, 在自由能中就有三个不等价的立方项 (不是像平均场 (10.85) 式所提出的那样): $(\nabla_z u)^3, \nabla_z u(\nabla_z u)^2, \nabla_z u(\nabla_y u)^2$. 其中的两个在重正化群的意义上是相关的 [101], 这表明相变不可能是 Ising 类型的. 液晶不仅能提供有用的类比, 而且它们还能引起新颖的问题, 这些问题有潜力定义新的普适类.

10.2.5 N–A–C 点

Bordeaux 小组和 Kent 小组分别独立地证明了 N–A–C 多临界点的存在 [101, 102]. 这个点表示了 $N - S_A, S_A - S_C$ 和 $N - S_C$ 相边界的交点. 我们已经讨论了前两个. 第三个的原形早在参考文献 103 中就已经确认了:

鉴于 N – S_A 相变时, 只有两个质量密度波的分量显示出在邻近 T_C 时有大的涨落, 所以在 N – S_C 情形中, 扭曲的群聚体 (即, S_C 涨落) 是集中在倒空间的两个环上 (图 10.7), 使得

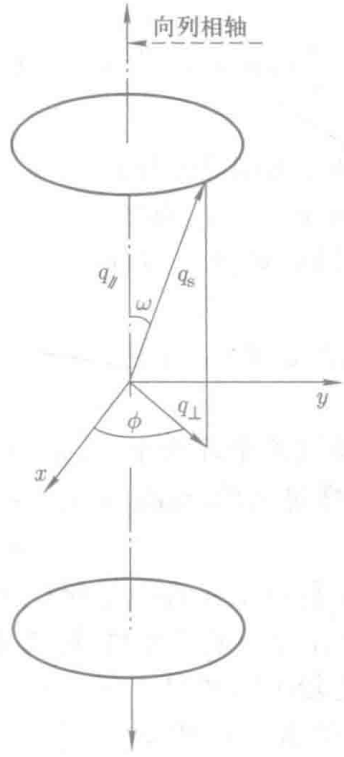


图 10.7 向列相中接近到近晶 C 相的相变时的两个散射环.

N – S_A ⇔ $\rho(q_s)$ 和 $\rho(-q_s)$ 表现出临界涨落; [535]

N – S_C ⇔ 所有 Fourier 分量满足;

$$\left.\begin{aligned} q_{\|} &= q_s \cos\omega \\ q_p &= q_s \sin\omega \end{aligned}\right\} \text{同时是临界的.} \tag{10.86}$$

因此, 自然序参数有无限多个分量. N–A–C 点的自然描述使我们从一种涨落转到另一种涨落, 这在 Chen-Lubensky 模型中表现得最为自然 [104].

• 考虑以前的质量密度涨落

$$\widetilde{\rho}(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}) - \overline{\rho}$$

这里 $\overline{\rho}$ 是平均密度.

• 在 z 轴上固定向列相指向矢. 在波矢 $q_{\parallel}, q_{\perp}$ 构建质量密度波的倾向简单地由自由能密度表示, 在 Fourier 空间里直接写为

[536]

$$\int F\mathrm{d}^3r = \sum_q \frac{1}{2}(r + D_{\parallel}(q_z^2 - q_{\parallel}^2)^2 + C_{\perp}q_{\perp}^2 + D_{\perp}q_{\perp}^4)\widetilde{\rho}(q)\widetilde{\rho}(-q) + \sum_{q,q',q''} \frac{u}{4}\widetilde{\rho}(q)\widetilde{\rho}(q')\widetilde{\rho}(q'')\widetilde{\rho}(-q-q'-q'') \tag{10.87}$$

r 的符号变换有利于非零 $\widetilde{\rho}$ 的出现, 并且 $(u > 0)$ 为模型提供了稳定性; 第二项有利于质量密度波 $q_z = \pm q_{\parallel}$ 的凝聚. 根据第二项和第三项我们能够描述从近晶 A 相到近晶 C 相变化的特征.

1. 当 $C_{\perp} > 0$, 涨落显然是类 $\mathrm{S_A}$ 型, 即, 以 $q_{\perp} = (q_x^2 + q_y^2)^{1/2} = 0, q_z = \pm q_{\parallel}$ 为中心.

2. 当 $C_{\perp} < 0$, 涨落是以两个环为中心: $q_{\mathrm{p}} = (-C_{\perp}/2D_{\perp})^{1/2}, q_z = \pm q_{\parallel}$. "晶体学" 的倾斜 ω 是这样定义的: $\tan\omega = q_{\parallel}^{-1}(-(C_{\perp}/2D_{\perp}))^{1/2}$.

因此, 凝聚相的本质是由 $C_{\perp}$ 的变化所控制. 在一个单组分系统中 $C_{\perp}$ 的符号改变一般发生在比 r 低的温度. 随着温度的降低, 我们观察到相的序列为: N–A–C. 在比较少的情况下, $C_{\perp}$ 的符号改变发生在高于 r 的温度: 它们产生一个直接的 $\mathrm{N-S_C}$ 相变. 为了得到 $\mathrm{N-S_A-S_C}$ 点, 我们需要控制两个外参数, 比如温度 (T) 和压强 (P), 或者, 在一个二元混合物中的温度和浓度 (注意, 化学势可能更适合). 因此, 通常的 Landau 假设现在为

$$\left.\begin{aligned} r &= r_1(T - T_0) + r_2(P - P_0) \\ C_{\perp} &= C_1(T - T_0) + C_2(P - P_0) \end{aligned}\right\} \tag{10.88}$$

此处 T_0, P_0 定义了在平均场近似中 N–A–C 点的位置. 相图如图 10.8 所示.

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{N-S_A}\ \text{线}: \quad r = 0 \\ &\mathrm{N-S_C}\ \text{线}: \quad r = \frac{C_{\perp}^2}{2D_{\parallel}} \\ &\mathrm{S_A-S_C}\ \text{线}: \quad C_{\perp} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{10.89}$$

$C_{\perp}$ 和 r 同时化为零定义了 N–A–C 点为 Lifshitz 点. 在参考文献 [105] 和 [106] 中能够找到类似情形的一般重正化群的研究, 但是近晶相中的旋转不变性和缺少长程序使问题变得很困难. 在以前几节中, 我们已经看到在 $\mathrm{N-S_A}$ 和 $\mathrm{S_A-S_C}$ 相变中所遇到的困难. 我们还得加上在 $\mathrm{N-S_C}$ 相变

中所遇到的困难. 微扰展开 [107, 108] 揭示了问题的一些特性. 为了说明涨落的作用, 我们写出 ($\widetilde{r} = r - C_\perp^2/2D_\parallel$) [537]

$$r^{\text{eff}} = \widetilde{r} + u\langle\widetilde{\rho}^2\rangle \tag{10.90}$$

其中

$$\langle\widetilde{\rho}^2\rangle = \int \mathrm{d}^3q\langle\rho(q)\rho(-q)\rangle \tag{10.91}$$

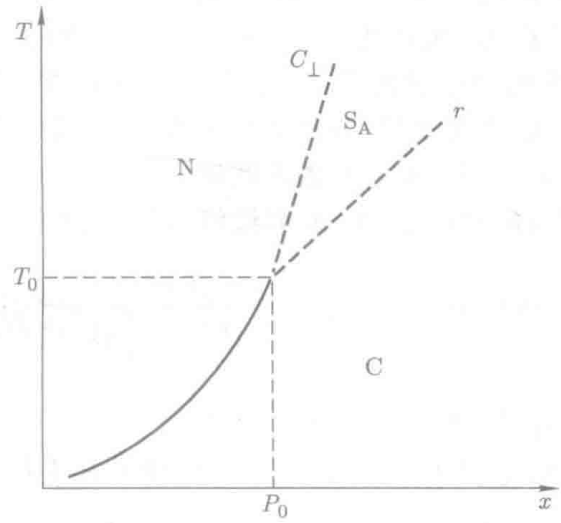


图 10.8 Chen-Lubensky 模型所预言的典型的 $N-S_A-S_C$ 平均场相图. 为了重复图 10.10 所示的实验相图的总体特点, 我们任意选择 r 和 $C_\perp$ 轴. 虚线代表二级相变.

并且

$$\langle\rho(q)\rho(-q)\rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{\widetilde{r} + D_\parallel(q_z^2 - q_\parallel^2)^2 + D_\perp(q_\perp^2 - q_\mathrm{p}^2)^2} \tag{10.92}$$

对于最重要的项, 我们得到

$$r^{\text{eff}} = \widetilde{r} + uq_\mathrm{p}a\ln\left(\frac{b}{r^{\text{eff}}}\right) \tag{10.93}$$

这里 a, b 都是不重要的常数. 对数来自 (10.86) 式所定义的两个环近邻的积分.

不管 $\widetilde{r}$ 可能是多大的负值, (10.93) 式总是有 r^{eff} 作为 $\widetilde{r}$ 函数的正值解. 这就意味着, 只要有任何 $N-S_C$ 相变, 它一定是一级相变 [107, 108]. 我们也看到这个效应的强度和 q_p 成正比: 不连续性必然随 q_p 化为零.

当沿着 $N-S_C$ 线趋近于 N–A–C 点时, $N-S_C$ 潜热消失, 这个现象首先是用常规技术 [101,102]、高分辨 a.c. 量热法 [109, 110] 发现的, 最近又 [538]

用高分辨绝热量热法观察到 [74, 111]. 尽管潜热似乎多半就在 N–A–C 点化为零, 但是在实验上不可能完全有把握接近这个事实. 最后, A–C 相变在, 或者接近 N–A–C 点转到 Landau 三临界点.

类似于我们在第 10.1.3 节中进行的讨论也能用来预言 Frank-Oseen 弹性常数的行为. 在 $N-S_A$ 问题中, 集成体积的环形形状产生一个 ξ^2 而不是 ξ 发散 [104]. 注意, 与 $N-S_A$ 的情形正相反, 所有三个弹性模量 K_1, K_2, K_3 都发散 [103]. 远离多临界点的光散射实验与这个 ξ^2 的发散相一致, 但是证明了接近多临界点时倾斜和层涨落的重要性 [112].

注意, 为了计算 K_1 重正化, 我们需要 (10.87) 式的协变表达式. 在实空间, 很自然地将 $(\boldsymbol{n}\cdot\nabla)$ 取代 ∇_z 并且用 $[\nabla-\boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\nabla)]$ 取代 $\nabla_\perp$. 同样的表达式对 $C_\perp>0$ 也是成立的, 并且我们能验证, 当取适当的极限以及包括局域的 Frank-Oseen 能, 这个表达式就化为 (10.15) 式.

在向列相, 从 (10.87) 式得到 X 射线漫散射截面为

$$\sigma(q)\propto\langle\rho(-q)\rho(-q)\rangle=\frac{k_BT}{r+D_\parallel(q_z^2-q_\parallel^2)^2+C_\perp q_\perp^2+D_\perp q_\perp^4} \tag{10.94}$$

- 如果 $C_\perp>0$, 它就是类 S_A 型.
- 如果 $C_\perp<0$, 它是在 (10.85) 式定义的两个环上的极大值.

除了在最接近 N–A–C 点的邻近以外, 实验很好地证实了这些预言的合理性 [113]. 特别是, 在向列相很好地确立 $C_\perp=0$ 线的存在, 并且发现在 $\overline{8}$S5.$\overline{7}$S5 (4–辛氧基和庚氧基苯甲酸–4′–戊基苯硫酚酯) 中基本上平行于 N–I 线, 但是在 $\overline{7}$S5+80CB (80CB=4–(4′–辛氧基苯基) 苯氰) 中则不是这样.

在参考文献中 [114-117] 能找到其他的理论方法, 在这些方法中, 质量密度波和倾斜被当做独立的耦合变量. 与 Chen-Lubensky 模型的差异来自于特别的物理假设: 如果包括对称性所允许的所有耦合, 那么在同样的展开级上它们应该与 (10.87) 式一样. 既然我们知道, 在接近 S_A-S_C 相变线时, 六次项很重要, 所以在参考文献 116 中包括了六次项. 参考文献 [117] 包括了各向同性的描述, 并且预言 $C_\perp=0$ 线应该平行于 N–I 边界.

在所有这些理论方法中, 还没有评估在最接近 N–A–C 点的邻近涨落的作用. 第 10.1.8 节中所描述的位错和向错释放图像预言了一个有趣的行为 [118, 119].

[539] S_A-N 和 S_C-S_A 熔化应该是 (逆) 类氦二级相变. 这就暗示, 无论何时 $N-S_A$ 和 S_A-S_C 二级相变线相遇, 它们就会定义一个四临界点 (如果

所有的线都是二级的) (图 10.9). 最重要的结果就是存在一个新的双轴向列相, 其中层法线涨落的方位简并被破坏了 (图 10.9).

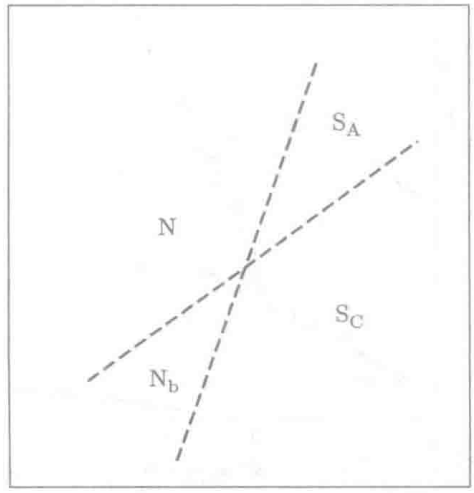


图 10.9 按照位错向错熔化模型所得到的 $N-N_b-S_A-S_C$ 多临界点 [118]. 在 N_b 相, 图 10.1(b) 所描绘的涨落并不具有方位简并.

温度–浓度平面 [120, 113] 和温度–压强平面 [121] 的高分辨相图揭示了一个显著的普适性 (图 10.10). 相界服从简单的幂定律

$$\left.\begin{aligned} T_{\mathrm{NA}}-T_{\mathrm{NAC}} &= A_{\mathrm{NA}}|X-X_{\mathrm{NAC}}|^{\phi_1}+B(X-X_{\mathrm{NAC}}),\\ T_{\mathrm{NC}}-T_{\mathrm{NAC}} &= A_{\mathrm{NC}}|X-X_{\mathrm{NAC}}|^{\phi_2}+B(X-X_{\mathrm{NAC}}),\\ T_{\mathrm{AC}}-T_{\mathrm{NAC}} &= A_{\mathrm{AC}}|X-X_{\mathrm{NAC}}|^{\phi_3}+B(X-X_{\mathrm{NAC}}),\end{aligned}\right\} \tag{10.95}$$

注意, 因为涨落的原因 T_{NAC} 肯定与 T_0 不同, 并且 X 是压强或者浓度.

所有的实验都与 $\phi_1=\phi_2\simeq 0.57\pm 0.03$ 和 $\phi_3\simeq 1.4-1.7$ 相一致. 按照 (10.95) 式, N–A 和 N–C 在 N–A–C 点相对于平行于温度轴的方向都有相同的陡度, 而 A–C 线的陡度是正交的. 已经提出了另一种拟合, 其中 $\phi_1=\phi_3\simeq 0.67\pm 0.03$ 以及 $\phi_2\simeq 0.87\pm 0.04$. 有了这个拟合, 所有的相界在 N–A–C 点上都是相切的而且平行温度轴 [122]. 这只可能是偶然发生的, 并且是近似的. 确实, 数据所提出的是有一个标度场, 在相界服从幂定律, 但是从 (10.88) 式清楚地看到这些标度场没有理由 (特别是没有对称性理由) 正好是 $(T-T_{\mathrm{NAC}})$ 以及 $(X-X_{\mathrm{NAC}})$. 一个更适当的形式应该是 [540]

$$t=p^{\phi},\ \text{这里 } t \text{ 和 } p \text{ 都与 } T-T_{\mathrm{NA}} \text{ 和 } X-X_{\mathrm{NA}} \text{ 线性相关.}$$

主要的信息是:

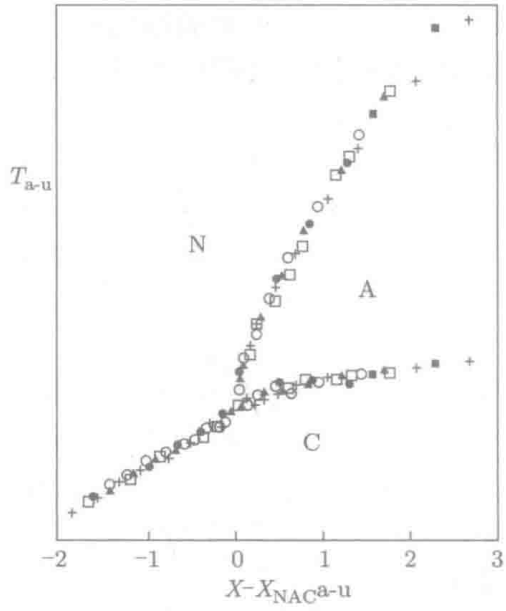


图 10.10 $N-S_A-S_C$ 相图的普适拓扑. 为了得到叠加, 已经重新标定和平移了坐标 [120-122].

- 不存在双轴向列相;
- 相图的实验普适性;
- Chen-Lubensky 模型的框架似乎是有效的, 但是在 N–A–C 点, 很清楚地需要对涨落作全面的分析. Hartree 修正的方向是正确的 [123].

评论: 不存在双轴向列相并不一定使位错–向错释放模型失效. 只要一级线出现, 双轴相就可能被挤出; 即使分开来考虑, $N-S_A$ 和 S_A-S_C 也都将是连续的 [124].

[541] **10.2.6 二维 S_A-S_C 相变**

正如我们已经看到, S_A-S_C 相变属于氦普适类型. 既然预料正常态–超流氦相变具有非常奇特的二维性质, 那么研究在薄膜中 S_A-S_C 相变的特征就是很有意义的了. Harvard 小组在一系列漂亮的实验中进行了这样的研究 [125-127]. S_C 薄膜行为与参考文献 [128] 首先讨论的二维向列相薄膜有些相似. 我们已经在第 7 章中描述了近晶相 $\boldsymbol{c}$ 指向矢的长波长涨落. 这里我们集中讨论拓扑激发 (向错), 它可以按照 Kosterlitz-Thouless 机制驱动相变 [129-131; 也见 128]. 和往常一样, 我们着眼于最简单的可

能的描述.†

首先, 在单一常数近似中, Frank-Oseen 弹性自由能为 (图 10.5; ϕ 是倾斜指向矢和任意轴之间的夹角)

$$F = \frac{1}{2}K\int(\nabla\phi)^2\mathrm{d}^2r \tag{10.96}$$

可以用和第 4 章完全相同的方式讨论向错. 特别地, 一个孤立的向错能为

$$E_0 = \pi K m^2 \ln\left(\frac{R}{a_0}\right) + E_\mathrm{C} \tag{10.97}$$

这里 m 是向错的强度, a_0 是已经讨论过的分子截止, R 是薄膜的总尺寸. 在一个无限的样品中, E_0 是无限的. 具有一个自由向错系统的自由能的主要部分为 (忽略存在的 $\pm m$ 向错对的所有交互作用)

$$F = E_0 - k_\mathrm{B}T\ln\left(\frac{R}{a_0}\right)^2 = (\pi m^2 K - 2k_\mathrm{B}T)\ln\left(\frac{R}{a_0}\right) \tag{10.98}$$

其中第二项来自平移熵.

当 T 足够大时, 自由能为负值: 系统自发地产生向错. 当

$$m = \pm 1; \quad k_\mathrm{B}T_\mathrm{C} = \frac{\pi}{2}K_\mathrm{C} \tag{10.99}$$

这个现象首先出现. (10.99) 式暗示, 如果这个机制有效的话, 那么比值 $K_\mathrm{C}/T_\mathrm{C}$ 是普适的, 与所考虑的系统无关. 在下文中我们只考虑 $m = \pm 1$ 的情况.

两个问题:

1. 这个具有自由向错的状态真的是 $\mathrm{S_A}$ 吗?
2. 在这个过程中向错对的作用是什么?

利用电学类比, 其精神类似于我们在第 10.1.8 节中所用的磁学类比, 可以回答这两个问题. 存在位于原点的向错线要求在围绕它的任一回路上有 [542]

$$\oint \boldsymbol{m}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{l} = \pm 2\pi \tag{10.100}$$

其中 $\boldsymbol{m}$ 等同于向错线核心以外的 $\nabla\phi$. 在每一点引入垂直于 $\boldsymbol{m}$ 的电场 $\boldsymbol{E}$, (10.100) 式就变成

$$\boldsymbol{E} = (\widehat{\boldsymbol{z}}\times\boldsymbol{m})(-2\pi K) \quad (\widehat{\boldsymbol{z}}\text{ 垂直于膜}) \tag{10.101}$$

† 当长波长涨落也被包括时, 我们仍然能够获得一个像 (10.107) 式这样的条件, 但是我们必须更加仔细 (例如, 见参考文献 [132]).

$$\int_{\Gamma} \boldsymbol{E} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s} = \pm 4\pi^2 K \tag{10.102}$$

现在这里 $\mathrm{d}\boldsymbol{s}$ 垂直于曲线 Γ, 这表明 $\boldsymbol{E}$ 遵循 Gauss 定理

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E} = \pm \frac{4\pi}{\epsilon} \delta \tag{10.103}$$

$$\epsilon = 1/\pi K \tag{10.104}$$

δ 是二维 Dirac 分布. 如果我们现在有一个局域向错密度, 那么

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho(r) \tag{10.105}$$

其中 $\rho(r) = n_+ - n_-$ 是每单位面积正向错和负向错数目之差. 既然向错遵循守恒定律, 那么在无外界施加的形变时, 正向错和负向错数目相等

$$\int \rho(r) \mathrm{d}^2 r = 0 \tag{10.106}$$

对 (10.96) 式求极小, 要求

$$\operatorname{div} \boldsymbol{m} = 0$$

即

$$\operatorname{curl} \boldsymbol{E} = 0 \tag{10.107}$$

这就完成了静电类比.

在近晶 $\mathrm{S_C}$ 相中, 不可能存在自由向错, 但是相反符号的向错对具有有限的能量, 即 (记得在第 4.2.2.1 节中的问题),

$$F_{\mathrm{i}} = 2\pi K \ln\left(\frac{|r - r'|}{a_0}\right) + \text{常数} \tag{10.108}$$

[543] 这就意味着, 只要温度不等于零, 就存在有限数目的向错对, 其作用就像电解质中的偶极子密度.

因此我们预料, 在大范围内, 像 (10.97)、(10.103) 和 (10.104) 的宏观方程仍然有效, 但是其常数被向错对的场屏蔽所重正化了. 更精确地

$$\epsilon_R = \epsilon + 4\pi\chi \tag{10.109}$$

其中 χ 是系统宏观极化率. 利用 Frank 模量, (10.109) 式为

$$K_{\mathrm{R}} = \frac{K}{1 + 4\pi^2 \chi K} \tag{10.110}$$

它与 (9.60) 式完全相似.

这个二维问题吸引人的特点就是, 它允许用一个重复过程来计算 ϵ_{R}. 令人感到惊奇的是所得到的相变不是因为无限大的 χ (即, 作为在 $\mathrm{N}-\mathrm{S_A}$ 相变的零 K_{R}), 而是因为与 (10.99) 式相一致的有限的 χ.

讨论如下: 首先我们从短长度尺度开始, 将所有的向错结成对 (既然有 $\int \rho(r)\mathrm{d}^2r = 0$, 所以这是可能的), 这使得我们能够定义间隔为 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ 的向错对的数目为 $P(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)\mathrm{d}^2r\mathrm{d}^2r'$. 既然我们处理的是热平衡问题, 那么我们就应该有

$$P(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) \propto \exp(-E_{\mathrm{i}}/k_{\mathrm{B}}T) \tag{10.111}$$

(10.111) 式忽略了向错对之间的相互作用, 并且只对向错对的 "稀薄气体" 有效.

我们现在接受一个思想, 即, 我们能够定义一个介电常数 $\epsilon(|r-r'|)$, 其中向错对之间的间隔小于 $|r-r'|$ 距离的屏蔽已经考虑进去了. 特别地, 利用在 (10.108) 式中将 $K(|r-r'|)$ (或者 $\epsilon(|r-r'|)$) 取代 K (或者 ϵ) 给出了 E_{i}.

现在由 (10.109) 式我们得到

$$\epsilon(r+\mathrm{d}r) = \epsilon(r) + 4\pi\mathrm{d}(\chi) \tag{10.112}$$

这里 $\mathrm{d}(\chi)$ 对应于所有间隔距离为 r 的向错对的极化率, 这简单就是一个向错对的极化率 $|r-r'|^2/k_{\mathrm{B}}T$ 乘上每单位面积向错对的数目

$$\mathrm{d}\chi = \frac{|r-r'|^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\cdot 2\pi|r-r'|P(|r-r'|)\mathrm{d}r' \tag{10.113}$$

或者, 令 r 从原点算起, 则有

$$\frac{\mathrm{d}\epsilon(r')}{\mathrm{d}r'} = \frac{4\pi^2 r'^3}{k_{\mathrm{B}}T}P(r') \tag{10.114}$$

我们仍然需要一个 $P(r')$ 的方程. 按照 (10.111) 和 (10.108) 式, 它简单地为 [544]

$$P(r'+\mathrm{d}r') = P(r')\exp(-2\mathrm{d}r'/r'k_{\mathrm{B}}T\epsilon(r')) \tag{10.115}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}P(r')}{\mathrm{d}r'} = \frac{2P(r')}{r'\epsilon(r')k_{\mathrm{B}}T} \tag{10.116}$$

我们对于宏观行为感兴趣, 即, $r\to\infty$; 因此我们不得不用短长度尺度条件来积分 (10.114) 和 (10.116) 式

$$P(r\simeq a_0) \simeq a_0^{-4}\mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{c}}/k_{\mathrm{B}}T)} \tag{10.117}$$

前因子对应于位置的有效性, 核心能的 Boltzmann 因子为

$$\epsilon(r \simeq a_0) = 1/\pi K = \epsilon_0 \tag{10.118}$$

既然在这些短长度尺度上我们不指望屏蔽发生, 那么 (10.118) 式就与 (10.104) 式相同.

求解 (10.114) 和 (10.116) 式并没有很大的困难. 令 $r' = a_0 e^l, \widehat{\epsilon} = k_{\mathrm{B}} T\epsilon, y^2 = r'^4 P(r')$, 就得到

$$\frac{\mathrm{d}\widetilde{\epsilon}}{\mathrm{d}l} = 4\pi^2 y^2 \tag{10.119a}$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}l} = (2 - \widetilde{\epsilon}^{-1})y \tag{10.119b}$$

或者, 求 (10.119a) 的导数, 再利用 (10.119b), 就有

$$\frac{\mathrm{d}^2\widetilde{\epsilon}}{\mathrm{d}l} = 2(2 - \widetilde{\epsilon}^{-1})\frac{\mathrm{d}\widetilde{\epsilon}}{\mathrm{d}l}$$

然后积分得

$$\frac{\mathrm{d}\widetilde{\epsilon}}{\mathrm{d}l} = 4(\widetilde{\epsilon} - \widetilde{\epsilon}_0) - 2\ln\left(\frac{\widetilde{\epsilon}}{\widetilde{\epsilon}_0}\right) + 4\pi^2 \mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{c}}/k_{\mathrm{B}}T)} \tag{10.120}$$

其中 (10.117) 和 (10.118) 式都是满足的.

这个相表现得像近晶 C 相, 如果 r 比较大 (相应地 l 也大), 那么 $\widetilde{\epsilon}$ (或者 $K(r)$) 就达到一个确定的极限. 这就要求存在 $\widetilde{\epsilon}$ 的值, 使得 $\mathrm{d}\widetilde{\epsilon}/\mathrm{d}l$ 化为零. 方程

[545]

$$\widetilde{\epsilon} - \widetilde{\epsilon}_0 + \pi^2 \mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{c}}/k_{\mathrm{B}}T)} = \frac{1}{2}\ln\frac{\widetilde{\epsilon}}{\widetilde{\epsilon}_0} \tag{10.121}$$

的图解如图 10.11 所示. 当 ϵ_0 足够小时, 方程 (10.121) 式有两个解, 但是既然递推关系从 ϵ_0 开始, 并且 ϵ 单调地增加, 那么最小解对应于大距离时的实验值 ϵ. 随着 ϵ_0 增大, 对数的贡献减小: 当 $\epsilon = \epsilon_{\mathrm{c}}$ 时, 两个解重合. 当 (10.121) 式和它的导数有效时, 就得到这种情况. 这就暗示了

[546]

$$\widetilde{\epsilon}_{\mathrm{c}} = 1/2 \tag{10.122}$$

这个条件和 (10.99) 式相同, 其中在大的 r 或宏观极限取 ϵ 和 K. 另一方面, (10.121) 式将相变温度和 K 的局域值以及核心能 E_{c} 联系起来. 如果进一步增加 ϵ_0, 那么 (10.121) 式就不再有任何解, ϵ 随 r 趋向无限大.

现在我们能够回答两个问题.

1. 当 $\epsilon_0 < \epsilon_{\mathrm{oc}}$ 或者 $T < T_{\mathrm{c}}$, ϵ 在大尺度范围内有确切的值. 既然可以确定 Frank 模量 $K = 1/\pi\epsilon$, 那么这个系统处在近晶 C 相.

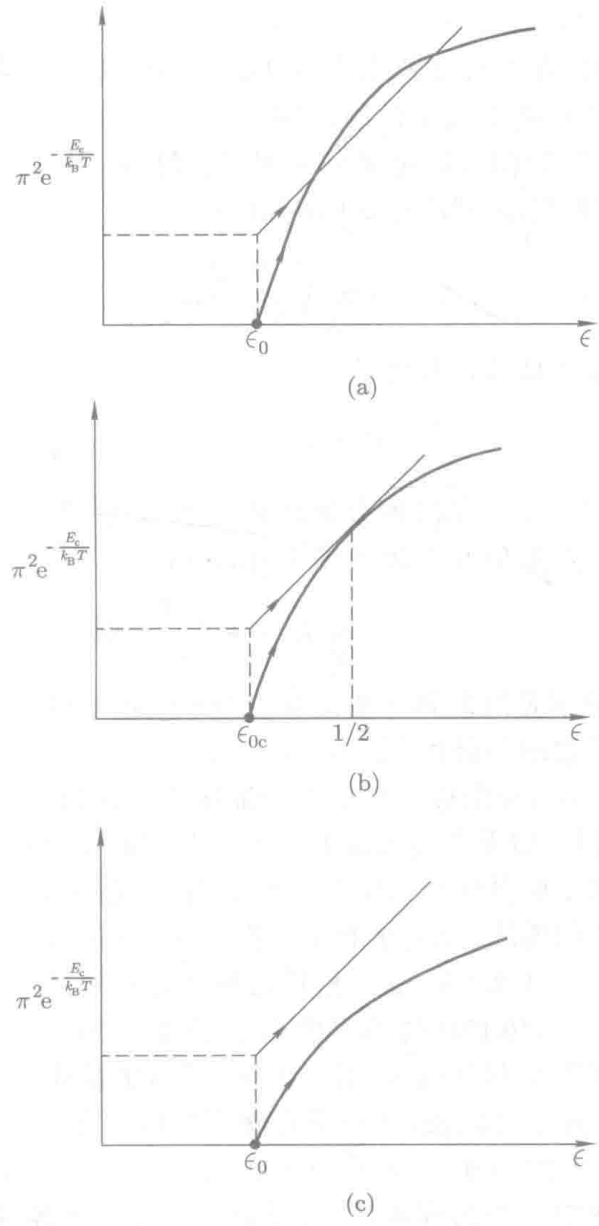


图 10.11 图解方程 (10.121) 式: 直线代表方程 (10.121) 式的左边, 曲线代表方程的右边. (a) $\epsilon_0 < \epsilon_c$: 既然 $\epsilon(l)$ 从 ϵ_0 开始增加, 所以曲线和直线有两个交点, 第一个交点在物理上是相关的; (b) $\epsilon_0 = \epsilon_{0c}$: 在大的范围, 介电常数被驱动向着 1/2; (c) $\epsilon_0 > \varepsilon_c$: 直线和曲线没有交点, 介电常数趋于无限.

2. 当 $\epsilon_0 > \epsilon_{oc}$ 或者 $T > T_c$, 当研究的范围越来越大时, ϵ 趋向无限大. 对应的 Frank 模量趋向零, 这就是近晶 A 相的特征.

当 $T < T_c$ 时, 在大尺度范围内, $r^4 P(r)$ 化为零: 向错只在小尺度范围

内起作用.

当 $T > T_c$ 时, 在大尺度范围内, $r^4P(r)$ 发散, 这简单地意味着向错在 K 趋向零的过程中起着决定性的作用.

当 $T > T_c$ 时, 我们可以定义一个相关长度, 超过这个长度,C 型涨落便不再相关了 (典型地, $r^4P(r) \simeq 1$ 的长度)

$$\xi \simeq a_0 \exp\left(\frac{\text{常数}}{\sqrt{T-T_c}}\right) \tag{10.123}$$

如果自由能的临界部分由标度给出

$$F_s \propto k_B T/\xi^2 \tag{10.124}$$

这就暗示着在相变时不存在热力学奇异性, 即使是比热.

弛豫单一常数近似并不改变图像 [133, 134]; 基本上, 我们只需设

$$K = \frac{1}{2}(K_s + K_b) \tag{10.125}$$

此处 K_s 和 K_b 分别是展曲和弯曲模量. 在铁电 S_C^* 相的情况中, 也已经证明电相互作用是忽略不计的了 [134].

Kosterlitz-Thouless 图像的价值在于证明了存在没有热力学奇异性的连续相变的可能性, 以及相变温度和刚性模量之间的普适关系. 它激励了向着理解二维相变所做的令人印象深刻的努力. 连续相变的确切存在受到了计算机模拟的挑战 [135]; 也有文献报道在比热中存在尖点 [136][137]. [547]

实验的结果是什么? 近晶 C 相膜是相当独特的, 因为它们完全没有衬底. 像 (10.99) 和 (10.122) 式不可能直接测量: 在接近相变时, Frank 模量太小以致很难直接测量出来. 另一方面, 可以测量倾斜角, 并由此推断出 K 的值. 鉴于满足 (10.122) 式要求在相变时倾斜角 θ 为 4.5°, 所以实验揭示了在 4° 到 5° 之间 θ 出现一个陡降 [127]. 这说明 Kosterlitz-Thouless 抓住了二维相变中一些物理本质. 还没有办法进行热容量测量, 但是, 将如我们在下节中所看到的, 对六方薄膜已经进行了漂亮的实验. 明确陈述 (10.123) 和 (10.124) 的关系仍然为时过早, 但是它们证实了连续二维相变的存在.

10.3 包含六方相的相变

10.3.1 $S_A \leftrightarrows S_{BHex}$ 相变

我们在第 1 章中已经看到 S_{BHex} 相和 S_A 的差别在于 X 射线漫散射环存在一个对应于面内分子相关性的六次调制. 当一束与近晶层面垂直

的 X 射线入射到近晶相时 (图 10.12), X 射线散射强度极大值的角分布可以写为

$$I(\chi) = I_0 + I_6 \cos 6(\chi - \phi) + \text{更高阶的谐函数} \tag{10.126}$$

这里 χ 是波矢转移到层面内的分量 $\boldsymbol{q}$ 和任意参考轴 x 之间的角度. [548]

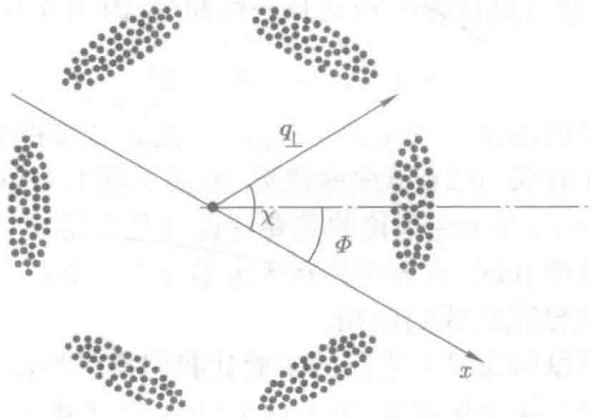


图 10.12 典型的 X 射线漫散射花样, 对应于 S_{BHex} 相中的面内序 (波矢转移平行近晶平面转移).

- 在近晶 S_A 相: $I_6 = 0$.
- 在 S_{BHex} 相: $I_6 \neq 0$.

(10.126) 式的结构类似于 (10.1) 式. 因此利用第 10.1.1 节中的同样步骤, 我们能够选择一个复序参数

$$\psi_6 = I_6 e^{6i\phi} \tag{10.127}$$

既然又是一个复序参数, 那么就可以写出完全类似于 (10.11) 式的 Landau 自由能, 并且我们预料 $S_A - S_{BHex}$ 相变属于超流氦普适类型 [139].

特别地, 比热指数应该是负值

$$\alpha = -0.007 \tag{10.128}$$

从高分辨交变量热法和折射率测量得到了有序值为 0.6, 这与现有的任何理论都不一致, 但离三临界值 0.5 不太远 [140, 141]. 我们在这些系统中常常看到的短程人字形序可能是以类似于我们在第 10.1.1 节和第 10.2.4 节中描述的方式造成三临界点存在的原因 [142]. 然而, 它不一定有把握能解释在许多化合物和宽广组分范围的混合物中都观察到的 0.6 这个有

序值. 利用接近 $S_A \Leftrightarrow S_{BHex}$ 相变时相当大的声衰减方法展现了六方序参数和质量密度的强烈耦合以及涨落的重要性 [143].

有许多其他的相变与六方序有关, 比如像

$$S_{BHex} \Leftrightarrow S_{BXtal}, \quad S_C \Leftrightarrow S_F, \quad S_F \Leftrightarrow S_G, \quad 等$$

(记得: 实际上, S_{BXtal} 和 S_G 都是晶体.)

在三维中, 向着晶体相的相变是一级相变, 因为存在着立方不变性

$$\rho(\boldsymbol{q}_1)\rho(\boldsymbol{q}_2)\rho(-\boldsymbol{q}_1, -\boldsymbol{q}_2)$$

在二维的位错释放图像中, $S_{BHex} \Leftrightarrow S_{BXtal}$ 可能是二级相变 [144,145]. 这个讨论非常类似于在第 10.2.6 节中的情形. 如同早期 Landau-Lifshitz 暗示的那样,Halperin-Nelson-Young 理论的重要评论就是位错破坏了位置长程序, 而并没有破坏键序 [146]. 六方序存在于近晶相中是 Halperin-Nelson-Young 键序概念的一次漂亮的成功应用.

[549] 在只有几层厚的薄膜上进行的实验让我们得以类似在第 10.2.6 节所讨论的方式检验二维熔化理论. 为了这个目的, 已经建立了一种巧妙的交变量热法技术, 它清楚地表明二维和三维行为之间的差异 [147, 148]. 正如在第 10.2.6 节中所陈述的那样, 这些实验证实了连续 $S_A - S_{BHex}$ 相变的存在. 已经研究了 8 层、4 层、3 层和 2 层厚的薄膜 [138, 148]. 薄膜最外层和内部的相变温度不同. 实际上, 在超过 4 层厚的薄膜中可以看到三种相变: 最外层的相变, 与最外层相邻层的相变, 其余部分的相变. 第一种对应于一种二维六方 $-S_A$ 相变, 它定性地与预期一致. 其他的相变不可能真正地和预期相比较, 因为从某种意义上说, 这些相变是锁定相变.

引入 I_{12} 谐函数, 也就是构建一个包含 ψ_6 和 $\psi_{12} = I_{12}e^{i12\phi}$ 的 Hamiltonian 函数, 可以描述 $S_I \Leftrightarrow S_F$ 相变. 在形式上, 这个问题类似于在 S_A 相中单层–双层序, 我们将在第 10.4.3 节中讨论. 有趣的一点就是预言了一个类似于 S_I 和 S_F 的新相, 在这个相中, 分子的倾斜介于最近邻方向和这些方向的平分线之间的中间 [149]. 这个相在形式上等价于非公度近晶相, 我们也将在第 10.4.3 节中讨论. 这能够解释在卵磷脂–水系统中观察到这样的一个中间相 [150].

具有六方序最满意的结果关系到 (10.126) 式中更高阶谐函数的研究, 我们将在下节讨论.

10.3.2 六方序的谐函数和标度性质

在 (10.126) 式中我们只给出了六次调制的明确的原则. 除了临界点以外, 总应该有谐函数; MIT 小组在单晶样品上所做的实验可以测量直

到第七阶谐函数 [151]. 它们可以用如下的表达式

$$I(\chi) = I_0 + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} C_{6n} \cos(6n\chi) \right\} + I_{\mathrm{BG}} \tag{10.129}$$

来拟合. 这里 I_{BG} 是背景强度. (10.129) 式写成这样使得 $C_{6n} = 1$ 为完全键序 (为了方便起见, 将原点置于 $\phi = 0$). 换言之

$$C_{6n} = \mathrm{Re}\langle \psi_{6n} \rangle = \mathrm{Re}\langle \psi_6^n \rangle \tag{10.130}$$

一方面, 由平均场分析得到

$$C_{6n} = C_6^n \tag{10.131}$$

另一方面, 实验表明一个相当大的标度具有 [550]

$$C_{6n} = C_6^{\sigma_n} \tag{10.132}$$

$$\sigma_n = n + \lambda n(n-1) \tag{10.133}$$

以及 $\lambda \simeq 0.295$.

在 $\mathrm{S_A} - \mathrm{S_{BHex}}$ 相变近邻, 很容易理解这个结果 [152]. 确实, 可以将

$$H_n = g_n \int \mathrm{d}^{\mathrm{d}} r \mathrm{Re} \psi^n \tag{10.134}$$

这一项加到自由能 (10.11) 式来计算 $\langle \psi_6^n \rangle$, 其中 ψ 由 (10.62) 式给出. C_{6n} 可以表示如下

$$C_{6n} = \left. \frac{\partial F}{\partial g_n} \right|_{g_n = 0} \tag{10.135}$$

其中 F 是与 (10.11) 式相关的自由能加上 (10.134) 式, 被考虑作为一个 Hamiltonian 函数.

接近 $\mathrm{S_A} - \mathrm{S_{BHex}}$ 相变, F 展示出标度性质

$$F(t, g_n) = |t|^{2-\alpha} F\left(\frac{g_n}{t^{\phi_n}} \right) \tag{10.136}$$

这里 $t = (T - T_{\mathrm{TC}})/T_{\mathrm{c}}$ 并且 ϕ_n 是对应于场 g_n 的跨接指数, T_{c} 是 $\mathrm{S_A} - \mathrm{S_{BHex}}$ 相变温度.

由 (10.135) 和 (10.136) 式得到

$$C_{6n} \propto t^{2-\alpha-\phi_n} \propto C_6^{\sigma_n} \tag{10.137}$$

其中

$$\sigma_n = (2 - \alpha - \phi_n)/(2 - \alpha - \phi_1) \tag{10.138}$$

利用 ϵ 展开技术 ($\epsilon = 4 - d$, 这里 d 是空间维度) 可以计算出 ϕ_n [152]. 我们发现

$$\sigma_n = n + x_n n(n-1)/(d-2+\eta) \tag{10.139}$$

这里 η 是与 "反常维度" 相关的指数.

与实验发现的不同, x_n 取决于 n , 但是很微弱, 即

$$x_n \simeq 0.3 - 0.008n \tag{10.140}$$

这与实验相比已是很好了. 事实上, 即使在 (10.139) 式的有效区域之外, (10.132) 和 (10.133) 式似乎也都适用. 可能包括向着三临界行为的跨接, 这将展宽像 (10.133) 式这样关系的有效区域, 但是 λ 变成温度的函数. 这个分析的漂亮之处在于, 在单个实验中, 可以同时测量要求在不同系统中分开工作或者甚至不能预先得到的跨接指数. 例如, 均匀磁场作用在单轴铁磁体上可以得到 ϕ_2, 单轴应力作用在立方铁磁体 [111] 方向上可以得到 ϕ_3, 在结构相变中, ϕ_4 出现最为明显 [152].

[551]

事实上, 尽管最近用电子散射而不是 X 射线真正在 S_{BHex} 相进行了实验 [154], 但是大多数数据都是在倾斜相收集的. 在几个方面这是有意义的.

- 利用平行于近晶层的磁场, 我们在近晶 C 相中得到了单畴样品, 并且在缓慢冷却到倾斜的六方相的过程中保持了取向.
- 我们能够直接验证, 在倾斜六方相 (S_I 或 S_F) 和 S_C 之间没有对称性的变化.

即使在近晶 C 相, 我们确实也能测量六重序, 并且连续地随着它的增加通过所谓的 $S_C - S_I$ 相变 [151]. 因此, 正如已经所陈述的, 要么没有相变, 要么是一级相变 [153]. 我们很容易理解 S_C 相中存在着六重序, 倾斜序参数的六次幂 ψ^6 作为一个场, 作用在 ψ_6 键序参数上.

既然已经报道了一级 $S_C - S_I$ 相变, 那么在适当的相图上必然有一个液体–气体型或者在第 10.2.4 节中详细讨论的 $S_{C^*} - S_{C^*}$ 型孤立的临界点. 事实上, 这个点一定更像将在第 10.4.4 节中所描述的 $S_A - S_A$ 临界点. 它能控制 C_6 快速增加的区域的部分, 而 $\lambda(T)$ 证明是显著地与温度相关, 这与 (10.139) 式不一致.

10.4 挫折近晶相

10.4.1 实验事实

迄今为止, 我们已经考虑 S_A 相由其 $D_{\infty h}$ 点群对称性所表征, 并且沿 C_∞ 轴分子呈周期性地分布. 原则上, 这已足够了, 但是我们想要知道这个

以对称性为基础的分类是否能够表征所有的与近晶 A 相有序相关的各种实验观察. Sigaud 等人在 DB5 – TBBA 双元相图中首先观察到 $S_A - S_A$ 相变的存在 [155, 156], 他们认为问题可能更加复杂 (图 10.13) (DB5 = 4–氰基苯甲酸基苯甲酸–4′–戊基苯酚酯: $C_5H_{11}-\phi-OOC-\phi-OOC-\phi-CN$; TBBA=对苯二亚甲基–二 (4-丁基苯胺): $C_4H_9-\phi-N{=}CH-\phi-CH-N-\phi-C_4H_9$). 两个近晶 A 相有什么不同?

我们用 DB7 取代 DB5 (即, 用 C_7H_{15} 取代 C_5H_{11}) 时: 第三个近晶 A 相出现了 (图 10.14) [157]!

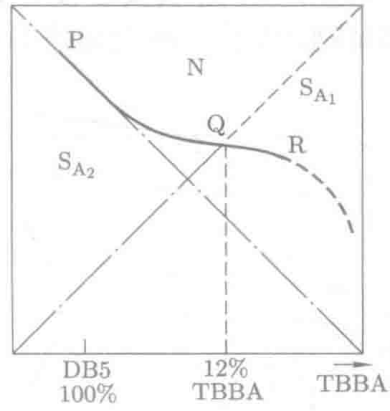


图 10.13 将 DB5 和 TBBA 混合所得到的双元相图 [155, 156]. 注意存在一个 Ising 型的单层–双层相变线.

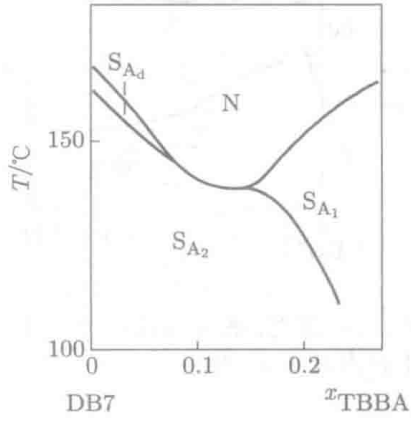


图 10.14 DB7–TBBA 相图 [157]. 注意, 存在一个新的近晶 A 相, 一条一级相变线将它与 S_{A_2} 相分隔开. 在这个相图中, 有三个不同的近晶 A 相和三条 $N - S_A$ 线.

用一个极性更强的称之为 C_5 二苯乙烯 ($C_5H_{11}-\phi-CH{=}CH-\phi-OOC-\phi-CN$) (注意, 它仍然有三个芳香环) 化合物来取代 TBBA, 我们就会发 [552]

现在已经包含两个 S_A 的相图上又出现了一个用 $S_{\tilde{A}}$ 来表示的相 [158]. 用 T8 (C_8H_{17}–O–ϕ–OOC–ϕ–CH=N–ϕ–CN) 取代 TBBA, 那么除了 $S_{\tilde{A}}$ 相外 [159], 还出现了三个 S_A 相 (图 10.15). 富 T8 区域也很有意思, 因为它包含一个重入向列相区域 (N_{Re}): 重入意味着在温度比 S_A 高和低的区域都能发现向列相 [160]. 我们在 DB_n 系列中改变苯甲酸酯连接方向, 并且一起加到 DB7–DB9 相图中: 我们就得到一个双临界点的拓扑典型 [157, 161], [553] 它似乎是与重入行为有关 (图 10.16). 如果我们现在用极化比较大但是空间阻碍也大的硝基 NO_2 来取代氰基, 那么双元相图再次包括三个 S_A 相, 一个看上去像双临界点的重入区域, 以及还有一个用 $S_{\tilde{C}}$ 表示的相 [160] (图 10.17). 在所有前述的情形中, 分子的变化并不大, 但是相图却有显著的不同.

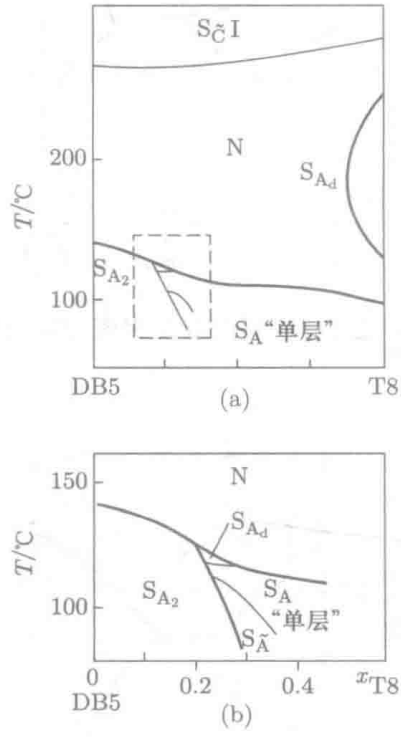


图 10.15 DB5–T8 相图 [159]. (a) 注意, 重入向列相 (N_{re}) 区域较宽; (b) 对应于 (a) 中长方形内部放大的部分, 注意出现了 $S_{\tilde{A}}$ 相.

X 射线揭示了下列相的存在.

• S_{A_1}, 由在倒易波矢 $q_2 \simeq 2\pi/l$ 处出现的准 Bragg 峰表征的单层近晶 A 相, 这里 l 为分子长度. 可能有不同根源的漫散射, 但是唯独重要的就是存在准 Bragg 峰.

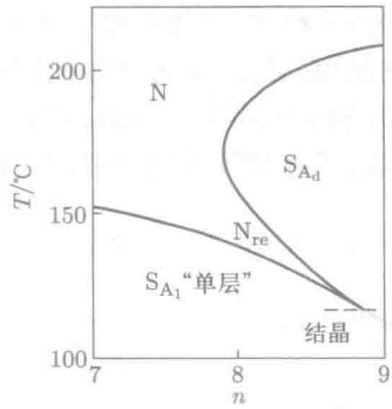


图 10.16 DB7-8 和 8-9 相图放在一起 [157]. 注意宽的重入区域以及 $N-S_{A_d}$, $N-S_{A_1}$ 的拓扑: 表明一个双临界点的存在.

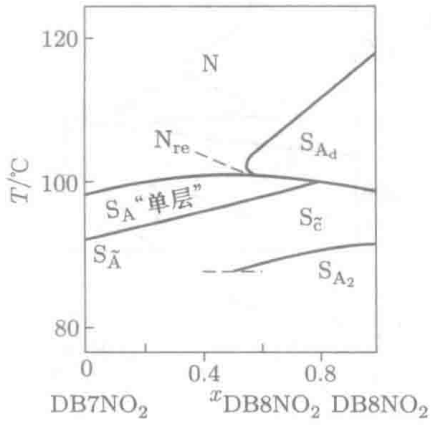


图 10.17 $DB7NO_2-DB8NO_2$ 相图 [160]. 注意有两个 S_A 相 (S_{A_1} 和 S_{A_d}) 被一条一级相界所隔开. $N-S_{A_1}-S_{A_d}$ 再次表明一个双临界点的存在, 临界点与重入有关, 但重入区域的范围比图 10.15 和图 10.16 要小得多. 当 $DB8NO_2$ 的浓度较大时, 注意到出现另一个相: $S_{\tilde{C}}$ 倾斜反相.

• S_{A_2}, 由在倒易波矢 $q_1' = \pi/l$ 处出现的准 Bragg 峰表征的双层近晶 A 相, 这个相的周期是分子长度的两倍. 在 $2q_1' = q_2$ 处自动有另一个 Bragg 峰出现, 当然, 是漫散射峰.

• S_{A_d}, 由在倒易波矢 $q_1 = 2\pi/l'$ 处出现的准 Bragg 峰表征的部分近晶 [554]
相, 这里 l' 对应分子对的长度. 实验发现 l' 在 1 到 2 个 l 之间变化.

• $S_{\tilde{A}}$ 和 $S_{\tilde{C}}$, 称为反相和倾斜反相, 在第 1 章中已经描述了它们. 它们像柱状相那样具有二维有序, 但是局域分子排列类似于近晶相. 更近的
仔细观察像图 10.15 或图 10.17 那样的相图发现 S_{A_2} 以及 $S_{\tilde{A}}$ 或 $S_{\tilde{C}}$ 相被一 [555]
个小的稳定的 $S_{\tilde{A}}$ 反相区域所隔开. $S_{\tilde{A}}$ 和 $S_{\tilde{A}}$ 的差异在于: 在 $S_{\tilde{A}}$ 相中, 二

维晶格是非中心的, 而在 $S_{\tilde{A}}$ 相中, 二维晶格是中心的 (记得第 1 章) [163].

故事到这里并没有结束! 在其他能定性区别的相图中, 我们能够引用 $DB_8ONO_2-DB_9ONO_2$ 和 $DB_9ONO_2-DB_{10}ONO_2$ [164] (图 10.18). 注意, 对于纯的 DB_9ONO_2 来说, 当温度降低时, 相变的序列如下

$$I-N-S_A-N-S_A-N-S_A-S_{\tilde{C}}-S_{C_2}!$$

关于这个多次重入能说些什么?

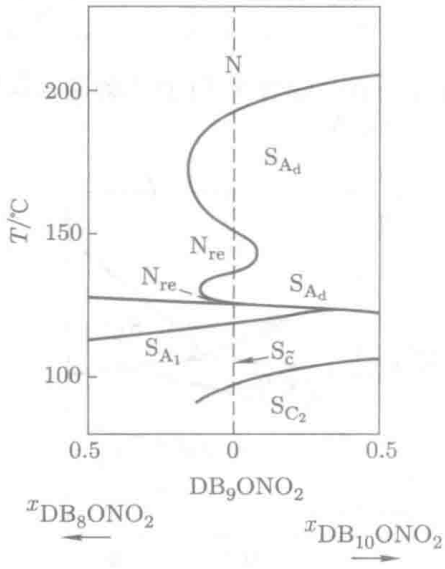


图 10.18 在 $DB_8ONO_2-DB_9ONO_2-DB_{10}ONO_2$ 相图中的多次重入.

我们现在考虑 XC_n 系列 ($C_nH_{2n+1}O-\phi-COO-\phi-OCH_2-\phi-CN$) (图 10.19): 隔开 S_{A_d} 和 S_{A_2} 的一级相变线在相图中间的某处消失了 [165]! 在 90BCB (4-氰基苯甲酸 -4′-壬氧基联苯酚酯: $C_9H_{15}O-\phi-\phi-COO-\phi-CN$) 4M6Cl (1,4-二 (4′-甲基己氧基苯甲酸基)-2-氯苯) 的情况下, 一条 $S_{A_d}-S_{A_1}$ 相变线终止在由近晶相包围的一个闭合向列相畴区中 [166] (图 10.20). Cladis 和 Brand 起了个名字, 叫 "向列相泡" (因为用的是手性化合物, 所以应该叫胆甾相泡). 最后 Ratna 等人认为在 8OCB (4-(4′-辛基苯基) 苯氰: $C_8H_{17}O-\phi-\phi-CN$) 和 DB_7OCN 的混合物中, 存在由两个非公度的准 Bragg 峰所表征的一个近晶 A 非公度相 [167-169] (图 10.21).† 我们能搞清楚这些明显不相关的观察吗?

[556] 在下面几节中, 我们将要证明所有这些系统相同的特征是同时存在

† 最近的实验和这个叙述有矛盾 [170], 这表明在这个系统中, 非公度 Bragg 峰对应一个两相共存.

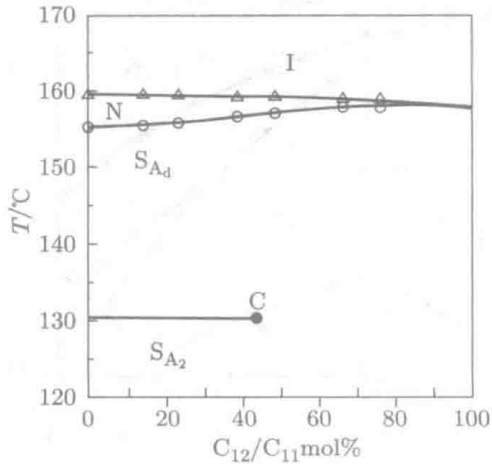


图 10.19 $XC_{12}-XC_{11}$ 相图. 注意 $S_{A_d}-S_{A_2}$ 一级相变线在孤立临界点 C 上消失 [165].

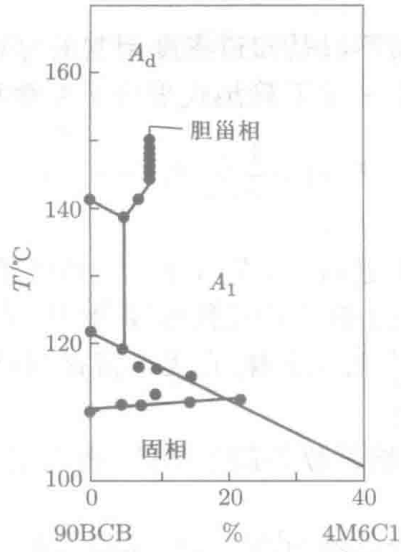


图 10.20 90BCB–4M6Cl 相图. 注意 $S_{A_d}-S_{A_1}$ 一级相变线在一个被称为"胆甾相泡"的闭合胆甾相稳定畴中消失 [166].

两个非公度长度:

1. 分子的;
2. 分子对的.

10.4.2 挫折近晶相的模型 [557]

在前几节观察中所涉及到的大部分分子都是很不对称的. 如果我们

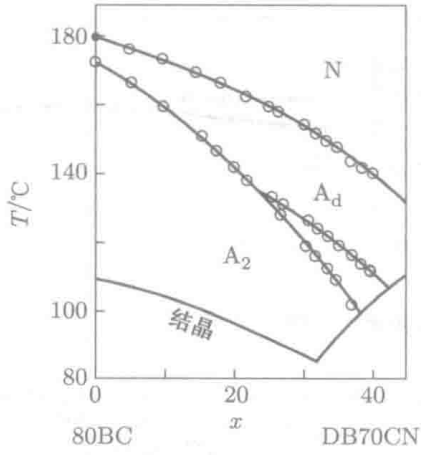


图 10.21 80BC–DB70CN 相图. 注意存在大的两相区 (见 530 页的脚注). 在 S_{A_d} 和 S_{A_2} 两个区域之间所画的线并不对应于相变线, 而是最大比热的轨迹 [168, 162].

要想知道更多的信息而不只是知道密度调制的存在, 那么我们就不能只限于第 10.1.1 节的描述. 一个明确地代表分子矢量对称性的参数是, 例如

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{v}\sum_i P_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) \tag{10.141}$$

其中求和是在体积 v 内进行, P_i 是分子 i 的偶极子. 这个参数描述了一个倾向在分子对的波长上凝聚的反铁电序 [171]. 在下文中大多数的情况下, 我们可以对势做一个简化选择, 在无电荷存在时, 作为一个序参数, 得到 $\boldsymbol{P}$ 为 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = 1/4\pi\nabla\phi$.

当然, 质量密度仍然是相关的序参数, 我们假定它倾向在对应分子长度的波长上凝聚.

游戏规则就是建立一个包含 ρ 和 ϕ 的 Landau 展开式. 我们注意到引入一个与偶极序关联的序参数并不表明对相互作用的本质做任何假设. 实际上, 我们将要使用的 Landau 展开只需要短程相互作用. 相互作用不同的聚合系统有时表现出类似和前一节所描述的行为 [172], 一个同样好的序参数的选择应当是

[558]

$$\phi = \frac{\rho_A - \rho_B}{2}; \quad \rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \tag{10.142}$$

其中我们区分分子中的 A 部分和 B 部分 (比如说, 头和尾), ρ_A, ρ_B, 分别是 A 部分和 B 部分的密度, 再次假定 ρ 在分子长度上凝聚; ϕ 描述头和尾的分离, 因此假定它在分子对长度上凝聚. 在下文中, ϕ 将被称为反铁电序参数.

从 ρ 和 ϕ 的标量性质很简单地得到自由能的展开式; 原则上, 任何 ρ 和 ϕ 的幂次都是允许的. 展开到第四阶为

$$\begin{aligned} F = \int \mathrm{d}v \Big\{ & \frac{1}{2}A_1\phi^2 + \frac{1}{3}B_1\phi^3 + \frac{1}{6}C_1\phi^4 + \frac{1}{2}A_2\rho^2 + \frac{1}{3}B_2\rho^3 + \frac{1}{6}C_2\rho^4 \\ & + A_{12}\phi\rho - \frac{1}{\sqrt{2}}B_{12}\phi^2\rho - \frac{1}{\sqrt{2}}B_{21}\rho^2\phi + \frac{1}{3}C_{12}\rho^2\phi^2 \\ & + \frac{1}{3}C'_{21}\rho\phi^3 + \frac{1}{3}C'_{12}\rho^3\phi \Big\} \end{aligned} \tag{10.143}$$

系统以分子对长度或是以单分子长度形成近晶层的自然倾向用 A_1 和 A_2 表示

$$\left.\begin{aligned} A_1\phi^2 &= a_1\phi^2 + A_1''((\Delta + q_1^2)\phi)^2 + A\frac{1}{1}((\nabla - \boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\nabla))\phi)^2, \\ A_2\rho^2 &= a_2\rho^2 + A_2''((\Delta + q_2^2)\rho)^2 + A\frac{1}{2}((\nabla - \boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\nabla))\rho)^2 \end{aligned}\right\} \tag{10.144}$$

其中 $\boldsymbol{n}$ 是向列相的指向矢, a_1, a_2 取决于两个外部强度参数, 比如温度和压强, 或者温度和化学势, 它们的符号改变驱动相变向着具有非零的 ρ 和 ϕ 的相发展.

我们设

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + \text{复共轭}) \tag{10.145}$$

为了讨论的方便, 我们考虑设 ψ_1 为常数

$$\begin{aligned} (\Delta + q_1^2)\phi &= \frac{\psi_1}{\sqrt{2}}(q_1^2 - q^2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})} + \text{复共轭} \\ \int_V ((\Delta + q_1^2)\phi)^2 \mathrm{d}v &= \mathrm{d}v\psi_1\psi_1^*(q^2 - q_1^2) \end{aligned} \tag{10.146}$$

当 $|q| = q_1$, 这个表达式为极小, 它给出了反铁电序在周期 l' 凝聚的倾向. 同样地, $((\Delta + q_2^2)\rho)^2$ 项有利于在 q_2 波矢 (即, 分子长度) 上密度调制的凝聚. [559]

$((\nabla - \boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\nabla))\phi)^2$ 对 F (或者, 与 ρ 相同) 的贡献表现出近晶层垂直向列相指向矢的倾向. 如果我们忽略 $\boldsymbol{n}$ 的涨落, 这很容易证明. 于是 $\nabla = \hat{\boldsymbol{z}}$, 并且

$$\nabla - \boldsymbol{n}(\boldsymbol{n}\cdot\nabla) = \nabla_\perp \tag{10.147}$$

$$\int_V (\nabla_\perp\phi)^2 \mathrm{d}v = vq_\perp^2\psi_1\psi_1^* \tag{10.148}$$

当 $\boldsymbol{q}_\perp = 0$ 时, 上式有极小值. 很明显, 当像 (10.145) 这样的序参数相关时, 例如 ρ^3 和 ϕ^3 这样的立方项对 F 没有贡献.

应该区分两种情况.

1. $l' \simeq l$. 乘积 $\rho\phi$ 很重要. 为了实现这一点, 我们寻找由 (10.145) 式给出的序参数, 并且

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + \text{复共轭}) \tag{10.149}$$

然后对体积 V 积分

$$\int_V \frac{A_{12}}{2}\rho\phi \mathrm{d}v = \frac{VA_{12}}{2}(\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2) = VA_{12}|\psi_1\psi_2|\cos(\phi_1 - \phi_2) \tag{10.150}$$

其中 $\psi_1 = |\psi_1|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_1}; \psi_2 = |\psi_2|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_2}$. 不管 A_{12} 符号如何, 这种耦合有利于一个锁定两个波的相 (如果 $A_{12} < 0$, 则有 $\phi_1 = \phi_2$; 如果 $A_{12} > 0$, 则有 $\phi_1 - \phi_2 = \pi$). 这意味着我们不能同时满足在 q_2 处 ρ 的凝聚, 在 q_1 处 ϕ 的凝聚, 以及锁定条件 (10.150) 式.

2. $l' \simeq 2l$. 乘积 $\phi^2\rho$ 现在非常重要. 令

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}2qz} + \text{复共轭}) \tag{10.151}$$

并且保持 $\phi = (1/\sqrt{2})(\psi_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}qz} + \text{复共轭})$, 得到

$$-\int \frac{B_{12}}{\sqrt{2}}\phi^2\rho \mathrm{d}v = -V\frac{B_{12}}{4}(\psi_1^2\psi_1^* + \psi_1^{*2}\psi_2) = -\frac{VB_{12}}{4}|\psi_1^2\psi_2|\cos(2\phi_1 - \phi_2) \tag{10.152}$$

(10.152) 式再次有利于锁定 ρ 和 ϕ 的相, 不过波长比为 1 到 2. 在那种情形下 ψ_2 出现作为 ψ_1 的谐函数. 注意 $A_{12}\rho\phi$ 的贡献小到忽略不计.

同时满足 ρ 和 ϕ 在非公度波矢和锁定项 (10.150) 或 (10.152) 式凝聚的倾向是不可能的; 因此命名为挫折近晶相 [173]. 这个名称稍微有点不恰当, 因为它并不对应于一般的与围线积分相关的挫折概念.

[560]

10.4.3 双层、部分双层近晶相, 非公度相和反相

尽管我们不能同时满足非公度性和锁定, 但是一些结构能够提供一个好的折中方案并且对应稳定的状态. 在进行详细计算不同相的稳定区域时, 实际情况并不是这样, 不过有意思的是理解它们如何产生. 我们还得区分 $l' \simeq l$ 和 $l' \simeq 2l$ 这两种情形.

$l' \simeq l$ (10.150) 式的存在表明 ρ 的凝聚总是驱动 ϕ 的凝聚, 反过来也是这样. 没有一些反铁电序, 就没有纯密度调制; 没有密度调制, 也就没有纯的反铁电序. 最简单的解相应于图 10.22(b) 的折中.

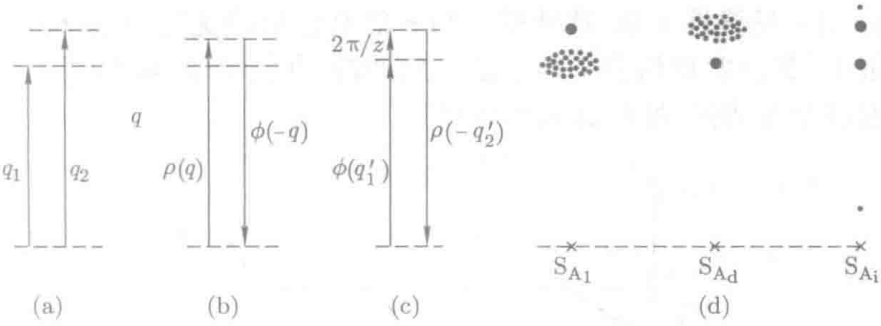


图 10.22 $l' \simeq l$ 情形. (a) 自然波矢: q_2 对应于质量密度调制 ρ, q_1 对应于反铁电序参数. 注意 $q_2 \simeq q_1$; (b) 近晶 A 相折中: 实际波矢 q 介于 q_1 和 q_2 之间; (c) 非公度近晶 $S_{A_{i1}}$: 弹性能被引入一个周期为 z 的公度错的周期排列所释放; (d) S_{A_d}, S_{A_1}, S_{A_i} 典型的 X 射线花样 (波矢转到垂直于层): 十字叉对应于入射光束, 点对应于准 Bragg 斑点,"云" 对应于漫散射. $S_{A_{i1}}$ 中微弱的点很难在实验上观察到.

• 密度和反铁电调制采用了相同的波矢 q; 这耗去了弹性能 (用 $A_1^{\parallel}$ 和 $A_2^{\parallel}$ 来测量), 但通过 (10.150) 式获得了锁定能. 结构就是在通常的近晶 A 相上加上基本上是正弦密度调制和反铁电调制. 实际的层间隔 $a_0 = 2\pi/q$ 根据数目的不同能从 l 变化到 l'. 当 $a_0 \simeq l$, 我们常常说这是单层近晶 S_{A_1} 相, 而当 $a_0 \simeq l'$, 则说这是部分双层近晶 S_{A_d} 相, 但是两者之间并没有定性的差别. 结果我们可以连续地或者通过一级相变从一种情形进入到另一种情形, 在第 10.4.5 节我们再回到这一点. [561]

• 如果我们允许相位 ϕ_1 和 ϕ_2 与 z (即沿着层法线的坐标) 有关, 那么, 我们就可以将 (10.143) 式转换成只包含差值 $(\phi_1 - \phi_2)$ 的表达式, 而这与描述由外磁场产生的胆甾相–向列相的相变是同形的 [173, 174].

胆甾相螺距对应于非公度性 $(q_2 - q_1)$, 扭曲弹性常数对应于 $A_1^{\parallel}$ 和 $A_2^{\parallel}$ 合适的平均值, 磁场对应于锁定系数 A_{12}. 第 6.2.2.3 节的讨论帮助我们理解不同的可能性. 当磁场足够大时, 胆甾相的螺距被展开, 也就是说, 指向矢的角度锁定在磁场方向上. 在我们的情形中这就意味着 $(\phi_1 - \phi_2)$ 是固定的, 而且 ρ 和 ϕ 被锁住: 这就是前一段关于 S_A 的描述. 随着磁场的减小, 我们达到一个临界值, 规则的 Bloch 墙开始形成, 并出现了宏观扭曲. 在我们的情形中, 相位 ϕ_1 和 ϕ_2 在对应于 Bloch 墙的区域中经受一个相对的 2π 相移 (称作公度错, 有时又叫做孤立子, 尽管它们都是静止的实体; 图 10.23): 墙的周期 Z 必须满足图 10.22(c) 所示的波矢守恒规则和 (10.150) 式的锁定条件. 非公度波矢共存的相是非公度近晶相, 用 $S_{A_{i1}}$ 来表示. 在小磁场趋于零的极限情形, 得到了纯的胆甾相结构: 相位差

[562] $\phi_1-\phi_2$ 与 z 呈线性关系, 这使得 ρ 和 ϕ 能有它们的优选值 q_1 和 q_2. 在这个极限中, 非公度相相应于两个独立的调制. 在三维中, 既然两个非公度晶格能够相互渗透, 所以这是可能的.

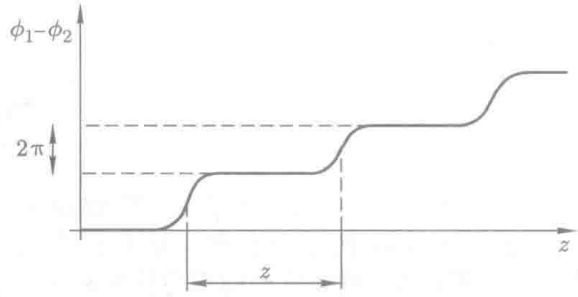


图 10.23 非公度 $S_{A_{i1}}$ 相. 密度和反铁电调制之间的相位差图. 扁平区对应于一个正常的近晶相结构. 在类似于 Bloch 墙的 2π 阶跃中, 两个调制相互独立地发展.

一个非公度近晶 E 相, 尽管严格说来是晶体, 但是也可能与相同的物理有关 [175].

$l'\simeq 2l$ 这种情形比前一种内容要丰富得多. 借助于 $\phi^2\rho$ 耦合和非公度性相互作用, 我们能够发现有六种不同的相. 任何时候波矢相位匹配规则都是满足的, 从 (10.152) 式得到能量, 并且游戏规则就是梯度项尽可能小地损失.

在图 10.24 中有不同的序参数组合和波矢匹配, 这对应于自由能 F 的局部极小以及它们的物理识别, 图 10.25 给出了典型的 X 射线花样.

最简单的情形是 $\phi(q=q_2/2)=0$. 当 a_1 足够大且为正值而 a_2 为负值时就会出现这种情况. 当 $\rho(q=q_2)\neq 0$: 既然周期对应于分子长度, 所以这个相称为 S_{A_1}.

[563] 当 a_1 减到足够小时, 系统获得了能量, 凝聚了非零的 ϕ.

如果波矢共线而且匹配, 那么我们就得到双层近晶 S_{A_2} 相: 基本周期为 $(2\pi/q\simeq 4\pi/q_2)$, 接近两个分子长度. X 射线花样由一个谐波调制所表征. 相变 $S_{A_1}-S_{A_2}$ 对应于在已经凝聚的谐波矩阵 $\rho(2q)$ 中基谐波 $\phi(q)$ 的凝聚. 这个相变可能是二级的并且属于 Ising 普适类 [171]. 理解这一点最容易的办法就是回到 (10.152) 式. 相位匹配要求

$$2\phi_1-\phi_2=0 \pmod{2\pi} \quad (\text{当 } B_{12}>0)$$

或者

$$\left.\begin{aligned}\phi_1&=\phi_2/2,\\ \phi_1&=(\phi_2/2)+\pi\end{aligned}\right\} \tag{10.153}$$

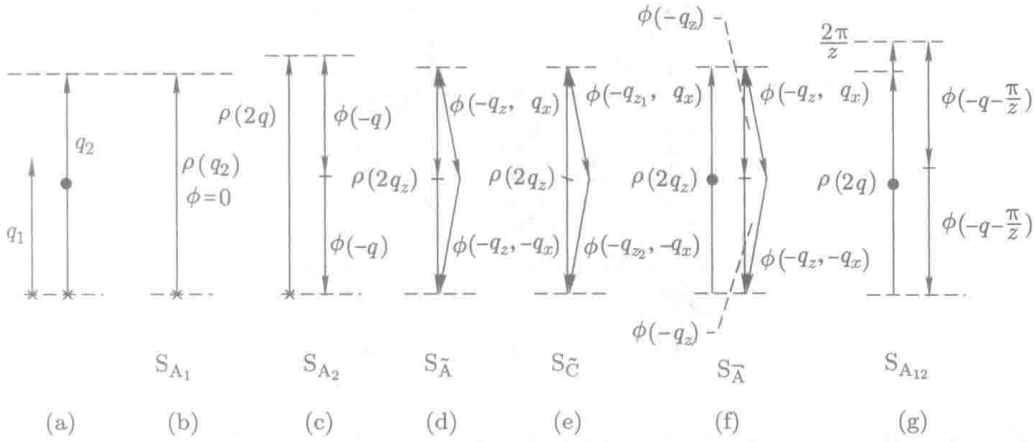


图 10.24 $l' \simeq 2l$ 情形: (a) 自然波矢: q_2 对应质量密度调制 ρ, q_1 对应反铁电序参数, 注意 $q_2 \simeq 2q_1$; (b) 单层近晶 S_{A_1}. 注意缺少反铁电序以及在倒易分子长度空间中波矢的最优值; (c) 双层近晶 S_{A_2}. 密度调制和反铁电序都凝聚了, 注意波矢的精确比 1/2; (d) 近晶 A 的反相 $S_{\tilde{A}}$. 将反铁电波矢相对于质量密度波矢倾斜能使我们释放出压缩应变能, 同时保持波矢匹配; (e) 近晶 C 的反相 $S_{\tilde{C}}$; (d) 的对称性破缺, 但波矢匹配仍然满足; (f) 城墙垛状的近晶 A 的反相 $S_{\bar{A}}$. 图形看上去是 (c) 和 (d) 的叠加; (g) 非公度双层近晶相. 在引入公度错的周期排列后, 现在满足了波矢的匹配, 不过这里的公度错与图 10.23 中的不同, 在那里它们包含 ϕ^2 和 ρ, 而不是 ϕ 和 ρ.

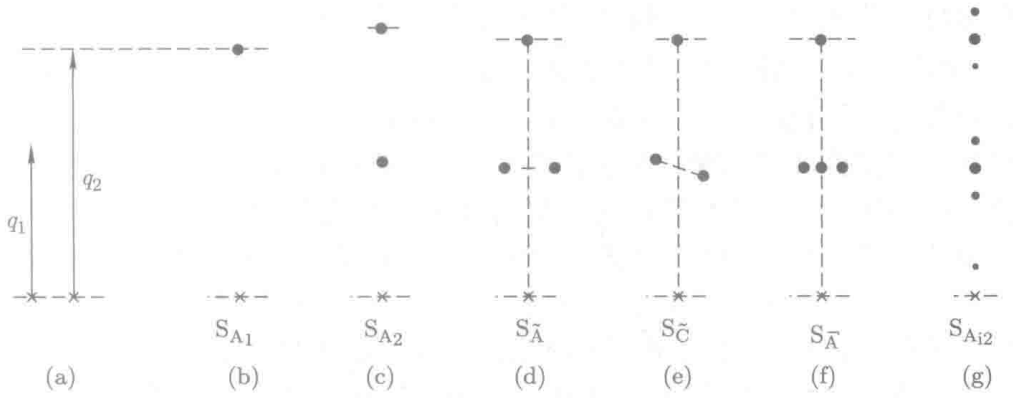


图 10.25 入射光束平行于近晶层的 X 射线典型的花样: (a) 自然波矢; (b) 单层近晶 S_{A_1}; (c) 双层近晶 S_{A_2}; (d) 反相 $S_{\tilde{A}}$; (e) 倾斜反相 $S_{\tilde{C}}$; (f) 城墙垛状反相 $S_{\bar{A}}$; (g) 非公度双层 $S_{A_{i2}}$.

相变对应头尾分离: 一个选择意味着将头置于在一个预先存在的层; 另一个选择意味着将头置于下一层 (图 10.26). 这种双重选择完全对应自旋的向上或向下, 因此属于 Ising 普适类. 更复杂的处理证实了由于层的涨落这个结果要做一些小修正 [176]. 只要考虑 Fisher 重正化, 那么实验就与这个图像符合得相当好 [177–179].

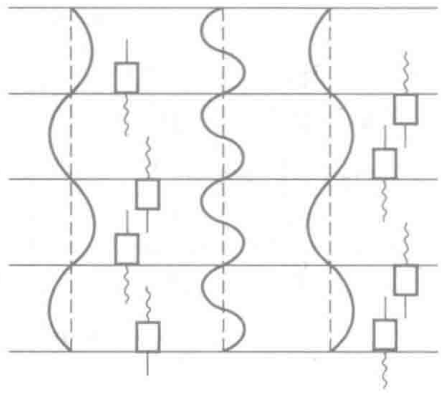


图 10.26 对于一个给定的单层序 (密度调制) 来说, 双层序的两种可能选择 (ϕ 的最大值取做偶极子的最大密度). (左边) 偶极子头位于第一层 (余者随之). (右边) 偶极子头位于第二层.

如果我们选择

$$\left.\begin{aligned}\phi &= \sqrt{2}\cos(q_x x)(\psi_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}q\cdot z} + \text{复共轭})\\ \rho &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}2qz} + \text{复共轭})\end{aligned}\right\} \tag{10.154}$$

[564] 也能得到匹配 [180, 181]. 确实, 有了这个选择, (10.152) 式和 $\int a_1\phi^2$ 都不变. 现在实际的结构波矢要在满足 $2q = q_2$ 和 $q_1 = \sqrt{q^2 + q_x^2}$ 的自然倾向而且选择 q_x 尽可能地小之间做个折中 (比较 (10.148) 式). 由 (10.154) 式给出的物理图像非常简单: 在恒定的 z 沿 x 方向运动, ϕ 的符号周期性地变化, 这意味着我们相继遇到头富集的区域和尾富集的区域, 在中间 ϕ 的振幅趋于零: 这就是说头的数目和尾的数目相等. 在图 10.27 中我们给出了 $S_{\tilde{A}}$ 相的真实空间图像. 纯粹的余弦函数 ($\cos q_x x$) 描述拟合图 10.24(d) 的示意图. 有可能包括更高阶的谐函数 [182], 在那种情形下, 带有墙的图
[565] 像更加合适 [158]. 实验 [163] 和理论 [182] 都证明我们可以连续地从一种结构过渡到另一种结构中. 利用 X 射线散射我们已经很好地证实了类 $S_{\tilde{A}}$ 涨落和 ϕ^2 在 ρ 上逐渐锁定的重要性 [183].

我们也能给出 $S_{\tilde{C}}$ 和 $S_{\tilde{A}}$ 相中 $\phi_1\rho$ 的解析表达式 [181,182]. 然而, 更有说服力的就是回到相的真实空间图像 (图 10.28 和 10.29), 记住头和尾的位置由 ϕ 所决定.

最后可能与图 10.24(g) 的匹配描写了一个 "双层非公度" 相 $S_{A_{i2}}$ [173, 182, 184]. 图 10.30 描绘了它的真实空间图像. 像 S_{A_1} 一样, 它对应一个公度错的周期排列, 但是现在重要的相位差是 $2\phi_1 - \phi_2$, 并且锁定区域具有双层特征. 同样, 极限情形是两个独立的调制相互渗透. 在参考文献 [169]

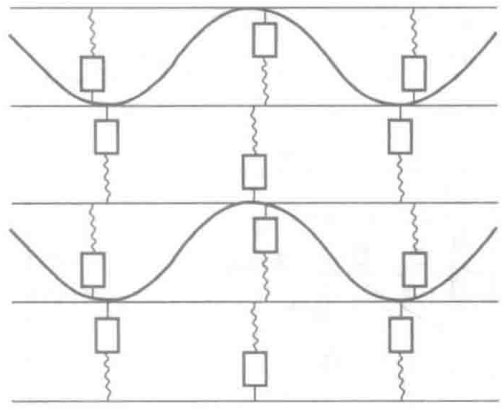


图 10.27 $S_{\tilde{A}}$ 结构的真实空间表象

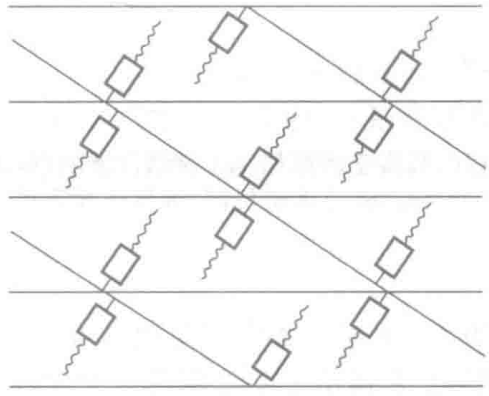


图 10.28 $S_{\tilde{C}}$ 结构的真实空间表象

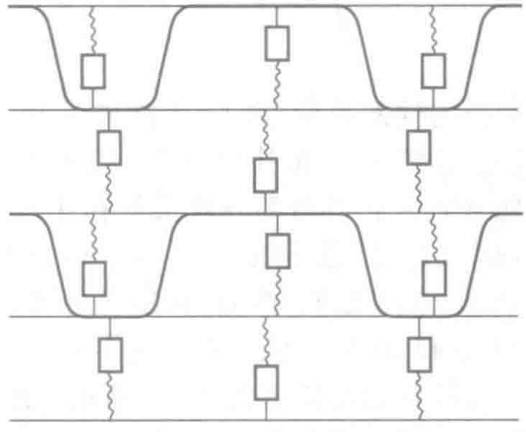


图 10.29 $S_{\bar{A}}$ 结构的真实空间表象

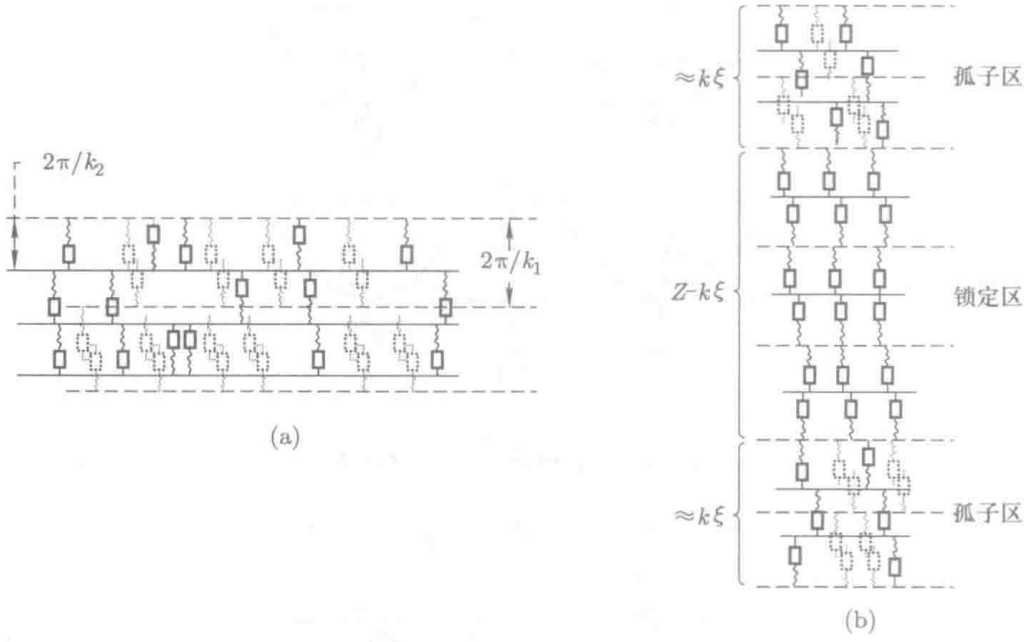


图 10.30 $S_{A_{i2}}$ 非公度相的真实空间结构. (a) 弱耦合极限 (等价于在胆甾相–向列相的相变中一个趋于零的磁场). (b) 公度错机制 (等价于在胆甾相–向列相的相变中的 Bloch 墙机制).

[566] 中报道了公度错的方法. 对这些系统需要用高分辨 X 射线进行分析, 因为在一个其他的情形中, 它揭示了非公度在一个大范围 (几百个埃) 内调制, 但是没有凝聚 [185]. †

对自由能直接求极小就能从 (10.143) 式得到图 10.31(a)–(d) 所示的五种相图的例子.

(a) 对应于弱非公度性的情形 [171]. 注意和图 10.13 的相似性; 即使已经发现了 $S_{A_1}-S_{A_2}$ 三临界点, 拓扑也与实验完全相符.

(b) 当双层弹性常数大到可与部分双层的相比, 随着非公度性增加时所得到的相图 [186][187]. 注意一级 $S_{A_2}-S_{A_d}$ 相变线终止在一个孤立的临界点上. 拓扑和图 10.14 相似, 然而, 在物理上可达到的畴内没有孤立的临界点, 在图 10.19 和 10.20 中可以看到这样的点.

(c) 当相对于 ρ 倾斜 ϕ 的晶格不耗去 "太多的" 能量时, 由中等非公度性所得到的相图 [182,186]. 当与图 10.15 相比时, $N, S_{A_1}, S_{A_2}, S_{A_d}$ 和 $S_{\widetilde{A}}$
[567] 的相对位置是正确的, 但是 S_{A_d} 畴不像实验上表明是闭合的. 更高分辨

† 最近的测量再次证明实际上我们处理的是两相和三相畴 (Prem Patel, Li Chen, 和 Satyendra Kumar; 预印本).

率的实验图应该证实这一点. 更精确的实验证明 S_{A_2} 和 $S_{\tilde{A}}$ 被一个小的 $S_{\tilde{\tilde{A}}}$ 稳定畴所隔开 [163]. 包括更高阶 Fourier 的计算机模拟表明在 S_{A_2} 的邻近 $S_{\tilde{\tilde{A}}}$ 和 $S_{\tilde{A}}$ 有非常相近的能量 [182].

(d) 由较大的非公度性所得到的相图 [182,186], $N, S_{A_1}, S_{A_d}, S_{\tilde{C}}$ 和 S_{A_2} 的相对位置再次与实验相符.

有许多其他可能的拓扑和其他的 "轴" 可以选择 [184]: 平均场计算令人吃惊地给出了很好的结果. 然而, 有三种情形涨落是不能忽略的:

1. $S_{A_1} - S_{\tilde{A}}$ 相变; [568]
2. 图 10.15, 10.16, 10.17 中的重入现象;
3. $S_A - S_A$ 孤立临界点和所联系的 "向列型泡".

后两种情形在下一节中讨论. 第一种情形类似于 $N - S_C$ 相变: 尽管平均场计算预言这个相变可能是连续的, 但是涨落在 $\boldsymbol{q}$ 空间位于一个圆锥上, 它们驱动相变变成一级的 [107], 这个特点被实验很好地证实 [163, 183, 188].

10.4.4 重入行为

Cladis 首先证实了 [189], 在许多不同的系统中已经观察到重入行为.

"重入" 是特别指 $N - S_A$ 问题的吗? 对这个现象有没有普适的解释?

对这两个问题的回答是否定的. 重入行为存在在几个其他的系统中, 利用相互作用的微观描述有时能够理解这种行为. 即使在 $N - S_A$ 问题中, 也可能有不同物理原因的重入.

利用纯粹平均场的讨论可以理解单一重入. 在下文中我们讨论 $S_{A_1} - S_{A_2}$ 相界, 因为它比较简单 (即, 它的二级畴以及可忽略的非公度性 [171]). 既然向列相序参数 S 和近晶相序参数的耦合是相同的, 所以 $N - S_A$ 问题是相似的, 但是 N-I 相变的一级特性使得计算变得复杂一些 [117,190,191]. 自由能 (10.143) 的相关部分为

$$\int \mathrm{d}v \frac{1}{2}(A_2 - \sqrt{2}B_{21}\psi_2 + C_{12}\psi_2^2)\psi_1^2 + \cdots) \tag{10.155}$$

其中 $\psi_2^2 = -2A_1/C_1$. ψ_1^2 系数的符号变换定义了在 ψ_2 单层矩阵中 ψ_1 双层序的出现. 图 10.31(a) 表明了相界曲率的强烈变化, 这是由于 ψ_2 和具有相反符号的 ψ_2^2 之间的相互作用所致. 适当地选择 A_1 和 A_2 与温度和浓度或者温度和压强的相关性, 就可能得到重入行为. 这是一个单一重入.

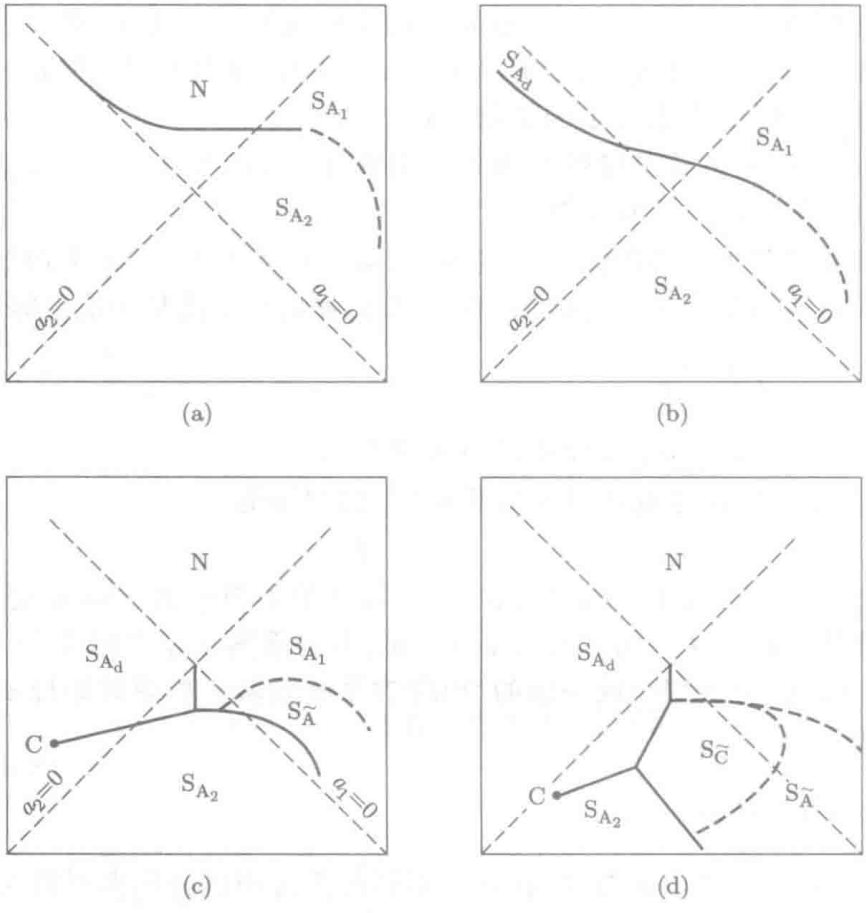


图 10.31 在 (虚线) a_1, a_2 平面中得到的相图例子; 实线为二级 (一级) 相变线. (a) 弱非公度性: 注意和图 10.13 的相似性. (b) 中等的非公度性: 注意和图 10.14 的相似性. (c) 中等的非公度性, $A_1^{\perp}$ "小": 注意和图 10.15 的相似性. (d) 强非公度性: 注意和图 10.17 的相似性.

那么图 10.15–10.17 所示的双重入又如何呢? 我们已经说过在拓扑上很容易联想到双临界点. (10.143) 式的平均场分析预言了存在一个 $\mathrm{N}-\mathrm{S}_{\mathrm{A}_1}-\mathrm{S}_{\mathrm{A}_d}$ 双临界点或四临界点. 在这个多临界点附近, (10.143) 式的相关部分为

[569]

$$F=\int \mathrm{d}v\left(\frac{r_1}{2}\psi_1^2+\frac{1}{2}(\nabla\psi_1)^2+\frac{r_d}{2}\psi_d^2+\frac{1}{2}(\nabla\psi_d)^2+\frac{u_1}{4}\psi_1^4+\frac{u_d}{4}\psi_d^4+\frac{u_{1d}}{2}\psi_1^2\psi_d^2\right) \tag{10.156}$$

其中 ψ_1 和 ψ_d 分别描述了单一和部分双层序参数 (在 $\boldsymbol{k}$ 空间偏离) 并且为了将梯度项的系数设为 1/2, 还进行了适当的变换. 如果我们考虑涨落, 那么多临界点的存在要求近晶型相关函数 G_1 和 G_d 遵从像下式这样的

标度关系

$$G(t,p)=\widetilde{t}^{-\gamma}f(\widetilde{p}/\widetilde{t}^{\psi}) \tag{10.157}$$

其中 $t=(T-T_{\mathrm{m}})/T_{\mathrm{m}}, p=(P-P_{\mathrm{m}})/P_{\mathrm{m}}$ 是约化温度和压强 ($T_{\mathrm{m}}, P_{\mathrm{m}}$ 是多临界点的温度和压强), $\widetilde{p}$ 和 $\widetilde{t}$ 是 t 和 p 的线性组合. (10.157) 式要求相界遵从如下关系

$$\widetilde{g}=w^{\pm}\widetilde{t}^{\psi} \tag{10.158}$$

在图 10.32 中看得很清楚, p,t 相对于 $\widetilde{p},\widetilde{t}$ 作适当的旋转和平移就能得到双重入行为. 注意和图 10.16 的相似性. 这种解释很普遍, 并不取决于所研究的特殊系统; 任何相互矛盾的序参数与 (10.156) 式中的四次方项耦合都会给出同样的行为.

实际上, 正如实验上 [193, 194] 和理论上所表明的那样 †, 准确的拓扑可能更不易察觉, 但是在任何情形下都可以用有涨落的 (10.156) 式来描述, 或者换句话说, 用 $\mathrm{S_{A_1}}$ 和 $\mathrm{S_{A_d}}$ 涨落序之间的竞争来描述.

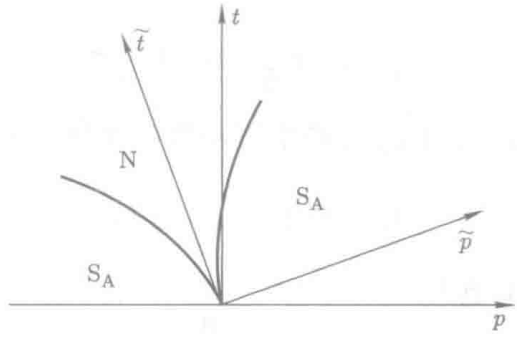


图 10.32 多临界点附近的拓扑: 将高对称性和低对称性隔开的两条边界线与比例轴 $\widetilde{t}$ 相切. 然而, 物理的 t 轴相对它旋转了一个非普适量. 因此对于确切选定的参数来说, 温度变化总能得到重入行为.

10.4.5 $\mathrm{S_A}-\mathrm{S_A}$ 孤立临界点和向列型泡 [570]

图 10.31(c)(d) 显示了终止在一个孤立的临界点上的 $\mathrm{S_{A_2}}-\mathrm{S_{A_d}}$ 相变线. 类似的点也可以存在在 $\mathrm{S_{A_1}}-\mathrm{S_{A_d}}$ 情形中, 用解析方法很容易说明这一点 [195, 196]. 当 $l'\simeq l$, 选定 (10.145) 和 (10.149) 式给定的序参数, 自由能 (10.143) (每单位体积) 就变成

$$f=\frac{1}{2}(A_1+(q^2-q_1^2)^2)\phi_1^2+\frac{1}{2}(A_2+(q^2-q_2^2)^2)\phi_2^2-A_{12}\phi_1\phi_2$$

† 特别地, 包含近晶相涨落差别的一级相变可能出现在向列相 (例如, 见参考文献 124).

$$+\frac{C}{4}(\phi_1^4+\phi_2^4)+\frac{C_{12}}{2}\phi_1^2\phi_2^2 \tag{10.159}$$

其中我们设 $a_1\to A_1, a_2\to A_2, A_1^{\|}=A_2^{\|}=1, C_1=C_2=C, C_{21}'=C_{12}'=0$, 并且为了方便起见, 相位 $\phi_1=\phi_2=0(A_{12}>0)$. 做变量变换 $\phi_1=\widetilde{\rho}\cos\theta, \phi_2=\widetilde{\rho}\sin\theta$, 并且对 q 求极小, 就得到

$$2q^2=(q_1^2+q_2^2)+\cos 2\theta(q_1^2-q_2^2) \tag{10.160}$$

$$f=\frac{r(\theta)}{2}\widetilde{\rho}^2+\frac{u(\theta)}{4}\widetilde{\rho}^4 \tag{10.161}$$

这里

$$r(\theta)=\frac{1}{2}(A_1+A_2+(A_1-A_2)\cos 2\theta)-A_{12}(\sin 2\theta-1)-\frac{(q_2^2-q_1^2)^2}{4}\cos^2 2\theta$$
$$u(\theta)=2[(C+C_{12})+(C-C_{12})\cos^2 2\theta]$$

当最小的 (θ) 值趋于零, 或者

$$r(\theta)=\frac{\partial r}{\partial\theta}(\theta)=0 \tag{10.162}$$

就得到 $\mathrm{N}-\mathrm{S_A}$ 相变. (10.162) 式给出了相界的参数表示

$$A_1=f(\theta),\quad A_2=g(\theta) \tag{10.163}$$

在近晶相, 能量简单地为

$$f=-\frac{r^2(\theta)}{4U(\theta)} \tag{10.164}$$

注意, 我们仍然必须要相对于 θ 求 f 的极小.

根据不同的参数值, 我们能计算出拓扑上不同的相图, 其中有一些显示出 $\mathrm{S_{A_1}}-\mathrm{S_{A_d}}$ 临界点. 由于 (1,2) 的对称性, 这个点一定出现在对角线 $A_1=A_2$ 上, 并且 $\theta=\pi/4$ (当它是唯一的时候). 因此我们将 (10.164) 式用小的 $\epsilon=\cos 2\theta$ 来展开

[571]

$$(4f-f_0)=a_1\epsilon+a_2\epsilon^2+a_3\epsilon^3+a_4\epsilon^4+\cdots \tag{10.165}$$

在对角线上 $A_1=A_2, a_1=a_3=a_{2n+1}=0$ 来证明这一点是很直接的. 当 $a_2=0, a_4>0$ 时, 就达到临界点. (欲知详情, 可见参考文献 195, 196) 那就是

$$A_{1_c}=A_{2_c}=\left(2CA_{12}-\frac{(q_2^2-q_1^2)^2}{4}(3C+C_{12})\right)\Big/(C-C_{12}) \tag{10.166}$$

当 $a_2 < 0$ 时, $A_1 - A_2$ 线是共存线; 当 $a_2 > 0$ 时, 这是一条等容线 (相等的层厚线).

这种类型的分析完全对应于液体–气体临界点的相关讨论.

按照 (10.160) 式, 层间隔 a 与序参数 ϵ 线性相关, 使得

$$\frac{a - a_c}{a_c} \simeq \frac{\epsilon}{2}\frac{q_2^2 - q_1^2}{q_1^2 + q_2^2} \tag{10.167}$$

其中

$$a_c = \frac{2\pi}{q_c} = (2/(q_1^2 + q_2^2))^{1/2}$$

(10.167) 式告诉我们 $S_A - S_A$ 相变对应于单层序相对于部分双层序一个振幅的变化, 以及层间隔的变化. 它也告诉我们可以选 $\partial u/\partial z = \delta a/a_c = -(\delta q/q_c)$ 以及 ϵ 作为序参数. 与液体–气体问题中 $V(T)$ 等压线的类比是令人瞩目的. a_2 的消失对应弹性常数 B 的消失. 因此孤立的 $S_{A_1} - S_{A_d}$ 临界点是由压缩弹性常数趋于零所表征. (在 $S_{A_2} - S_{A_d}$ 临界点也同样适用) 图 10.33 为这些考虑提供了一个很好的说明 [197].

液体–气体类比适用到什么程度? 在第 7 章中我们已经看到, 正确的压缩–膨胀变量的旋转不变性表达式不是 $\partial u/\partial z$ 而是 $E(u) = \partial u/\partial z - \frac{1}{2}(\nabla \boldsymbol{u})^2$. 这说明展开式 (10.165) 在 u 的梯度中包含两个三次方项, 即

$$\frac{w_1}{3!}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^3$$

这来自于 $a_3\epsilon^3$ 和 $a_2\epsilon^2$, 以及

$$\frac{w_2}{2}\frac{\partial u}{\partial z}\left(\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right)$$

这来自 $a_2\epsilon^2$ (进一步要求, 在 $A_1 = A_2$ 线上 $w_2 = -B$, 或者, 更一般地, 在等容线上 $a = a_c$). [572]

这种情形与液体–气体问题很不相同, 在后者, 立方项总是被一个简单的变量变化所压制. 结果, $S_A - S_A$ 临界点定义了一个新的普适类 [198]: [573]
较高的临界维度是 6, 并且具有 $\nu_\parallel \neq \nu_\perp$ 的各向异性标度是适用的. 实验证实了 B 的消失 [199] 并且表明存在一个新的普适类 [199, 200].

就在临界点处, 既然压缩弹性常数趋于零, 那么系统非常接近向列相. 于是, 合理地我们想要知道, 在一些情形下, 这个点是不是可能被一个向列型泡所取代. 利用层位移来分析 $S_A - S_A$ 临界点不可能让我们描述向列相, 除非我们利用在第 10.1.8 节中位错的分布. 最后的结果就是, 取

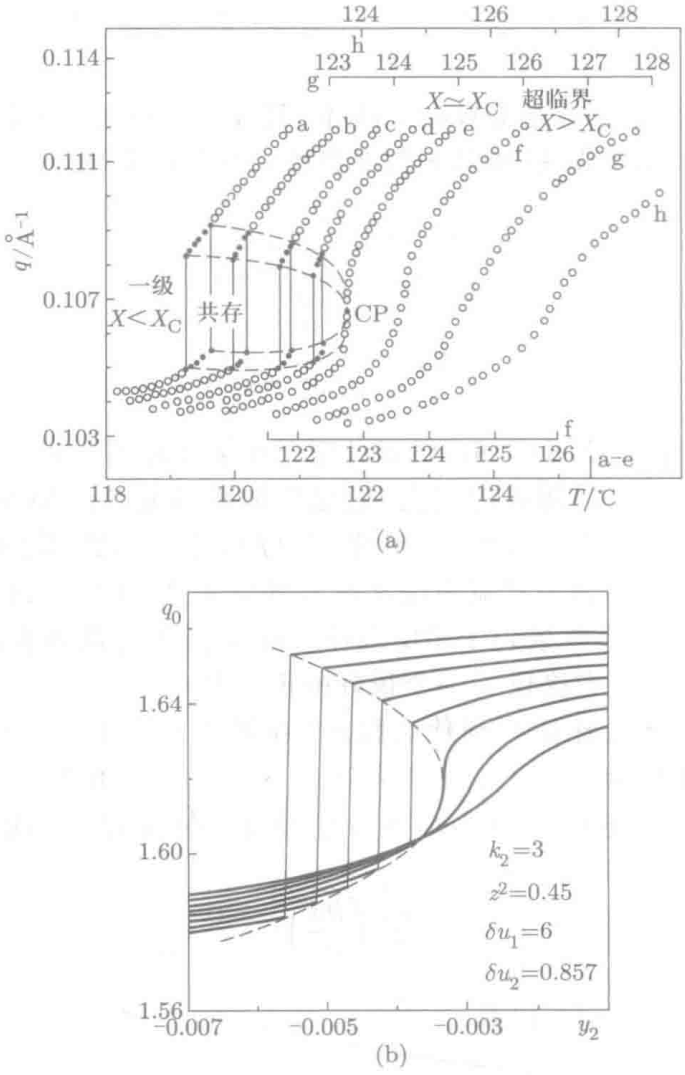


图 10.33 (a) 不同浓度的混合物 90BCB+11OPCBOB 中波矢与温度之间的关系 [197]. (90BCB: $C_9H_{19}-O-\phi-\phi-OOC-\phi-CN$; 11OPCBOB: $C_{11}H_{23}-O-\phi-OOC-\phi-O-CH_2-\phi-CN$.) 浓度 a, b, c, d 产生了一级相变, 浓度 f, g, h 导致了超临界行为 (即, 无奇异性), 浓度 e 对应临界浓度, 并且穿过临界点 CP; (b) 在 $S_{A_2}-S_{A_d}$ 情形中对应的理论相图.

决于基本参数, 可以观察到一个向列型泡或者 S_A-S_A 临界点 [196]. 利用下面简单的讨论可以理解这一点. 在第 10.1.8 节中我们已经说过一个无限长的位错每单位长度的自由能为

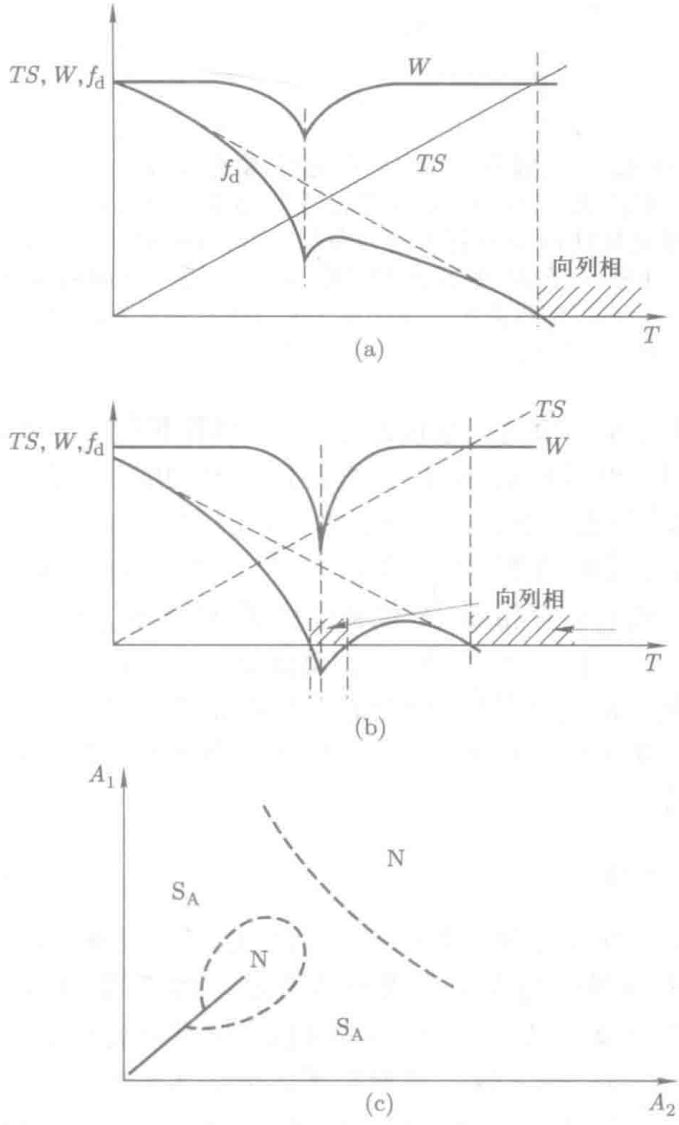
$$f_d = W - TS \tag{10.168}$$

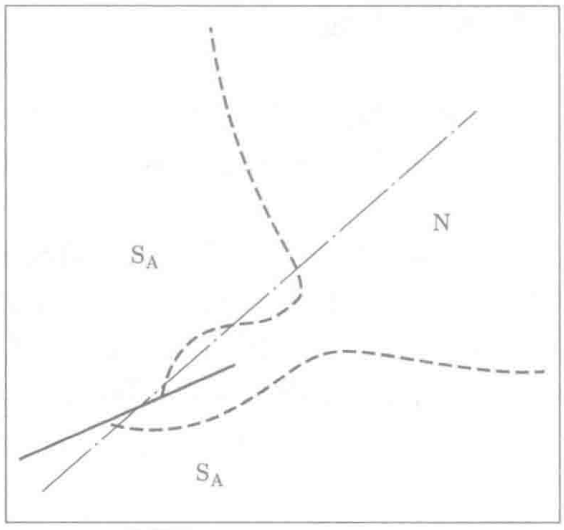
此处 W 是位错能量, S 是位错的熵. 当 $f_d < 0$ 时, 产生向列相. 一般说来, W 和 S 都是温度的单调缓慢变化的函数: 结果, 当 $T > W/S$ 时, 我们观

察到一个高温向列相. 然而, W 包含两类贡献:

1. 一类没有理由展示强烈温度相关性的局域贡献;
2. 一类由弹性应变场引起的贡献, 并且基本上由 B 所支配.

既然 B 在临界点趋于零, 那么 W 在这一点上强烈地减少. 如果系统接近于向列相, 这可能足以产生一个向列型泡. 在图 10.34(a)–(c) 中我们说明这种可能性. 注意, 向列型泡的大小取决于高温相的 "接近度". 当泡出现了主要的向列相畴时, 就满足了多次重入的条件 (图 10.34(d)) [196, 201].





(d)

[574] 图 10.34 孤立的 $S_A - S_A$ 临界点和向列型泡. 位错能 $W(T)$ (细实线) 的深谷产生位错自由能 $f_d(T)$ (粗实线) 的深谷. (a) 在深谷区 f_d 是正的: 观察到 $S_A - S_A$ 临界点; (b) 高温向列型的接近度使得 f_d 在深谷区为负的: 观察到向列型 "泡"; (c) 从情形 (b) 得到的相图 [196]: 注意, 存在向列型–向列型临界点. 穿过一级向列型–向列型相变线, 两个相的差别在于它们的近晶型涨落不同; (d) 出现具有主要的向列型畴的 "泡". 注意, 沿着虚线轴有多次重入.

谈几个意见来结束这一小段是重要的. 尽管我们已经区分了 S_{A_1}, S_{A_d} 和 S_{A_2} 相, 但是, 严格地说, 只有一种近晶 A 相 [198]. 我们已经证明无需通过任何相变, 就能从 S_{A_1} 进到 $S_{A_d}(l' \simeq 1.2l)$ 和 $S_{A_d}(l' \simeq 1.4l)$. 但是也很清楚, 无需通过任何相变, 我们能从 $S_{A_d}(l' \simeq 1.4l)$ 进到 $S_{A_d}(l' \simeq 1.6l)$ 和 $S_{A_d}(l' \simeq 1.8l)$. 我们也有相图, 无需通过相变, 就从 $S_{A_d}(l' \simeq 1.8l)$ 进到 S_{A_2}. 因此, 原则上无需通过任何相变, 我们就能从 S_{A_1} 进到 S_{A_2}: 这与所有的近晶 A 相具有相同的对称性的陈述相一致, 但是这并不与我们也能观察到一个直接的二级 (或一级) $S_{A_1} - S_{A_2}$ 相变的事实相矛盾 (我们在图 10.35 中说明这个特点).

[575] **10.4.6 分子层面**

如果唯象方法为描述 "挫折" 近晶相提供了一个统一的框架, 那么它
[576] 对在分子尺度所发生的现象并没有给出更多的详情. 在这个方面, 有许多理论保留了涉及近晶序的一些物理内容, 但是很难说哪一个确切地对应真实生活! 大部分理论致力于理解重入或双重入现象.

我们可以区别两类方法. 第一类方法中, 烷基链起主要作用; 第二类占优势的是偶极子相互作用.

在它的最简单的说法中, 第一个解释叙述如下 [202]. 当烷基链有足够的顺式组态, 它们的混合熵提供了一个决定近晶序的双亲性相互作用. 在确定的温度范围内出现了有序性. 在较高的温度下, 我们观察到一个向着向列相的常规熔化, 这时双亲性相互作用被平移熵超越. 在较低的温度下, 烷基链的顺式组态越来越少, 双亲性相互作用急剧减小; 平移熵再一次占上风, 于是我们得到了重入向列相. 这种理论在寻找给出重入所需要的链长和 S_{A_d} 相的方面是成功的, 但是它没有恰当地确定 S_{A_1} 的位置而且也不能描述 S_{A_2}. Cladis 早期提出的解释 [189, 190] 对此作了进一步的改进, 即认为核心更像是块状而不是链状, 由此得到了要形成近晶相需要一个最适宜密度的思想 [203].

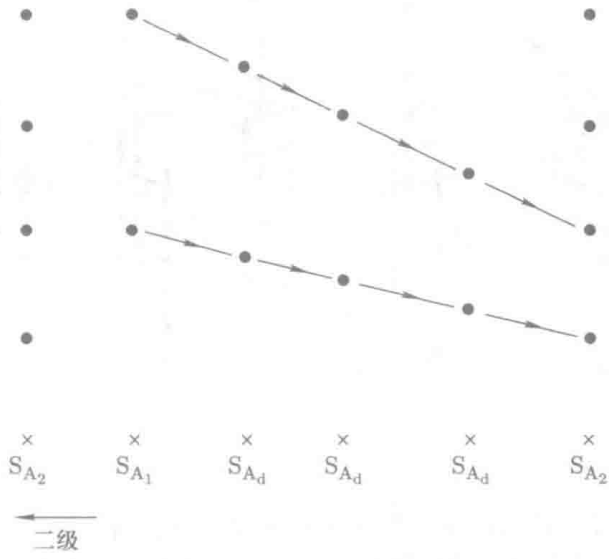


图 10.35 S_A 相的 X 射线散射谱. 注意两种可能性:(1) 跟随箭头: 从 S_{A_1} 到 S_{A_2} 的逐渐变化 (有或者没有一级相变); (2) 在图的左边: 在 $(2\pi/2l)$ 处出现一个准 Bragg 峰, 这定义了一个二级相变.

在平均场近似中 [204–206] 和在 "挫折自旋气体模型"[207–209] 中已经考虑了偶极子相互作用. 在第一种情形中, 将系统作为单体和二聚物的混合物, 从而得到了重入: 在较低温度下, 二聚物浓度增加, 当超过某一个相关分子的浓度时, 出现了近晶相. 按照 Cladis 的观点, 重入是由于二聚物不适当的堆垛所引起. 人们也提出了 S_{A_2}, S_{A_1} 单粒子描述和一个假定的纵向铁电相的单粒子描述 [205]. (两种单层近晶相的差别并不相关) 最成功的微观理论或许就是自旋气体模型. 考虑在二维三角晶格上

三个一组的分子, 分子之间的相互作用是偶极子型的

$$V_{12} = \frac{A\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2}{r_{12}^3} - \frac{3B(\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{r}_{12})(\boldsymbol{S}_2 \cdot \boldsymbol{r}_{12})}{r_{12}^5} \tag{10.169}$$

对于纯粹的偶极子相互作用, $A = B$. $\boldsymbol{S}_1$ 和 $\boldsymbol{S}_2$ 是沿垂直于二维晶格 z 方向的单位矢量, 并且 $\boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$, 此处 $\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个分子偶极子头的位置. $A > B$ 意味着空间障碍占优, 而 $A < B$ 则意味着 Van de Waals 力和双亲性吸引占优. 尾的存在是被头的量子化位置所模拟 (图 10.36): n 个位置被距离 $1/n$ 所隔开. 围绕这些位置的振动也是量子化的 (位移 $\delta \ll 1/n$, 由指数 m 所标记).

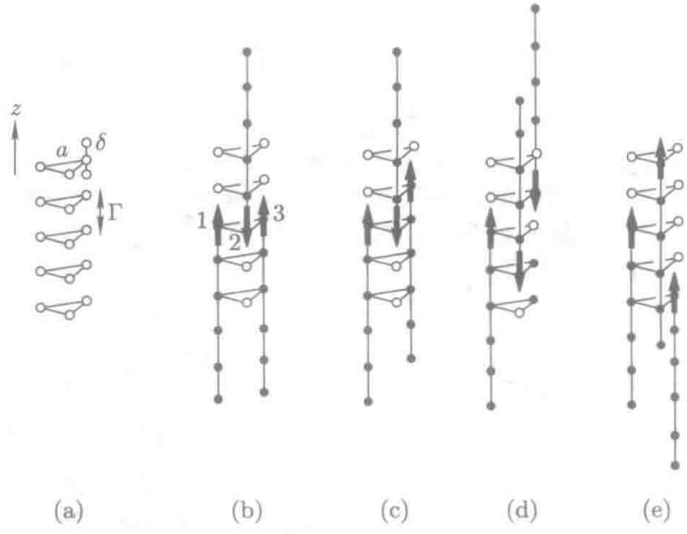


图 10.36 按照参考文献 [207–209], 三个分子一组的组态例子. (a) 用三角形表示所引入的用来模拟链障碍的量子化位置 (距离 $\Gamma = 1/n$); δ 是模型所允许的短尺度振动振幅. (b)–(e) 各种所允许的位置.

[577] 通过以下方式近似得到 N – S_A 相界. 第一步, 分布函数对于 z 位置进行部分求和. 这允许我们定义 "缀饰" 相互作用, 按照

$$\exp(K_s S_1 S_2 + K_I S_2 S_3 + K_w S_3 S_1 + G) = \sum_{\{r_i\}}^{n^2 m^3} \exp\{-(V_{12} + V_{23} + V_{13})/k_B T\} \tag{10.170}$$

这里 K_s, K_I, K_w 对应最强、中等和最弱耦合, 特指每一个位置组态.

转到近晶相的相变是用 Houtappel 条件 [210] 来估计的

$$\sinh 2K_s \sinh 2K_s + \sinh 2K_I \sinh 2K_w + \sinh 2K_w \sinh 2K_s > 1 \tag{10.171}$$

这是一个对应于二维畸变三角 Ising 模型的条件. 如果 K_s 和 K_l 都是正的, 那么就会出现面内铁磁序. 这相应于 $\langle s_1 s_2 \rangle \simeq 1$ 和 $a \simeq 1$. 尽管作者用 S_{A_1} 来识别这个相, 但是既然不考虑这样的平面堆垛, 那么它也可能是 S_{A_2} 或者是纵向铁电序. 如果 $K_s \cdot K_l < 0, \langle (s_1 - s_2) \rangle < 0$, 就出现纵向反铁电序, 这就描写了 S_{A_d} 相. 既然 Houtappel 条件对应一个二维系统, 那么当然, 相变与在三维系统中它们应该处的位置相比会强烈地向着低温位移. 然而, [578]
短程静力学似乎捕捉到涉及近晶序物理的一个有趣部分. 像图 10.16 所示的双重入以及像图 10.18 所示的多次重入都满意地再现. 产生多次重入的量子化位置 n 的数目和导致这个观察的分子的烷基链中碳原子的数目 (即, 9 个) 相一致. 在这幅图像中, S_{A_1} 相的出现对应于反平行对的破裂, 而在 $N - S_{A_d}$ 相变时, 它们的数目几乎是恒定的. 结果, 在 $N - S_{A_1}$ 相变时的比热反常要比 $N - S_{A_d}$ 相变时要大得多, 这在实验上已经得到证实 [211]. 在 S_{A_d} 相和重入向列相中反平行对的数目近乎一致也与介电测量相吻合 [212]. 所预言的六次或八次重入在实验上很难观察到. 自旋气体模型以其现在的形式不可能描述 $S_A - S_A$ 相变以及更多的有序相, 但是它能用不同厚度来预言近晶相的事实也为唯象理论奠定了基础 (同样的评论对参考文献 205 也适用). 最后,Bangalore 小组已经做了一个有趣的评论. 鉴于永久偶极子–永久偶极子相互作用有利于反平行短程序, 所以永久偶极子–感应偶极子相互作用有利于平行短程序. 这两种倾向之间的相互作用也可以解释两个自然长度和重入现象的存在 [213].

参考文献

1. Rondelez, F. *Solid State Commun.* **12**, 1675 (1972).
2. Marynissen, H., Thoen, J., and Van Dael, W. *Mol. liquid Cryst.* **97**, 149 (1983).
3. Anisimov, M. A., Voronov, V. P., Kulkov, A. 0., and Kholmurodov, F. J. *Phys. (Paris)* **46**, 2137 (1985).
4. McMillan, W. L. *Phys. Rev.* **A4**, 1238 (1971).
5. Bean, C. P. and Rodbell, D. *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962); for a more recent and complete analysis see Bergman, D. J. and Halperin, B. I. *Phys. Rev.* **B13**, 2145 (1976).
6. Meyer, R. B. and Lubensky, T. C. *Phys. Rev.* **A14**, 2307 (1976).
7. McMillan, W. L. *Phys. Rev.* **A6**, 936 (1972); McMillan, W. L. *Phys. Rev.* **A7**, 1673 (1973).
8. de Gennes, P. G. *Solid State Commun.* **10**, 753 (1972).
9. London, F. *Superfluids*, Part I; Penrose, O. and Onsager, L. *Phys. Rev.* **104**, 576

(1956).

10. de Gennes, P. G. *Superconductivity of metals and alloys.* W. A. Benjamin Inc., New York (1966).
11. Ginzburg, V. L. and Landau, L. D. *J. exp. theor. Phys.* (*USSR*) **20**, 1064 (1950).
12. Meissner, W. and Ochsenfeld, R. *Naturwissenschaft* **21**, 787 (1933).
13. Lagerwall, S. T., Meyer, R. B., and Stebler, B. *Ann. Phys., Paris* **3**, 249 (1978); Meyer, R. B., Stebler, B., and Lagerwall, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1393 (1978).

[579] 14. Cladis, P. E., and Torza, S. *J. appl. Phys.* **46**, 584 (1975); Cladis, P. E. *Phil. Mag.* **29**, 641 (1974).

15. Bednortz, J. G. and Müller, K. A. *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
16. Jähnig, F. and Brochard, F. *J. Phys.* (*Paris*) **35**, 301 (1974).
17. Halperin, B., Lubensky, T. C., and Ma, K. S. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 292 (1974).
18. de Vries, A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **10**, 31 (1970): **10**, 219 (1970); **11**, 361 (1970).
19. McMillan, W. L. *Phys. Rev.* **A7**, 1419 (1973).
20. Litster, J. D., Als-Nielsen, J., Birgeneau, R. J., Dana, S. S., Davidov, D., Garcia-Golding, F., Kaplan, M., Safinya, C. R., and Schaetzing, R. J. *J. Phys.* (*Paris*) **40** (Suppl. C3), 339 (1979).
21. Litster, J. D., Birgeneau, R. J., Kaplan, M., Safinya, C. R., and Als-Nielsen, J. In *Ordering in strongly fluctuating condensed matter systems* (ed. T. Riste), p. 357. Plenum, New York (1980).
22. Gruler, H. *Z. Naturforsch.* **28**, 474 (1972).
23. Lubensky, T. C. and Chen, J.-H. *Phys. Rev.* **A17**, 366 (1978).
24. The isotropic version of the scaling discussion has been given by Brochard, F. *J. Phys.* (*Paris*) **35**, 301 (1973).
25. Als-Nielsen, J., Birgeneau, R. J., Kaplan, M., Litster, J. D., and Safinya, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 352 (1977).
26. Ocko, B. M., Birgeneau, R. J., Litster, J. D., and Neubert, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 208 (1984). See also reference 50.
27. Cheung, L., Meyer, R. B., and Gruler, H. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 349 (1973).
28. Léger, L. and Martinet, A. *J. Phys.* (*Paris*) **37** (Suppl. C3), 89 (1976).
29. Birecki, H. and Litster, J. D. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **42**, 33 (1977).
30. Von Känel, H. and Litster, J. D. *Phys. Rev.* **B23**, 363 (1981).
31. Delaye, M., Ribotta, R., and Durand, G. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 443 (1973).
32. Garland, C. W., Meichle, M., Ocko, B. M., Kortan, A. R., Safinya, C., Yu, L. J., Litster, J. D., and Birgeneau, R. J. *Phys. Rev.* **A27**, 3234 (1983).

33. Mohmood, R., Brisbin, D., Khan, I., Gooden, C., Baldwin, A., and Johnson, D. L. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1031 (1985).

34. Alben, R. *Mol. Cryst.* **20**, 231 (1973).

35. Pindak, R., Huang, C.-C., and Ho, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1461 (1974).

36. Clark, N. A. *Phys. Rev.* **A14**, 1551 (1976).

37. Ribotta, R. C. R. *Acad. Sci., Paris* **B279**, 295 (1974).

38. Ricard, L. and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) **40** (Suppl. C3), 83 (1979).

39. Ricard, L. and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) **42**, 861 (1981).

40. Fisch, M., Sorensen, L. B., and Pershan, P. S. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 43 (1981).

41. Fisch, M. R., Pershan, P. S., and Sorensen, L. B. *Phys. Rev.* **A29**, 2741 (1984).

42. Benzekri, M., Marcerou, J. P., Nguyen, H. T., and Rouillon, J. C. *Phys. Rev.* **B41**, 9032 (1990); Benzekri, M., Claverie, J., Marcerou, J. P., and Rouillon, J. C. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2480 (1992).

43. Johnson, D. L., Hayes, C. F., de Hoff, R. J., and Schantz, C. A. *Phys. Rev.* **B18**, 4902 (1978).

44. Brisbin, D., de Hoff, R., Lockhart, T. E., and Johnson, D. L. *Phys. Rev. Lett.* **43**,1171 (1979).

45. Garland, C. W., Kasting, G. B., and Lushington, K. J. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1420 (1979).

46. Kasting, G. B., Garland, C. W., and Lushington, K. J. *Phys.* (*Paris*) **41**, 879 (1980). [580]

47. Thoen, J., Marynissen, H., and Van Dael, W. *Phys. Rev.* **A26**, 2886 (1982).

48. Birgeneau, R. J., Garland, C. W., Kasting, G. B., and Ocko, B. M. *Phys. Rev.* **A24**, 2624 (1981); Birgeneau, R. J. and Ocko, B. M. *Z. Phys.* **B62**, 487 (1986).

49. Thoen, J., Marynissen, H., and Van Dael, W. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 204 (1984); *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **124**, 195 (1985); Stines, K. J. and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A39**, 3148 (1989).

50. Anisimov, M. A., Voronov, V. P., Kulkov, A. O., Petukhov, V. N., and Kholmurodov, F. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **150b**, 399 (1987).

51. Evans-Lutterodt, K. W., Chung, J. W., Ocko, B. M., Birgenau, R. J., Chiang, C., Garland, C. W., Chin, E., Goodby, J., and Tinh, N. H. *Phys. Rev.* **A36**, 1387 (1987).

52. Garland, C. W., Nounesis, G., and Stines, K. J. *Phys. Rev.* **A39**, 4919 (1989); Garland, C. W., Nounesis, G., Stines, K. J., and Heppke, G. *J. Phys.* (*Paris*) **50**, 2291 (1989).

53. Anisimov, M. A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **162A**, 1 (1988); Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **176**, 257 (1968).

54. Huster, M. E., Stines, K. J., and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A36**, 2364 (1987); Hill, J. P., Keimer, B., Evans–Lutterodt, K. W., Birgeneau, R. J., and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A40**, 4625 (1989); Stine, K. J. and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A39**, 4919 (1989).

55. Chen, J.-H., Lubensky, T. C., and Nelson, D. R. *Phys. Rev.* **B17**, 4274 (1978).

56. Dunn, S. G. and Lubensky, T. C. *J. Phys.* (*Paris*) **42**, 1201 (1981).

57. Hubermann, B. A., Lubkin, D. M., and Doniach, S. *Solid State Commun.* **17**, 485 (1975).

58. Helfrich, W. *J. Phys.* (*Paris*) **39**, 1199 (1978).

59. Nelson, D. R. and Toner, J. *Phys. Rev.* **B24**, 363 (1981).

60. Dasgupta, C. and Halperin, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1556 (1981); Dasgupta, C. *J. Phys.* (*Paris*) **48**, 957 (1987).

61. Toner, J. *Phys. Rev.* **B26**, 462 (1982).

62. Day, A. R., Lubensky, T. C., and McKane, A. J. *Phys. Rev.* **A27**, 1461 (1983).

63. Wilson, K. G. and Kogut, J. *Phys. Rep.* **12**, 77 (1974).

64. Ma, K. S. *Modern theory of critical phenomena.* Benjamin, Reading, Massachusetts (1976).

65. Lubensky, T. C. *J. Chim. Phys.* **80**, 31 (1983).

66. Anisinov, M. A., Voronov, V. P., Gorodetskii, E. E., Podnek, V. E., and Kholmudorov, F. *JETP Lett.* **45**, 425 (1987).

67. Cladis, P. E., Van Saarloos, W. D., Huse, A., Patel, J. S, Goodby, J. W., and Finn, P. L. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1764 (1989).

68. Renn, S. R. and Lubensky, T. C., *Phys. Rev.* **A38**, 2132 (1988).

69. Goodby, J. W., Waugh, M. A., Stein, S. M., Chin, E., Pindak, R., and Patel, J. S. *Nature* **337**, 449 (1989); Srajer, G., Pindak, R., Waugh, M. A., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1545 (1990).

70. Taylor, T. R., Fergason, J. L., and Arora, S. L. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 359 (1970); **25**, 722 (1970).

71. Huang, C. C. and Viner, J. M. *Phys. Rev.* **A25**, 3385 (1982).

72. Thoen, J. and Seynhaeve, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **127**, 229 (1985).

[581] 73. Meichle, M. and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A27**, 2624 (1983).

74. Anisinov, M. A., Voronov, V. P., Kulkov, A. O., and Kholmurodov, F. *J. Phys.* (*Paris*) **46**, 2137 (1985).

75. Garov, S. and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 848 (1977).

76. Delaye, M. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40** (Suppl. C4), 350 (1979).

77. Galerne, Y. *Phys. Rev.* **A24**, 2284 (1981).

78. Rosenblatt, C. and Litster, J. D. *Phys. Rev.* **A26**, 1809 (1982).

79. Galerne, Y. *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L461 (1983).

80. Doucet, J., Levelut, A. M., and Lambert, M. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **24**, 317 (1973).

81. Safinya, C. R., Kaplan, M., Als-Nielsen, J., Birgeneau, R., Davidov, D., Litster, J. D., Johnson, D. L., and Neubert, M. *Phys. Rev.* **B21**, 4149 (1980).

82. Cladis, P. E., Guillon, D., Stamatoff, J., Aadsen, D., Neubert, M. E., and Griffith, R. F. *Mol. Cryst. liquid Cryst. Lett.* **49**, 279 (1979).

83. Birgeneau, R. J., Garland, C. W., Kortan, A. R., Litster, J. D., Meichle, M., Ocko, B. M., Rosenblatt, C., Yu, L. J., and Goodby, J. *Phys. Rev.* **A27**, 1251 (1983).

84. Gelerinter, E. and Fryburg, G. C. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 84 (1971).

85. Wise, R. A., Smith, D. H., and Doane, J. W. *Phys. Rev.* **A7**, 1366 (1973).

86. Hervet, H., Lagomarsino, S., Rustichelli, F., and Volino, F. *Solid State Commun.* **17**, 1533 (1973).

87. de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci., Paris* **B274**, 758 (1972).

88. Ginzburg, V. L. *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1824 (1960).

89. Benguigui, L. and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 774 (1989).

90. Dumrograttana, S., Nounesis, G., and Huang, C. C. *Phys. Rev.* **A33**, 2181 (1986); Dumrograttana, S., Huang, C. C., Nounesis, G., Lien, S. C., and Viner, J. M. *Phys. Rev.* **A34**, 5010 (1986).

91. Andereck, B. S. and Swift, J. *Phys. Rev.* **A25**, 1084 (1982).

92. Ribotta, R., Meyer, R. B., and Durand, G. *J. Phys. (Paris) Lett.* **35**, L49 (1974).

93. Galerne, Y. *J. Phys. (Paris)* **46**, 733 (1985).

94. Collin, D., Gallani, J. L., and Martinoty, P. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 102 (1988); note that C_p measurements on the same compound as the one studied in this reference show no sign of fluctuations in agreement with arguments developed in reference 89 and Section 10.2.2: Das, P., Ema, K., and Garland, C. W. *Liquid Cryst.* **4**, 205 (1989).

95. Battacharia, S., Cheng, B. Y., Sarma, B. K., and Ketterson, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1015 (1982).

96. Lien, S. C. and Huang, C. C. *Phys. Rev.* **A30**, 624 (1984).

97. Shashidhar, R., Ratna, B. R., Geetha, G. Nair, and Krishna Prasad, S. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 547 (1988). For chiral compounds the physical origin of the discontinuity

may, however, be different: Liu, H. Y., Huang, C. C., Bahr, Ch., and Heppke, G. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 345 (1988).

98. Bahr, C. and Heppke, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **150b**, 313 (1987).
99. Dupont, L., Galvan, J. M., Marcerou, J. P., and Prost, J. *Ferroelectrics* **84**, 317 (1988).
100. Défontaines, A.-D. and Prost, J. *Phys. Rev. E* (in press).
101. Sigaud, G., Hardouin, F., and Achard, M. F. *Solid State Commun.* **23**, 35 (1977).
[582] 102. Johnson, D., Allender, D., Dehoff, D., Maze, C., Oppenheim, E., and Reynolds, R. *Phys. Rev.* **B16**, 470 (1977).
103. de Gennes, P. G. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **21**, 49 (1973).
104. Chen, J.-H. and Lubensky, T. C. *Phys. Rev.* **A14**, 1202 (1976).
105. Mukamel, D. and Hornreich, R. M. *J. Phys.* **C13**, 161 (1980).
106. Hornreich, R. M., Luban, M., and Shtrikman, S. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1678 (1975).
107. Brazovskii, S. A. *Zh. esp. teor. Fiz.* **68**, 175 *Sov. Phys. JETP* **41**, 85 (1975).
108. Swift, J. *Phys. Rev.* **A14**, 2274 (1976).
109. de Hoff, R., Bigger, R., Brisbin, D., and Johnson, D. L. *Phys. Rev.* **A25**, 472 (1982).
110. Huang, C. C. and Lien, S. C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2268 (1981).
111. Thoen, J. and Parret, R. *Liquid Cryst.* **5**, 479 (1989).
112. Witanachi, S., Huang, J., and Ho, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 594 (1983).
113. Safinya, C. R., Martinez-Miranda, L. J., Kaplan, M., Litster, J. D., and Birgeneau, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 56 (1983); Martinez-Miranda, L. J., Kortan, A. R., and Birgeneau, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2264 (1986); Martinez-Miranda, L. J., Kortan, A. R., and Birgenau, R. J. *Phys. Rev.* **A36**, 2372 (1987).
114. Chu, K. C. and McMillan, W. L. *Phys. Rev.* **A15**, 1181 (1977).
115. Benguigui, L. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40** (Suppl. C3), 419 (1979).
116. Huang, C. C. and Viner, J. M. *Phys. Rev.* **A25**, 3385 (1982).
117. Gorodetskii, E. E. and Podnek, V. E. *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 618 (1984).
118. Grinstein, G. and Toner, J. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2386 (1984).
119. Grinstein, G., Lubensky, T. C., and Toner, J. *Phys. Rev.* **B33**, 3306 (1986).
120. Brisbin, D. Johnson, D. L., Fellner, H., and Neubert, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 178 (1983).
121. Shashidhar, R., Ratna, B. R., and Krishna Prasad, S. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2141 (1984).
122. Anisimov, M. A. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **162A**, 1 (1988).

123. Gorodetskii, E. E. and Podnek, V. E. *Phys. Lett.* **A136**, 233 (1989).

124. Prost, J. and Pommier, J. *J. Phys. I* **1**, 383 (1991).

125. Young, C. Y., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).

126. Rosenblatt, C., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1220 (1979).

127. Rosenblatt, C., Meyer, R. B., Pindak, R., and Clark, N. A. *Phys. Rev.* **A21**, 140 (1980).

128. de Gennes, P. G. In *Symposia of the Faraday Society*, no. 5, *Liquid Crystals*, p. 16 (1971).

129. Kosterlitz, J. M. and Thouless, D. J. *J. Phys.* **C6**, 1181 (1973).

130. Kosterlitz, J. M. *J. Phys.* **C7**, 1046 (1974); Kosterlitz, J. M. and Thouless, D. J. *J. Phys.* **C6**, 1181 (1973).

131. Kosterlitz, J. M. and Thouless, D. J. In *Progress in low temperature physics*, Vol. VIIB (ed. D. F. Brewer). North-Holland, Amsterdam (1978).

132. For more details see, for instance, Halperin, B. I. *Proceedings of the Kyoto Summer Institute on Low Dimensional Systems*, Kyoto (1979). *Physics of low dimensional systems* (ed. Nagaoka and S. Hikami), p. 53. Publications Office, Progress of Theoretical Physics, Kyoto, 1979.

133. Nelson, D. and Kosterlitz, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1201 (1977). [583]

134. Pelcovits, R. A. and Halperin, B. I. *Phys. Rev.* **B19**, 4614 (1979).

135. Abraham, F. F. *Phys. Rep.* **80**, 339 (1981).

136. Tobochnik, J. and Chester, G. W. *Phys. Rev.* **B20**, 3761 (1979).

137. Van Himbergen, J. and Chakravarty, S. *Phys. Rev.* **B23**, 359 (1981).

138. Geer, R., Huang, C. C., Pindak, R., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 540 (1989); Geer, R., Stoebe, T., Huang, C. C., Pindak, R., Goodby, J. W., Cheng, M., Ho, J. T., and Hui, S. W. Letters to *Nature* **355**, 152 (1992).

139. Pindak, R., Moncton, D. E., Davey, S. C., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1135 (1981).

140. Huang, C. C., Viner, J. M., Pindak, R., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1289 (1981).

141. Pitchford, T., Nounesis, G., Dumrograttana, S., Viner, J. M., Huang, C. C., and Goodby, J. W. *Phys. Rev.* **A32**, 1938 (1985) and references therein.

142. Aeppli, G. and Bruinsma, R. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2133 (1984).

143. Gallani, J. L., Martinoty, P., Guillon, D., and Poeti, G. *Phys. Rev.* **A37**, 3638 (1988).

144. Halperin, B. I. and Nelson, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121 (1978); Nelson, D. R. and Halperin, B. I. *Phys. Rev.* **B19**, 2457 (1979).

145. Young, A. P. *Phys. Rev.* **B19**, 1855 (1979).

146. Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical physics*, p. 466. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1969).

147. Pitchford, T., Huang, C. C., Pindak, R., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1239 (1986).

148. Geer, R., Huang, C. C., Pindak, R., and Goodby, J. W. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 540 (1989).

149. Seliger, J. V. and Nelson, D. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 416 (1988).

150. Smith, G. S., Sirota, E. B., Safinya, C. R., and Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 813 (1988).

151. Brock, J. D., Aharony, A., Birgeneau, R. J., Evans-Lutterodt, K. W., and Litster, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 98 (1986).

152. Aharony, A., Birgeneau, R. J., Brock, J. D., and Litster, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1012 (1986); Brock, J. D., Birgeneau, R. J., Litster, J. D., and Aharony, A. *Contemp. Phys.* **30**, 321 (1989).

153. Garland, C. W., Litster, J. D., and Stines, K. J. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **170**, 71 (1989).

154. Cheng, Ming, Ho John, T., Hui, S. W., and Pindak, R. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 550 (1989).

155. Sigaud, G., Hardouin, F., and Achard, M. F. *Phys. Lett.* **72A**, 24 (1979).

156. Sigaud, G., Hardouin, F., Achard, M. F., and Gasparoux, H. *J. Phys. (Paris) Colloq.* **40** (Suppl. C3), 356 (1979).

157. Hardouin, F., Levelut, A. M., Achard, M. F., and Sigaud, G. *J. Chim. Phys.* **80**, 53 (1983).

158. Sigaud, G., Hardouin, F., Achard, M. F., and Levelut, M. *J. Phys. (Paris)* **42**, 107 (1981).

159. Levelut, A. M., Tarento, R. J., Hardouin, F., Achard, M. F., and Sigaud, G. *Phys. Rev.* **A24**, 2180 (1981).

[584] 160. Hardouin, F., Nguyen, H. T., Achard, M. F., and Levelut, A. M. *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, L327 (1982).

161. Kosterlitz, J. M., Nelson, D. R., and Fisher, M. E. *Phys. Rev.* **B13**, 412 (1976).

162. Garland, C. In *Geometry and thermodynamics* (ed. J. C. Toledano), p. 251. Plenum, New York (1990).

163. Levelut, A. M. *J. Phys. (Paris) Lett.* **45**, L603 (1984).

164. Nguyen, H. T., Hardouin, F., and Destrade, C. *J. Phys.* (*Paris*) **43**, 1127 (1982).

165. Hardouin, F., Achard, M. F., Nguyen, H. T. and Sigaud, G. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **46**, L123 (1984).

166. Cladis, P. E. and Brand, H. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2210 (1984).

167. Ratna, B. R., Shashidhar, R., and Raja, V. N. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1476 (1985).

168. Das, P., Ema, K., Garland, C. W., and Shashidhar, R. *Liquid Cryst.* **4**, 581 (1989).

169. Shashidhar, R.and Ratna, B. R. *Liquid Cryst.* **5**, 421 (1989).

170. Kumar, S., Chen, Li, and Surendranath, V. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 322 (1991).

171. Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) **40**, 581 (1979).

172. Mauzac, M., Hardouin, F., Richard, H., Achard, M. F., Sigaud, G., and Gasparoux, H. *Eur. Polymer J.* **22**, 137 (1986).

173. Prost, J. In *Proceedings of the Conference on Liquid Crystals of One and Two Dimensional Order*, Garmisch Partenkirchen, p. 125. Springer Verlag, Berlin (1980).

174. de Gennes, P. G. *Solid State Commun.* **6**, 163 (1968); see also Meyer, R. B. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 208 (1968).

175. Brownsey, G. J. and Leadbetter, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1608 (1980).

176. Wang, J. and Lubensky, T. C. *Phys. Rev.* **A29**, 2210 (1984).

177. Chan, K. K., Pershan, P., Sorensen, L. B., and Hardouin, F. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1694 (1985); *Phys. Rev.* **A34**, 1420 (1986).

178. Chiang, C. and Garland, C. W. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **122**, 25 (1985); Garland, C. W., Chiang, C., and Hardouin, F. *Liquid Cryst.* **1**, 81 (1986).

179. Huse, D. A. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2228 (1985); Anisimov, M. A., Voronel, A. V., and Gorodetskii, E. E. *Sov. Phys. JETP* **33**, 605 (1971).

180. Barois, P., Coulon, C., and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **42**, L107 (1981).

181. Prost, J. and Barois, P. *J. Chim. Phys.* **80**, 65 (1983).

182. Barois, P., Pommier, J., and Prost, J. In *Solitons in liquid crystals* (ed. L. Lam and J. Prost), Chapter 6. Springer Verlag, Berlin (1991).

183. Safinya, S. R., Varady, W. A., Chiang, L. Y., and Dimon, P. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 432 (1986).

184. Barois, P. *Phys. Rev.* **A33**, 5008 (1987).

185. Fontes, E., Heiney, P. A., Barois, P., and Levelut, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1138 (1988). See also Fontes, E., Lee, W. K., Heiney, P. A., Nounesis, G., Garland, C. W., Riera, A., McCauley, J. P., and Smith III Jr., A. B. *J. chem. Phys.* (In press).

186. Barois, P. Unpublished D. Phil. thesis, no. 875, Bordeaux (1986).

187. Barois, P., Prost, J., and Lubensky, T. C. *J. Phys.* (*Paris*) **46**, 391 (1985).

188. Ema, K., Garland, C. W., Sigaud, G., and Nguyen, H. T. *Phys. Rev.* **A39**, 1369 (1989)

189. Cladis, P. E. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1981)

190. Cladis, P. E. *Cryst. liquid Cryst.* **67**, 833 (1981).

191. Gorodetskii, E. E. and Podnek, V. E. *JETP Lett.* **39**, 624 (1984).

[585] 192. Prost, J. *Adv. Phys.* **33**, 1 (1984).

193. Raja, V. N., Shashidhar, R., Ratna, B. R., Heppke, G., and Bahr, Ch. *Phys. Rev.* **A37**, 303 (1988).

194. Ema, K., Nounesis, G., Garland, C. W., and Shashidhar, R. *Phys. Rev.* **A39**, 2599 (1989).

195. Prost, J. In *From crystalline to amorphous* (ed. C. Godrèche), p. 273. Les Editions de Physique, Paris (1988).

196. Prost, J. and Toner, J. *Phys. Rev.* **A36**, 5008 (1987).

197. Shashidhar, R., Ratna, B. R., Krishna Prasad, S., Somesekhara, S., and Heppke, G. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1209 (1987).

198. Park, Y., Lubensky, T. C., Barois, P., and Prost, J. *Phys. Rev.* **A37**, 2197 (1988).

199. Prost, J., Pommier, J., Rouillon, J. C., Marcerou, J. P., Barois, P., Benzekri, M., Babeau, A., and Nguyen, H. T. *Phys. Rev.* **B42**, 2521 (1990).

200. Jeong, Y., Nounesis, G., Garland, C. W., and Shashidhar, R. *Phys. Rev.* **A40**, 4022 (1989).

201. Hardouin, F., Achard, M. F., Nguyen, H. T., and Sigaud, G. *Mol. Cryst. liquid Cryst. Lett.* **3**, 7 (1986).

202. Dowell, F. *Phys. Rev.* **A28**, 3526 (1983); **31**, 2464 (1985); **31**, 3214 (1985).

203. Pershan, P. S. and Prost, J. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **40**, L27 (1979).

204. Longa, L. and de Jeu, W. H. *Phys. Rev.* **A26**, 1632 (1982).

205. Longa, L. and de Jeu, W. H. *Phys. Rev.* **A28**, 2380 (1983).

206. Mirantsev, L. V. *Mol. Cryst. liquid Cryst.* **133**, 151 (1986).

207. Berker, A. N. and Walker, J. S. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1469 (1981).

208. Indekeu, J. O. and Berker, A. N. *Phys. Rev.* **A33**, 1158 (1986).

209. Indekeu, J. O. and Berker, A. N. *J. Phys.* (*Paris*) **49**, 353 (1988).

210. Houtappel, R. F. M. *Physica* **16**, 425 (1950).

211. Indekeu, J. O., Berker, A. N., Chiang, C., and Garland, C. W. *Phys. Rev.* **A35**, 1371 (1987).

212. Ratna, B. R., Shashidhar, R., and Rao, K. V. In *Proceedings of the International Liquid Crystal Conference, Bangalore* (ed. S. Chandrasekhar), p. 135. Heyden, London (1980); Benguigui, L. and Hardouin, F. *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **42**, LIII (1981); Legrand, C., Parneix, J. P., Chapoton, A., Nguyen, T., and Destrade, C. *Mol. Cryst.* **124**, 277 (1985).

213. Madhusudana, N. V. and Jyostsna Rajan. *Liquid Cryst.* 7, 31 (1990).

人名索引

索引页码为本书页边方括号中的页码,对应英文原版书的页码

Aadsen, D. 581
Abbot, A. 197
Abe, S. 407
Abragam, A. 94, 250, 261
Abraham, F. F. 583
Achard, M. F. 40, 581, 583, 584, 585
Adams, J. 161, 333, 334
Aeppli, G. 583
Aharony, A. 583
Alben, R. 70, 83, 95, 96, 333, 579
Alcantara, J. 148
Alexander, E. 40
Alexander, S. 39, 89, 97
Allain, M. 469, 505
Allender, D. 582
Als-Nielsen, J. 40, 579, 581
Andereck, B. S. 581
Anderson, G. 406
Anderson, P. W. 336
Anisimov, M. A. 96, 578, 580, 581, 582, 584
Armitage, D. 335
Arnould, H. 334, 335
Arora, S. L. 580
Atkin, R. J. 260
Atten, P. 96

Babeau, A. 585
Bacri, J. C. 464
Baessler, H. 283, 333, 334
Bahadur, B. 40
Bahr, Ch. 581, 585
Bak, C. S. 407
Baldwin, A. 579
Barois, P. 584, 585
Bartolino, R. 340, 405, 464, 465, 505
Barton, J, 40
Barton, L. 260, 262
Battacharia, S. 465, 581
Baumann, C. 465
Baur, G. 197
Bean, C. P. 578
Beauvais, de, F. 262
Bednortz, J. G. 579
Belyakov, V. A. 335, 407
Benattar, J. J. 40
Benedek, G. 260
Benguigui, L. 581, 582, 585
Benoit, H. 39
Benzekri, M. 579, 585
Beresnev, L. A. 407

Bergman, D. J. 578
Berker, A. N. 585
Berreman, D. W. 161, 279, 333, 336, 407
Bevers 95
Bidaux, R. 505
Bigger, R. 582
Billard, J. 39, 40, 97, 276, 333, 405
Birecki, H. 406, 464, 579
Birgeneau, R. J. 40, 579, 580, 581, 582, 583
Bishop, D. J. 405
Blech, I. 39
Blinc, R. 261, 262, 406
Bilnov, L. M. 407
Blümel, Th. 335
Boccara, N. 39, 505
Boix, M. 161
Boltenhagen, P. 405
Borel, J. 105
Bouchiat, M. 147, 161, 162, 336
Bouligand, Y. 183, 190, 197, 309, 335, 502, 504, 506
Boxtel, van, A. 262
Bradberry, G. W. 465
Brand, H. R. 405, 464, 465, 555, 584
Brand, P. 40
Brazowskii, S. A. 335, 582
Brière, G. 262
Brinkman, W. F. 336
Brisbin, D. 579, 582
Brochard, F. 97, 105, 130, 161, 189, 197, 224, 225, 260, 295, 334, 464, 465, 579
Brock, J. D. 583
Brown, G. H. 38, 39
Brown, G. S. 405
Brownsey, G. J. 584
Bruinsma, R. 583
Brun, L. 102
Brunet, M. 406, 407, 505
Bucher, H. 261

Cabane, B. 95, 261
Cagnon, M. 405, 465
Caillé, A. 40
Candeau, S.187, 197, 213, 216, 217, 260, 262, 334
Cano, R. 271, 278, 310, 318, 333, 334
Carr, E. F. 135, 161, 237, 261
Casagrande, C. 97
Castello, M. J. 505
Chakravarty, S. 583
Chan, J. W. 39
Chan, K. K. 584
Chandani, A. D. L. 407
Chandrasekhar, S. 39, 95, 261, 473, 505,
Chapoton, A. 585
Charvolin, J. 95
Chatelain, P. 109, 114, 139, 140, 148, 161, 334
Chen, Jing-Huei 535, 579, 580, 582
Chen, Li 566, 584
Cheng, B. Y. 581
Cheng, J. 334
Cheng, Ming 583
Chernova, N. I. 407
Chester, G. W. 583
Cheung, L. 579
Chiang, C. 580, 584, 585
Chiang, L. Y. 406, 584
Chin, E. 580
Chistiakov, I. G. 39
Chou Cheung, L. 334
Chu, B. 96
Chu, K. C. 582
Chuen-Shyr 95
Chung, J. W. 580

Ciferri, A. 39
Cladis, P. E. 105, 161, 182, 196, 197, 260, 319, 335, 445, 465, 555, 568, 576, 579, 580, 581, 584
Clark, N.A.40, 95, 96, 335, 354, 360, 397, 405, 406, 407, 441, 464, 465, 505, 579, 582, 583
Clarke, W. G. 95, 261
Claverie, J. 579
Clerc, J. F. 40
Coles, H. J. 96
Collet, A. 39
Collett, J. 406
Collin, D. 405, 465, 581
Constant, E. 96
Constant, M. 96
Cotter, M. 65, 95
Couder, Y. 465
Coulon, C. 584
Creagh, L. T. 161
Crissey, J. 333
Crooker, P. P. 335, 336
Currie, P. K. 260

Dafermos, C. 196
Dahl, I. 379, 405, 406, 407
Dana, S. S. 579
Das, p. 584
Dasgupta, C. 580
Davey, S. C. 40, 405, 406, 583
Davidov, D. 579, 581
Day, A. R. 580
Debeauvais, F. 197
Decoster, D. 96
Défontaines, A. D. 581
Dehoff, D. 582
Delaye, M. 364, 406, 464, 579, 581
Deloche, B. 50, 51, 95
Demus, D. 38, 40
Destrade, C. 39, 95, 96, 584, 585
Deuling, H. 161
Diehl, P. 48, 95
Diele, S. 40
Dierker, S. B. 481, 505
Dijon, J. 40
Dimic, V. 262
Dimon, P. 584
Dmitrienko, V. E. 335, 407
Doane, J. W. 39, 247, 261, 262, 581
Dolphin, D. 285, 334
Domon, M. 97
Donald, A. M. 95
Doniach, S. 580
Doucet, J. 405, 581
Dowell, F. 585
Dreyer, J. F. 95, 164
Dubois, J. C. 405
Dubois Violette, E. 197, 244, 245, 253, 261, 336, 505
Duke, R. 406
Dumrograttana, S. 406, 581, 583
Dunmur, D. A. 96
Dunn, S. G. 580
Dupont, L. 581
Durand, G. 104, 105, 162, 234, 240, 241, 260, 262, 334, 354, 364, 405, 406, 464, 465, 504, 505, 579, 581

Eden, D. 262
Ema, K. 584, 585
Emsley, J. W. 48, 95
Englert, G. 94, 95
Ennulat, R. 333, 334
Eppenga, R. 75, 96
Ericksen, J. L. 99, 103, 107, 150, 160, 162, 196, 199, 219, 220, 259, 260

Ermakov, V. P. 407
Etherington, G. 40
Evans-Lutterodt, K. W. 580, 583
Evereva, G. 261

Fan, C. P. 96, 334
Farinha Martins, A. 259, 261, 262
Fauré, M. 40
Felici, N. 261
Fellner, H. 582
Fergason, J. L. 39, 130, 279, 281, 333, 334, 580
Filev, V. M. 96
Filippini, J. C. 96
Finkelmann, H. 95, 97
Finn, P. L. 580
Fisch, M. R. 579
Fischer, F. 105
Fishel, D. 261
Fisher, J. 218, 219, 260
Fisher, M. E. 506, 580, 584
Flack, J. H. 335
Flannery, J. B. 161, 334
Flory, P. J. 63, 95
Fonsek, J. 407
Fontes, E. 584
Ford, G. W. 261
Forster, D. 162, 259
Frank, F. C. 99, 103, 160, 163, 166, 170, 196
Franklin, W. 251, 262
Frederiks, V. K. 34, 40, 124, 135, 160
Frederikson, A. G. 260, 262
Freiser, M. J. 71, 96
Frenkel, D. 75, 96
Freund, L. 39
Friedel, E. 18, 39
Friedel, G. 10, 15, 18, 39, 163, 165, 168, 171, 183, 196, 227, 260, 309, 335, 358, 406, 466, 504
Friedel, J. 169, 180, 196, 197, 313, 317, 318, 335, 472, 505
Fryburg, G. C 581
Fukuda, A. 407

Gahwiller, J. 213, 260
Galerne, Y. 20, 39, 96, 105, 199, 262, 581
Gallani, J. L. 405, 465, 581, 583
Galvan, J. M. 407, 581
Garcia-Golding, F. 579
Garland, C. W. 262, 519, 579, 580, 581, 583, 584, 585
Garov, S. 20, 39, 406, 407, 581
Gaspard, F. 261, 262
Gasparoux, H. 39, 95, 96, 105, 161, 260, 334, 583, 584
Gautherie, M. 333
Geer, R. 583
Geetha, G. Nair 581
Gelbart, W. M. 96
Gelerinter, E. 581
Gennes, de, P. G. 95, 96, 161, 196, 197, 260, 261, 262, 291, 293, 334, 335, 405, 406, 464, 505, 578, 581, 582, 584
Genova, D. 261
George, K. L. 96
Gerritsma, G. 129, 161, 304, 334
Gharbia, M. 405, 465
Giannessi, C. 39
Ginzburg, V. L. 578, 581
Gladstone, G. 261
Glogarova, M. 407, 505
Gohin, A. 96
Goldberg, N. 39, 333
Goldmacher, J. 334, 335

Golombok, R. 95
Goodby, J. W. 38, 40, 406, 580, 581, 583
Gooden, C. 579
Gorodetskii, E. E. 580, 582, 584
Gosh, S. 261
Gramsbergen, E. F. 87, 96
Grandjean, F. 109, 160, 163, 227, 310, 335, 504
Gratias, D. 39
Gray, G. W. 38, 40, 92
Grebel, H. R. 336
Griffith, R. F. 581
Grinstein, G. 40, 452, 465, 582
Groot, de, S. 200, 204, 207, 260, 464
Grubel, W. 161
Gruler, H. 105, 135, 160, 161, 186, 261, 579
Guazzelli, E. 505
Guillon, D. 581, 583
Gulari, E. 96
Gulik-Krzywicki, T. 40, 505
Gutowsky, H. S. 94
Guyon, E. 40, 105, 161, 212, 225, 245, 260, 261, 448, 465

Haas, W. 161, 333, 334
Haller, I. 105, 161, 260, 261
Halperin, B. I. 40, 505, 522, 548, 578, 579, 580, 582, 583
Handschy, M. A. 335, 407
Hansen, J. 334
Hardouin, F. 40, 581, 583, 584, 585
Hareng, M. 406
Hayes, C. F. 579
Heilmeier, G. 230, 239, 260, 261, 262, 300, 301, 304, 334, 335
Heilmeier, G. H. 40
Heiney, P. A. 584
Helfrich, W. 39, 80, 96, 130, 136, 161, 188, 197, 230, 237, 238, 239, 261, 292, 297, 299, 301, 302, 304, 334, 363, 406, 464, 580
Heppke, G. 406, 580, 581, 585
Herino, R. 261, 262
Herrmann, K. 40
Hervet, H. 581
Hessel, F. 95
Hewitt, R. C. 260
Hiji, N. 407
Hill, J. P. 580
Hiltrop, K. 335
Hinshar, Jr, G. A. 406
Ho, J. T. 579, 582, 583
Hoff, de, R. J. 579, 582
Hogenboom, D. 261
Horn, R. G. 465
Hornreich, R. M. 39, 335, 336, 582
Houtappel, R. F. M. 577, 585
Huang, C. C. 406, 579, 580, 581, 582, 583
Huang, J. 582
Hubermann, B. A. 580
Huggins, H. A. 161
Hui, S. W. 583
Hulin, J. P. 334, 406
Humphries, R. L. 52, 95
Hurault, J. P. 292, 334
Huse, D. A. 580, 584
Huster, M. E. 580

Iizuka, K. 334
Imura, H. 262
Indekeu, J. O. 585
Indenbom, V. L. 406
Indovina, E. 261
Isihara, A. 95
Itachi, C. 40

Jähnig, F. 250, 259, 262, 578
James, P. G. 52, 95
Janik, J. A. 262
Janik, J. M. 262
Janovec, V. 407
Jen, S. 53, 95
Jenkins, J. T. 287, 334
Jeong, Y. 585
Jérôme, D. 95
Jeu, de, W. H. 96, 129, 161, 464, 585
Joanicot, M. 335
Johnson, D. L. 221, 261, 579, 581, 582
Johnson, J. F. 260, 334
Johnson, P. L. 335
Jouffroy, J. 97
Jyostsna Rajan, 585

Kahn, F. J. 334, 369, 406
Kaneko, E. 40
Kaplan, M. 40, 579, 581, 582
Kapustin, A. 261, 262
Kashnow, R. 240
Kassubeck, G. 333
Kast, W. 38
Kastelejn, P. W 95
Kasting, G. B. 579, 580
Kats, E. I. 405, 465
Keilmann, F. 334
Keimer, B. 580
Kelker, H. 92, 335
Keller, P. 39, 448, 464, 465
Kemp, K. 262
Ketterson, J. B. 464, 465, 581
Keyes, P. H. 96
Khalatnikov, I. 249, 262
Khan, I. 579
Khetrapel, C. L. 48, 95
Kholmurodov, F. J. 578, 580, 581, 582
Kiry, F. 465
Klapperstruck, M. 40
Kleman, M. 169, 182, 194, 196, 197, 313, 317, 318, 335, 405, 464, 465, 475, 477, 478, 491, 492, 495, 502, 504, 505, 506
Klingbeil, R. 261
Kmetz, A. R. 161
Knobler, C. 97
Koehler, J. S. 505
Koelmans, H. 262
Kogut, J. 97, 580
Kohil, M. 95
Kortan, A. R. 579, 581, 582
Korzhenevskii, A. L. 97
Kosterlitz, J. M. 541, 582, 583, 584
Kramer, K. 334
Krigbaum, W. R. 39
Krishna Prasad, S. 581, 582, 585
Kruger, A. 161
Kuczynski, W. 406
Kugler, M. 336
Kulkov, A.O. 578, 580, 581, 582
Kumar, S, 566, 584
Kuze, E. 407

Labes, M. M 262, 283, 334, 407
Labrunie, G. 105
Largerwall, S. R. 40, 379, 397, 405, 406, 407, 476, 477, 505, 578
Lagomarsino, S. 581
Lalanne, J. R. 96, 262
Lambert, M. 40, 581
Landau, L. D. 40, 77, 95, 96, 160, 161, 249, 260, 262, 333, 334, 465, 505, 506, 548, 578, 583
Langer, J. S. 506
Langer, S. A. 406
Langevin, D. 39, 147, 161, 162, 260, 336

Lanning, J. L. 161
Larkin, A. I. 96
Lavrentovich, O. D. 405, 505
Leadbetter, A. J. 40, 584
Le Barny, P. 405
Lebedev, V. V. 465
Leberre, S. 406
Lee, H. 407
Lee, J. 262
Lee, W. K. 584
Léger, L. 104, 105, 190, 191, 197, 224, 260, 261, 334, 434, 465, 579
Legrand, C. 585
Lehmann, O. 161, 307, 335
Lejček, L. 407, 505
Leonard, M. 95
LeRoy, P. 197
Leslie, F. M. 161, 199, 259, 260, 294, 300, 305, 307, 334, 335
Letcher, S. V. 262, 465
Levelut, A. M. 26, 27, 40, 95, 333, 581, 583, 584
Levinson, P. 97
Levy, M. 39
Liang, K. S. 406
Liao, Y. 464
Lieb, E. H. J. 95
Lieberman, E. 262
Liebert, L. 20, 39, 95, 335
Lien, S. C. 581, 582
Lifshitz, E. M. 95, 160, 161, 260, 262, 333, 334, 465, 505, 506, 548, 583
Lin, L. 39, 97
Lindon, J. C. 48, 95
Link, V. 40
Litster, J. D. 40, 96, 260, 262, 406, 464, 579, 581, 582, 583
Liu, H. Y. 581
Liu, M. 464
Lockhart, T. E. 579
London, F. 578
Longa, L. 96, 585
Lord, A. E. 262
Luban, M. 582
Lubensky, T. C. 97, 162, 247, 259, 261, 293, 464, 522, 525, 535, 569, 578, 579, 580, 582, 584, 585
Lubkin, D. M. 580
Luckhurst, G. R. 52, 95, 224, 260, 334
Lushington, K. J. 579, 580
Lüthi, B. 262
Luzzati, V. 39, 40

Ma, K. S. 522, 579, 580
McCauley, J. P. 584
McColl, J. 95, 96
McKane, A. J. 580
Maclennan, J. F. 407
McMillan, W. L. 507, 578, 579, 582
McMullen, W. E. 96
Madhusudana, N. V. 96, 585
Magne, M. 333
Maier, W. 96, 161, 245, 261
Malthète, J. 39, 95
Mamnitskii, V. M. 96
Marcerou, J. P. 96, 405, 465, 579, 581, 585
March, D. 334
Marcus, M. 335
Martianova, L. 262
Martin, A. J. 261
Martin, P. C. 161, 162, 216, 259, 408, 423, 464, 465
Martinand, J. L. 105, 162, 260
Martinet, A. 197, 434, 465, 579
Martinez-Miranda, L. J. 582

Martinot-Lagarde, Ph. 404, 406, 407
Martinoty, P. 213, 216, 217, 260, 262, 334, 405, 465, 581, 583
Martire, D. E. 95
Marynissen, H. 96, 578, 580
Mathieu, J. P. 278, 333
Mattis, D. C. 39
Mauguin, C. 99, 108, 126, 127, 160, 161, 179, 227, 268, 279, 333
Mauzac, M. 584
Maze, C. 582
Mazenko, G. F. 405, 465
Mazur, P. 200, 204, 207, 260, 464
Meadows, M. R. 407
Meiboom, S. 260, 334, 336
Meichle, M. 579, 581
Meier, G. 135, 160, 161, 197, 245, 261, 333
Meissner, W. 578
Mermin, N. D. 335, 336
Meunier, J. 39
Meyer, R. B. 20, 22, 39, 127, 133, 134, 158, 161, 178, 182, 183, 184, 186, 190, 194, 196, 197, 224, 253, 260, 291, 334, 376, 405, 406, 465, 476, 505, 578, 579, 581, 582, 584
Miesowicz, M. 210, 211, 260
Migliori, A. 261
Milkovich, R. 39
Milner, S. T. 465
Mirantsev, L. V. 585
Mitchell, G. R. 95
Miyano, K. 95, 464
Miyasoto, K. 407
Mohmood, R. 579
Moll 147, 162
Moncton, D. E. 40, 405, 406, 583
Mondon, F. 261, 262
Moon, F. 262
Moussa, F. 40
Mukamel, D. 582
Muljani, Z. 334
Mullen, M. 262
Muller, J. H. 334
Müller, K. A 579
Murphy, J. A. 262

Nabarro, F. R. N. 184, 197
Nadalin, R. 39, 333
Nallet, F. 505
Neff, V. D. 39
Nehring, J. 95
Nelson, D. R. 39, 40, 97, 336, 496, 505, 548, 580, 583, 584
Neubert, M. E. 579, 581, 582
Nguyen, H. T. 39, 95, 579, 584, 585
Nickerson, M. 261
Nishiyama, S. I. 407
Nolle, A. W. 261
Nolm, C. H. 94
Nounesis, G. 519, 580, 581, 583, 584, 585

Ochsenfeld, R. 578
Ocko, B. M. 579, 580, 581
Oh, C. S. 39
Okano, K. 262
Okaya, A. 334
Oldano, C. 407
Onsager, L. 59, 61, 95, 578
Onusseit, H. 335
Oppenheim, E. 582
O'Reilly, D. 261
Orlov, V. 407
Ornstein 147, 162
Oseen, C. W. 99, 103, 160, 279, 307, 333, 335
Ostrovski, B. I. 407

Oswald, P. 405, 465, 485, 502, 505, 506
Otnes, K. 95, 262
Ouchi, Y. 407

Palierne, J. F. 405, 406
Pansu, B. 336
Papoular, M. 161
Park, Y. 585
Parmar, D. S. 407, 505
Parneix, J. P. 585
Parodi, O. 158, 197, 199, 206, 244, 253, 259, 261, 407, 408, 423, 464, 465, 505
Parret, R. 582
Patel, J. S. 580
Patel, P. 566
Pavel, J. 407, 505
Peach, M. 505
Peierls, R. E. 40
Pelcovits, R. A. 40, 406, 452, 465, 583
Penrose, O. 578
Penz, P. A. 261
Pershan, P. S. 39, 95, 162, 259, 405, 406, 408, 423, 464, 489, 494, 495, 505, 579, 584, 585
Peterson, E. 261
Petschek, R. G. 406
Petukhov, V. N. 580
Pieranski, P. 40, 105, 161, 167, 196, 212, 225, 245, 260, 261, 335, 448, 465
Pikin, S. A. 406
Pinard, P. 333
Pincus, P. 95, 247, 261, 334
Pindak, R. 40, 405, 406, 465, 505, 579, 580, 582, 583
Pirš, J. 262
Pitchford, T. 583
Pleiner, H. 405, 464, 465
Pochan, J. 334
Podneks, V. E. 580, 582, 584
Poeti, G. 583
Poggi, Y. 96
Pomeau, Y. 304, 335
Pommier, J. 582, 584, 585
Pontikis, V. 105
Porsch, F. 335
Porter, R. S. 218, 260, 334
Pouligny, B. 96
Press, M. 197
Price, F. P. 335
Priest, R. G. 97
Priestley, E. B. 95
Prost, J. 96, 105, 161, 260, 262, 307, 334, 335, 405, 406, 407, 464, 465, 505, 506, 579, 581, 582, 584, 585
Proust, J. E. 161
Pynn, R. 95

Rabinovich, A. Z. 407
Raioni, A. 197
Raja, V. N. 95, 584, 585
Ramaswamy, S. 405, 465
Rameska, S. 95
Ranoni, L. 262
Rao, K. V. 585
Rapini, A. 161, 197, 216, 242, 406
Ratna, B. R. 95, 555, 581, 582, 584, 585
Rault, J. 166, 182, 190, 196, 197, 310, 319, 320, 335
Rayleigh, Lord 406
Regaya, B. 105, 161, 334
Renn, S. R. 525, 580
Reynolds, R. 582
Ribotta, R. C. R. 364, 406, 464, 579, 581
Ricard, L. 464, 579
Richard, H. 584
Rieker, T. P. 407, 505

Riera, A. 584
Riste, T. 95, 262
Robert, J. 105
Robin, Y. 96
Robinson, C. 39, 95
Rodbell, D. 578
Rondelez, F. 104, 105, 261 , 292, 305, 334, 406, 464, 507, 578
Rose, P. I. 161
Rosenblatt, C. S. 97, 406, 505, 581, 582
Rouillon, J. C. 405, 465, 579, 585
Roux, D. 464
Rowell, J. C. 95
Ryschenkov, G. 194, 197
Rustichelli, F. 581

Sackmann, E. 289, 334
Sackmann, S. 40
Sadashiva, D. K. 39, 95, 505
Safinya, C. R. 40, 406, 407, 464, 505, 579, 581, 582, 583, 584
Sakamoto, K. 298, 334
Salin, D. 464
Saludjan, P. 39
Sammon, M. 336
Sarma, B. K. 581
Sarma, G. 505
Saupe, A. 39, 50, 58, 67, 94, 95, 96, 104, 160, 197, 245, 261, 346, 405
Savithramma, K. L. 96
Schadt, M. 96, 136, 161
Schaetzing, R. J. 406, 464, 579
Schechter, E. 40
Scheffer, T. J. 160, 186, 279, 333
Schmidt, D. 136, 161
Schmidt, M. 259
Schroder, I. 92, 97
Selawry, O. 333
Selinger, J. V. 583
Sethna, J. P. 336, 406
Seynhaeve, G. 580
Sèze, de, L. 505
Shabanov, V. G. 407
Shalaev, B. N. 97
Shashidhar, R. 519, 581, 582, 584, 585
Shaw, G. H. 38
Shechtman, D. 39
Shen, Y. R. 96, 97, 262
Shih, C. S. 95, 96
Shtrikman, S. 39, 129, 161, 335, 336, 582
Shulka, P. 96
Sigaud, G. 40, 90, 551, 581, 583, 584, 585
Sirota, E. B. 40, 406, 407, 505, 583
Skarp, K. 406
Skoulios, A. E. 39
Sluckin, T. J. 96
Smith III Jr., A. B. 584
Smith, D. H. 581
Smith, G. S. 40, 407, 505, 583
Smith, H. J. 260, 334
Snyder, L. C. 95, 334
Somesekhara, S. 585
Sonin, A. S. 407
Sorensen, L. B. 406, 579, 584
Sorkin, E. L. 96
Sosnovskii, A. 40, 104, 260
Spach, G. 39
Spegt, P. A. 39
Spence, R. D. 94
Sprenger, W. O. 405
Srajer, G. 580
Srikanta, B. C. 95
Stamatoff, J. 581
Stanley, H. E. 197
Stebler, B. 406, 476, 505, 578
Stegemeyer, H. 335

Stein, S. M. 580
Stephen, M. J. 96, 259, 262
Stieb, A. 197
Stine, K. J. 580, 583
Stinson, T. W, 96, 262
Stoebe, T. 583
Strukov, B. A. 407
Strutt, J. W. 406
Strzelecki, L. 39, 95, 335
Surendranath, V. 584
Suresh, K. A. 39, 505
Svedberg, T. 233, 251, 261, 262
Swift, J. 162, 259, 581, 582,
Szwarc, M. 39

Tajbakhsh, A. 40
Takezoe, H. 407
Tanimoto, K. 336
Tardieu, A. 40
Tarr, C. 261
Tarento, R. J. 583
Taupin, D. 333
Taylor, T. R. 580
Teaney, D. 261
Ter-Minassian, L. 161
Tettamanti, E. 261
Thoen, J. 96, 578, 580, 582
Thouless, D. J. 541, 582
Tinh, N. H. 580
Tobochnik, J. 583
Toner, J. 39, 97, 336, 405, 465, 496, 505, 580, 582
Tsvetkov, V. N. 34, 40, 223, 224, 237, 260

Urbach, W. 39, 161

Van Dael, W. 96, 578, 580
Van Doorn, D. 129, 161
Van Himbergen, J. 583
Van Laar, J. J. 92, 97
Van Raulte, J. 40
Van Saarloos, W. D. 580
Van Winkle, D. H. 360, 406, 505
Varady, W. A. 406, 584
Vaucher, C. 405
Vaughan, J. M. 465
Veyssie, M. 97, 104, 105, 262, 334
Vieillard-Baron, J. 66, 96
Vigman, P. B. 96
Vilfan, M. 247, 261, 262
Vincy, C. 95
Vinen, W. F. 506
Viner, J. M. 580, 581, 582, 583
Visintainer, J. 261
Vitek, B. 197
Vohra, S. T. 335
Volino, F. 581
Von Känel, H. 579
Voronel, A. V. 584
Voronov, V. P. 578, 580, 581, 582
Vries, de, A. 514, 579
Vries, de, H. 272, 279, 333
Vtyupin, A. N. 407

Wadati, M. 95
Whal, J. 105, 218, 219, 260
Walker, J. S. 585
Wang, J. 584
Wang, X. J. 40
Ward 95
Waugh, M. A. 580
Williams, C. E. 105, 194, 197, 406, 467, 478, 491, 492, 504, 505
Williams, R. 40, 176, 181, 183, 196, 197, 233, 261
Williamson, R. 262
Wilson, K. G. 90, 97, 580

Windle, A. H. 95
Wise, R. A. 581
Witanachi, S. 582
Wolff, U. 161
Wong, G. 96, 97
Wong, W. 262
Wright, D. C. 335, 336
Wysocki, J. 334

Yamashita, M. 505
Yeates, R. N. 95
Yin, G. 262
Young, A. P. 548, 583
Young, C. Y. 375, 405, 406, 465, 582
Young, W. 261
Yu, L. J. 39, 50, 95, 407, 579, 581
Yue, J. 407
Yun, C. K. 230, 260

Zann, A. 405
Zanoni, J. 40, 260
Zanten, van, P. 129, 161, 334
Zaprudskii, V. M. 96
Zaschke, H. 38, 40
Zecks, B. 406
Zimmerman, H. 39
Zocher, H. 99, 120, 125, 160
Zolina, V. 40, 160
Zupančič, I. 262
Zvetkov, V. 104, 135, 160, 262

中英对照索引

索引页码为本书页边方括号中的页码, 对应英文原版书的页码

4-甲氧基苄叉-4′-正丁基苯胺 MBBA 54
的弹性常数 elastic constants of 105, 147
的电导率 conductivity of 232
的黏滞率 viscosities of 231
中的载流子迁移率 carrier mobilities in 252, 253
4-氧化偶氮茴香醚 PAA (*p*-azoxyanisole) 3, 4, 11, 45
的弹性常数 elastic constan ts of 104
的介电常数 dielectric constants for 134
在玻璃表面 at surface of glass 109-10
在氯化钠晶体的表面 at surface of sodium chloride crystal 109
Bloch-Floquet Bloch-Floquet 272
Bragg 反射 Bragg reflection 264-8, 321
Brillouin 散射 Brillouin scattering 421, 423
Burger's 矢量 Burger's vectors 477, 478, 501
Cano 劈 Cano wedges 312, 318, 485
Carr-Helfrich 效应 Carr-Helfrich effect 80, 237, 240, 301
Cotton-Mouton 效应 Cotton-Mouton effect 79, 85
Coulomb 规范 Coulomb gauge 513
Dupin 四次圆纹曲面 Dupin cyclides 470
EPR (电子顺磁共振) EPR (electron paramagnetic resonance) 51, 54
Ericksen 定律 Ericksen law 219-20
Ericksen 应力 Ericksen stress 153, 201
Fisher 重正化 Fisher renormalization 520
Flory 模型 Flory model 63-4
Frank 弹性 Frank elasticity 138
Frederiks 转变 Frederiks transition 123-33, 189-90, 194,225

Ginzburg 准则 Ginzburg criteria 87, 523, 529-32
Helfrich-Hurault 效应 Helfrich-Hurault effect 361-4
Kerr 效应 Kerr effect 80, 85, 258
Kosterlitz-Thouless 机制 Kosterlitz-Thouless mechanism 541, 546-7
Laudau-Peierls 不稳定性 Landau-Peierls instability 31, 461
Leslie 系数 Leslie coefficients 206, 254, 259, 296
Maier-Saupe (MS) 理论 Maier-Saupe (MS) theory 55, 56, 69
Mauguin 极限 Mauguin limit 268-9, 276
Meisner 效应 Meisner effect 511, 512
Monte Carlo 研究 Monte Carlo studies 74, 85, 90
NMR 谱 NMR spectra 12, 43
NMR 四级分裂 NMR quadrupole splitting 47, 48
Onsager 模型 Onsager model 59-62, 74
Peach-Koehler 力 Peach-Koehler force 496, 502
Poiseuille 流动 Poiseuille flows 212-13, 219, 430-2
Raman 散射 Raman scattering 51, 53, 55
Stokeslet, 近晶型 Stokes let, smectic 440
Volterra 过程 Volterra process 313-14, 315
Williams 畴 Williams domains 233-6, 239-40

C
叉骨 wish bones 468-70
超流氦 helium, superfluid 510, 525, 527, 540-1
陈-Lubensky模型 Chen-Lubensky model 535, 537, 538, 540
垂直织构 homeotropic texture 353, 354
磁化率 magnetic susceptibilities 58
磁致双折射 magnetic birefringence 79

D
胆甾相 cholesterics 13-17, 263-333
存贮模式 storage mode of 300
胆甾相劈 cholesteric wedges 310-12
指纹织构 fingerprint texture 310-13
胆甾相劈 wedges, cholesteric 310-12, 318
胆甾相-向列相相变 cholesteric-nematic transition 289
点缺陷 point defects
另见: 向错, 点 *see also* disclinations, point
界面上的 on an interface 183-4
体中的 in the bulk 184-5, 186, 564

电导率 conductivities 232
电极效应 electrode effects 232
电斜效应 electroclinic effect 376
电致双折射 electric birefringence 80
对流不稳定性 convective instabilities 230-45

F

反相 antiphases 27-8, 554, 562, 563
非公度性 incommensurability 560, 566-7
分子 molecules
　棒状有机小 small elongated organic 3-6
　的矢量对称性 vectorial symmetry of 557
　刚性的 rigid 45-8
　盘状有机小 small discoid organic 6
　柔性的 flexible 48
　手性的 chiral 13
　中的烃基链 alkyl chains in 50-1, 576
分子场 molecular field 107, 150
分子的抗磁性 diamagnetism, molecular 117-20

G

公度错 discommensurations 561, 566
拱形 arceaux 310, 311
共溶点 consolute points 93, 94
箍缩 *pincement* 190
光散射 light scattering 80-2, 85, 139-41, 144-50, 528-9
　非弹性的 inelastic 217, 227-30, 256-8, 295-6

H

核心 *noyaux* 163-6, 168, 183

J

键序 bond ordering 548
焦锥 conies, focal 308-9, 470-3
介电常数 dielectric constants 58, 230
介电弛豫 dielectric relaxation 245
介电各向异性 anisotropy, dielectric 133-5, 148
近晶膜 films, smectic 358-9, 374-6
近晶相 smectics 18
　A 相 A 19-20, 337-9, 341-4, 390, 408, 409

扇形织构 fan texture in 466-7
焦锥 focal conics 466-73
的流体动力学 hydrodynamics of, *see* csontinuum theory and hydrodynamics
双曲线缺陷结构 parabolic defect structure in 468-70
C 相 C 20-2, 339, 345-9, 409, 467, 480
的薄膜 thin films of 541, 547
的倾斜单轴描述 tilted uniaxial description of 347-9
I 相中的星缺陷 star defect in I 481-2
和胆甾相的比较 comparison with cholesterics 309, 394
的定义 definition of 2, 34
的畸变自由能 distortion free energy of 341-9
降低维数 reduced dimensionality 358-60
偶极子相互作用 dipolar interactions 576, 578
手性的 chiral
非线性光学 optics, non-linear 394-5
光的选择性反射 reflection of light, selective 393-4
表面稳定铁电态 surface stabilized ferroelectric states 395-9
另见: 书架式几何结构 *see also* bookshelf geometry
晶界 grain boundaries 483, 485, 525
晶体 crystals
的定义 definition of 1
胶体的 colloidal 3
静态电导 conductance, static 232
聚合物 polymers 6, 8
侧链 side-chain 8
的混合物 mixtures of 93-4
液晶的 mesogenic 36
主链 main-chain 8

K

扩散 diffusion 250-4
扩散率 diffusivity
取向的 orientational 225
热的 thermal 225

L

蓝相 blue phases 320-33
力矩 torques 116-20, 155-7, 202, 210, 218, 237, 239, 304-8

连续体理论 continuum theory
胆甾相的 for cholesterics 287-8, 293-4
向列相的 for nematics 98-117
柱状相和近晶相的 for columnar phases and smectics 337-52, 408-30
流动双折射 birefringence, flow 256
流体动力学 hydrodynamics
的失效 breakdown of 457-64
近晶A相的 of smectics A 408-9, 415-24
近晶相和柱状相的基本方程 basic equations for smectics and columnar phases 410-15
模式结构 mode structure 429-30
中的变量 variables in 408-9, 429
柱状相的 of columnar phases 417-18, 419, 421, 461-2

M
毛细波 capillary waves 217
锚定 anchoring
强 strong 114
弱 weak 114
摩擦 friction
系数 coefficients 204-5
的温度变化 temperature variation of 254
另见: Leslie 系数 *see also* Leslie coefficients
魔术螺旋 spiral, magic 158-60

N
挠曲电系数 flexoelectric coefficients 136, 347-9, 352, 380
挠曲电效应 flexoelectric effect 135-9
能量 energy
Frank-Oseen弹性的 Frank-Oseen elastic 510, 511, 538
各向同性-手性向列相 isotropic-chiral nematic 329
畸变 distortion, *see* distortion energy
锚定 anchoring 194, 196
倾斜 tilt 411
黏滞率 viscosities 414, 463
Miesowicz Miesowicz 210, 215
表观的 apparent 219, 297-9
扭曲 twist 414
切变 shear 459-60, 462

体的 bulk 219, 249
有效的 effective 229, 300
展曲 splay 229
缀饰的 dressed 451
扭曲盒 *plagues tordues* 108, 179

P

偏振 polarization
的符号惯例 sign convention for 385
平推流 plug flow 430
普适类 universality classes 533-4, 563, 573

Q

脐点 umbilics 194
嵌段共聚物 copolymers, block 9
墙 walls 168, 185-93, 289, 387, 483-7
Bloch Bloch 485-7,561
的发射 emission of 224
小角度不连续性 small-angle discontinuity 483-5
由 Frederiks 转变形成的 associated with Frederiks transition 189-90
转变到向错线 transformation to lines 190-3
群聚簇 clusters, cybotactic 512, 514-16

R

热释电效应 pyroelectric effect 405
人字形 chevrons 239-40, 241
溶混性 miscibility 25, 91
溶致系统 lyotropic systems 6

S

散射 scattering
Brillouin Brillouin 421, 423
Raman Raman 51 , 53, 55
动态的 dynamic 236
截面 cross-section 144, 147
强度 intensity 547, 549
振幅 amplitude 145, 265
色谱 chromatography 92
扇形织构 'plagesàéventail' 466
熵 entropy

的产生 production of 410, 413
平移的 translational 576
源 sources of 200
的最后表达式 final formula for 203
渗透 permeation 299, 300, 413, 420, 434, 442
声波 acoustic waves 213-18, 248-50, 258, 295, 421-3
书架式几何结构 bookshelf geometry 397-404
双亲性 amphiphiles 9, 576

T

弹性常数 elastic constants 102-5
压缩的 compressional 519-20, 530, 531
铁磁向列相 ferronematics 130

W

外磁场 magnetic fields, external 220-7
脉冲的 pulsed 225-7, 295
旋转的 rotating 223-5
振荡的 oscillating 220-3
弯曲不稳定性 buckling instability 368-9
弯曲形变 bend deformations 515, 516
位错 dislocations 315, 333, 351, 392-3, 476-8, 487-504
边界效应 boundary effect 494
螺 screw 478, 502, 525-6
孤立的 isolated 493-4, 504
刃 edge 393, 477, 502
孤立的 isolated 490-2, 503
位错环 dislocation loops 496
位错流 dislocation currents 489-90, 493, 495, 501
位错释放相变 dislocation unbinding transitions 524-5
纹影织构 *Schlieren* texture 165, 466, 467, 468

X

显示系统 display systems 34-5
线张力 line tension 178-80, 491, 524
相干长度 coherence lengths 76
磁的 magnetic 120-3, 143
序参数 order parameter 511
向错 disclinations 163, 166-8, 478-82, 492, 541-6

点 point 168, 180-5
另见: 点缺陷 *see also* point defects
对 pairs of 541, 543
向错环 disclination loops 129, 168, 223
向错线 disclination lines 168-80, 478, 482
的不稳定性定理 instability theorem for 180-3
的强度 strength of 169
向列相 nematics
重入的 re-entrant 552, 568
的定义 definition of 2, 34
的混浊性 turbidity of 147
对外界微弱扰动的敏感性 sensitivity to weak external perturbations 34
双轴的 biaxial 12, 57, 70-3, 539, 540
中的单轴序 uniaxial order in 51, 67
中的排列涨落 alignment fluctuations in 139-50
中的形变 deformations in 98
向列相–各向同性相相变 nematic-isotropic transition,
的唯象描述 phenomenological description of 76-90
向列型材料 nematogens 4, 92
相位匹配 phase matching 395
小面 platelets 62-3
序参数 order parameters
反铁电的 antiferroelectric 557, 558
复杂的 complex 509, 548
六方的 hexatic 548
张量 tensor 56-7, 254-5
序矩阵 ordering matrix 45, 50

Y

液体, 各向同性, 定义 liquids, isotropic, definition of 1-2
应力 stress 152-5, 201-3, 208, 410, 495-6, 499-500

Z

攒动说 swarm theory 140
中子散射 neutron scattering 55
柱状相 columnar phases, *see* phases, columnar
柱状相 phases, columnar 26-8
N-S_C 相变 N-S_C transition 534, 535, 536, 537
的定义 definition of 2, 34

的畸变自由能 distortion free energy of 349-52
的连续体描述 continuum description of 337
可展开畴 developable domains 474-6
中的点缺陷 point defect in 504
中的墙 walls in 485-7
中的向错 disclinations in 482
锥光偏振术 conoscopy 126-7

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话　（010）58581999 58582371 58582488
反盗版举报传真　（010）82086060
反盗版举报邮箱　dd@hep.com.cn
通信地址　北京市西城区德外大街4号
　　高等教育出版社法律事务与版权管理部
邮政编码　100120