

液晶 SmC^* 相的螺距与手征中心分布^{*}

钱祥忠

(淮南工业学院基础部, 淮南 232001)

(1997 年 7 月 21 日收到; 1997 年 10 月 5 日收到修改稿)

选用双轴性并含有多个手征中心的分子作用势, 引入手征中心分布结构因子 ζ_x , 采用格胞模型, 求得液晶 SmC^* 相的螺距表达式和螺旋性反转条件. 计算了 TDOBAMBCC, FLC, PACMB 和 H6/10 等 4 种典型 SmC^* 相液晶的螺距随温度的变化及其受 ζ_x 的影响. 结果与实验相符.

PACC: 6470M; 1240E

1 引 言

SmC^* 相液晶的指向矢和自发极化强度沿分子层面法线作螺旋式变化, 相应的螺距 h 随温度升高而增大, 在 $\text{SmC}^*-\text{S}_\text{A}$ 相变点附近急剧地减小到零^[1,2], 而在 SmC^*-Ch 相变点附近增大很快, 到 Ch 相后又随温度升高而减小^[3]. 还有部分 SmC^* 相液晶, 当温度升高到某特定温度时, 其螺旋性发生反转^[2,4]. 不同 SmC^* 相液晶的螺距不同, 随温度变化的规律也不同, 其微观原因在于液晶物质的分子结构不同. 具有 SmC^* 相的液晶分子通常含有多个不对称碳原子, 这些碳原子即是分子间相互作用的手征中心. 正是这些分子的手征中心的分布, 影响着 SmC^* 相液晶的螺距 h 随温度而变化.

关于 SmC^* 相液晶的螺距, 文献[5—8]中已有论述, 但这些理论未能详细讨论自发极化特性. 近来作者^[9,10]提出的具有横向电矩的双轴性分子模型, 假定分子只有一个手征中心并位于分子质心处, 通过调节势参数能拟合螺距 (包括自发极化特性) 随温度变化的各种实验现象. 实际的 SmC^* 相的液晶分子, 手征中心往往不止一个, 更不会都位于分子质心处, 不考虑分子中手征中心的具体分布, 用一个等效手征中心来代替, 这种数学上的拟合, 缺少必要的物理基础.

本文考虑分子含有多个手征中心的 SmC^* 相的液晶螺旋特性, 采用格胞模型, 用统计物理的方法来讨论手征中心分布对螺距及其随温度变化的影响.

2 两体势与分布函数和序参量

组成 SmC^* 相的分子可看成长形双轴性的硬棒. 设分子质心位矢为 $\mathbf{r}$, 长轴取向单位

^{*} 煤炭院校优秀青年科学基金资助的课题.

矢为 $\hat{\Omega}$, 方位为 $\omega = (\Theta, \Phi, \Psi)$, 位形为 $\mathbf{X} = (\mathbf{r}, \omega)$, 分子含有手征中心 $A, B, C, \dots$, 每个手征中心处有一固有横向电矩 μ , μ 与 $\hat{\Omega}$ 垂直, 手征中心离分子质心距离分别为 $l_A, l_B, l_C, \dots$, i 分子的 α 手征中心到 j 分子的 β 手征中心的位矢为 $\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}$ ($\alpha, \beta = A, B, C, \dots$), SmC* 相的分子间作用两体势取为

$$\begin{aligned} V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) &= \sum_{\alpha\beta} V(\mathbf{X}_{i\alpha}, \mathbf{X}_{j\beta}) \\ &= \sum_{\alpha\beta} V_{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) + \sum_{\alpha\beta} V_{2\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) P_2(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} W_{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) [P_2(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i\alpha j\beta}) + P_2(\hat{\Omega}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i\alpha j\beta})] \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} W_{2\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) P_2(\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i\alpha j\beta}) P_2(\hat{\Omega}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i\alpha j\beta}) \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} V_{\chi\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) (\hat{\Omega}_i \cdot \hat{\Omega}_j) (\hat{\mathbf{r}}_{i\alpha j\beta} \cdot \hat{\Omega}_i \times \hat{\Omega}_j) \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} V_{\mu}(\mathbf{X}_{i\alpha}, \mathbf{X}_{j\beta}), \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} V_{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) &= -v_0 \delta_{\alpha\beta} \exp(-r_{i\alpha j\beta}^2/r_0^2), \\ V_{2\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) &= -v_0 \exp(-r_{i\alpha j\beta}^2/r_0^2), \\ W_{0\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) &= v_0 \epsilon_{0\alpha\beta} \exp(-r_{i\alpha j\beta}^2/r_0^2), \\ W_{2\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) &= -v_0 \epsilon_{2\alpha\beta} \exp(-r_{i\alpha j\beta}^2/r_0^2), \\ V_{\chi\alpha\beta}(\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}) &= v_0 \epsilon_{\chi\alpha\beta} \exp(-r_{i\alpha j\beta}^2/r_0^2), \end{aligned}$$

$$V_{\mu}(\mathbf{X}_{i\alpha}, \mathbf{X}_{j\beta}) = (\mu_{i\alpha} \cdot \mu_{j\beta})/r_{i\alpha j\beta}^3 - 3(\mu_{i\alpha} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha j\beta})(\mu_{j\beta} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha j\beta})/r_{i\alpha j\beta}^5, \quad (2)$$

$$\mathbf{r}_{i\alpha j\beta} = \mathbf{r}_{ij} + l_{\beta} \hat{\Omega}_j - l_{\alpha} \hat{\Omega}_i, \quad (3)$$

势参数 $v_0, r_0, \delta_{\alpha\beta}, \epsilon_{0\alpha\beta}, \epsilon_{2\alpha\beta}, \epsilon_{\chi\alpha\beta}$ 假定均为常量.

采用格胞模型^[9,10], 格胞中心构成的局域简单四方点阵的点阵常量为 a, a 和 c . 格胞 i 的中心位矢为 $\mathbf{R}_i$, 其内分子质心相对于格胞中心的位矢为 $\boldsymbol{\rho}_i$, 于是 $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}_i$. 在单体近似下单分子分布函数为

$$P(\mathbf{X}_i) = P(\mathbf{R}_i, \boldsymbol{\rho}_i, \omega_i) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\beta \sum_j \int V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) P(\mathbf{X}_j) d\boldsymbol{\rho}_j d\omega_j\right\}, \quad (4)$$

$$\text{其中 } Z = \int \exp\left\{-\beta \sum_j \int V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) P(\mathbf{X}_j) d\boldsymbol{\rho}_j d\omega_j\right\} d\boldsymbol{\rho}_i d\omega_i, \quad \beta = 1/kT.$$

考虑到 SmC* 相的液晶指向矢 $\mathbf{n}$ 与分子层面法线成夹角 θ , 自发极化强度 $\mathbf{P}_s$ 在分子层面内并与 $\mathbf{n}$ 垂直, 引入两坐标系 $oxyz$ 和 $o'x'y'z'$, 其中 oz 轴平行层面法线, $o'z'$ 轴沿 $\mathbf{n}$ 方向, $o'y'$ 轴沿 $\mathbf{P}_s$ 方向, $o'x'y'z'$ 系的基矢为 $\mathbf{l}, \mathbf{m}$ 和 $\mathbf{n}$, 分子取向在两坐标系中分别为 $\hat{\Omega} = (\Theta, \Phi)$ 和 $\hat{\Omega}' = (\Theta', \Phi')$. 根据 SmC* 相的液晶结构特点, 引入 4 个序参量 β_1, η, τ 和 σ 来分别描述极化、取向、质心位置和取向与质心位置耦合的有序程度, 定义^[9,10].

$$\beta_1 = \langle (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{m}) \rangle = \int [-m_x (\cos \Theta \cos \Phi \sin \Psi + \sin \Phi \sin \Psi) - m_y$$

$$\times (\cos \Theta \sin \Phi \sin \Psi - \cos \Phi \cos \Psi) + m_z \sin \Theta \sin \Phi] P(\mathbf{X}) d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\omega}, \quad (5)$$

$$\eta = \langle P_2(\cos \Theta') \rangle = \int \left[\frac{3}{2} (n_x \sin \Theta \cos \Phi + n_y \sin \Theta \sin \Phi + n_z \cos \Theta)^2 - \frac{1}{2} \right] P(\mathbf{X}) d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\omega}, \quad (6)$$

$$\tau = \langle -2 P_2(\cos \alpha) \rangle = \int -2 P_2(\cos \alpha) P(\mathbf{X}) d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\omega}, \quad (7)$$

$$\sigma = \langle -2 P_2(\cos \alpha) P_2(\cos \Theta') \rangle = \int -2 P_2(\cos \alpha) \left[\frac{3}{2} (n_x \sin \Theta \cos \Phi + n_y \sin \Theta \sin \Phi + n_z \cos \Theta)^2 - \frac{1}{2} \right] P(\mathbf{X}) d\boldsymbol{\rho} d\boldsymbol{\omega}, \quad (8)$$

$$\text{其中} \quad \cos \alpha = (a/c)^{2/3} \rho_z / \rho = \rho_z / (c\xi), \quad (9)$$

ξ 为无量纲参量, ρ_z 为 $\boldsymbol{\rho}$ 的 z 分量, $\langle \cdots \rangle$ 为统计平均值.

3 系统的自由能与螺距的表达式

利用两体势和分布函数, 可求出系统的内能 U 和自由能 F . 先将两体势在格胞中心近似作泰勒展开, 再作统计平均处理, 得到内能的近似表达式为

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j' \iint V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) P(\mathbf{X}_i) P(\mathbf{X}_j) d\boldsymbol{\rho}_i d\boldsymbol{\omega}_i d\boldsymbol{\rho}_j d\boldsymbol{\omega}_j \\ &= \frac{1}{2} Dv_0 \int d\mathbf{R} \left\{ [(A_1 \epsilon_0 \zeta_0 + A_2 \epsilon_2 \zeta_2) n_z^2 - (A_3 \epsilon_0 \zeta_0 + A_4 \epsilon_2 \zeta_2)] \right. \\ &\quad \times c^2 \left[n_x \frac{\partial^2 n_x}{\partial R_x^2} + n_y \frac{\partial^2 n_y}{\partial R_x^2} + n_z \frac{\partial^2 n_z}{\partial R_x^2} + n_x \frac{\partial^2 n_x}{\partial R_y^2} + n_y \frac{\partial^2 n_y}{\partial R_y^2} + n_z \frac{\partial^2 n_z}{\partial R_y^2} \right. \\ &\quad \left. \left. + e_1 \left(n_x \frac{\partial^2 n_x}{\partial R_z^2} + n_y \frac{\partial^2 n_y}{\partial R_z^2} + n_z \frac{\partial^2 n_z}{\partial R_z^2} \right) \right] + (A_5 - A_6 \zeta_x) \epsilon_\chi \right. \\ &\quad \times c \left[n_y \frac{\partial n_z}{\partial R_x} - n_z \frac{\partial n_y}{\partial R_x} + n_z \frac{\partial n_x}{\partial R_y} - n_x \frac{\partial n_z}{\partial R_y} + e_1 \left(n_x \frac{\partial n_y}{\partial R_z} - n_y \frac{\partial n_x}{\partial R_z} \right) \right] \\ &\quad \left. + (A_7 \epsilon_0 + A_8 \epsilon_2) n_z^2 - A_9 \epsilon_2 n_z^4 + e_2 \epsilon_\mu (1 + c^2/a^2) c^2 \left[m_x \frac{\partial^2 m_x}{\partial R_x^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + m_y \frac{\partial^2 m_y}{\partial R_x^2} + m_z \frac{\partial^2 m_z}{\partial R_x^2} + m_x \frac{\partial^2 m_x}{\partial R_y^2} + m_y \frac{\partial^2 m_y}{\partial R_y^2} + m_z \frac{\partial^2 m_z}{\partial R_y^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{c^2}{a^2} \left(m_x \frac{\partial^2 m_x}{\partial R_z^2} + m_y \frac{\partial^2 m_y}{\partial R_z^2} + m_z \frac{\partial^2 m_z}{\partial R_z^2} \right) \right] \right\} + U_0, \quad (10) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{0\alpha\beta}, & \epsilon_2 &= \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{2\alpha\beta}, \\ \epsilon_\chi &= \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\chi\alpha\beta}, & \epsilon_\mu &= \sum_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta / c^3, \\ \zeta_0 &= - \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{0\alpha\beta} l_\alpha^2 + l_\beta^2 / (c^2 \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{0\alpha\beta}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\zeta_2 &= - \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{2\alpha\beta} (l_\alpha^2 + l_\beta^2) / (c^2 \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{2\alpha\beta}), \\
\zeta_\chi &= - \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\chi\alpha\beta} (l_\alpha^2 + l_\beta^2) / (c^2 \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\chi\alpha\beta}), \\
\zeta_\mu &= - \sum_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta (l_\alpha^2 + l_\beta^2) / (c^2 \sum_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta), \\
e_1 &= (c^2/a^2) \exp[-(c^2 - a^2)/r_0^2], \quad e_2 = 6\beta_1/v_0,
\end{aligned} \quad (11)$$

U_0 与 $\mathbf{m}(\mathbf{R})$ 和 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 无关, D 为分子数密度, $A_1 - A_9$ 为序参量和点阵常量的函数, 均为正值, 具体表达式见附录.

系统的自由能为

$$\begin{aligned}
F &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_j \iint V(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) P(\mathbf{X}_i) P(\mathbf{X}_j) d\boldsymbol{\rho}_i d\boldsymbol{\omega}_i d\boldsymbol{\rho}_j d\boldsymbol{\omega}_j \\
&\quad + \sum_{i=1}^N kT \int P(\mathbf{X}_i) \ln P(\mathbf{X}_i) d\boldsymbol{\rho}_i d\boldsymbol{\omega}_i \\
&= -U - kT \int D \ln Z(\mathbf{R}) d\mathbf{R}.
\end{aligned} \quad (12)$$

(10) 和 (12) 式表明, U 和 F 均是 $\mathbf{m}(\mathbf{R})$ 和 $\mathbf{n}(\mathbf{R})$ 的泛函. 令

$$\Psi_1(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} m_x(\mathbf{R}) \\ m_y(\mathbf{R}) \\ m_z(\mathbf{R}) \end{bmatrix}, \quad \Psi_2(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} n_x(\mathbf{R}) \\ n_y(\mathbf{R}) \\ n_z(\mathbf{R}) \end{bmatrix}, \quad (13)$$

由于 $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{P}_s$ 沿 z 方向具有一维周期性, 所以有 $\mathbf{m}(\mathbf{R}) = \mathbf{m}(R_z)$ 及 $\mathbf{n}(\mathbf{R}) = \mathbf{n}(R_z)$, 在满足 $\Psi_1^+ \Psi_1 = \mathbf{1}$ 和 $\Psi_2^+ \Psi_2 = \mathbf{1}$ 条件下分别对自由能求变分, 并利用 $\mathbf{m} \cdot \mathbf{n} = 0$ 得到

$$\Psi_1(R_z) = \begin{bmatrix} \sin qR_z \\ \cos qR_z \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \Psi_2(R_z) = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos qR_z \\ -\sin \theta \sin qR_z \\ \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (14)$$

其中待定常数 q 和 θ 与 R_z 无关, 分别为 z 轴方向波矢和 $\mathbf{n}$ 与 z 轴的夹角. (14) 式表明, $\mathbf{n}$ 和 $\mathbf{P}_s$ 沿分子层面法线 (z 轴) 作螺旋式变化. 将 (14) 式代入 (12) 式中并对其求极小值可确定出 q , 从而得到螺距 $h = 2\pi/q$ 的近似表达式为

$$\begin{aligned}
h &= 4\pi[(A_1 \epsilon_0 \zeta_0 + A_2 \epsilon_2 \zeta_2)(\epsilon_0 A_7 + \epsilon_2 A_8) + A_9(A_3 \epsilon_0 \zeta_0 \\
&\quad + A_4 \epsilon_2 \zeta_2)] c / [e_1 A_7 \epsilon_\chi(A_5 - A_6 \zeta_\chi)].
\end{aligned} \quad (15)$$

(15) 式表明, SmC* 相的液晶螺距与电荷分布、势参数、点阵常量以及温度等有关.

4 手征中心分布结构因子与螺距随温度的变化

(11) 式定义的 ζ 是反映分子中电荷分布的结构因子, 其中 ζ_χ 称手征中心分布结构因子. 作近似处理^[11], 将势参数 $\epsilon_{\chi\alpha\beta}$ 用手征作用势强度 $\epsilon_{\chi\alpha\alpha}$ 和 $\epsilon_{\chi\beta\beta}$ 的平均值来表示, 即 $\epsilon_{\chi\alpha\beta} = (\epsilon_{\chi\alpha\alpha} + \epsilon_{\chi\beta\beta})/2$, 则 ζ_χ 可定义为

$$\zeta_\chi = - \sum_\alpha \epsilon_{\chi\alpha\alpha} l_\alpha^2 / (c^2 \sum_\alpha \epsilon_{\chi\alpha\alpha}), \quad (16)$$

其中 $\sum_a \epsilon_{\chi aa} l_a^2$ 是手征势强度二次矩, $\sum_a \epsilon_{\chi aa}$ 是手征势强度的代数和. (16) 式表明, ζ_χ 不仅与分子间手征作用强度有关, 而且还与手征中心位置有关. 当 $l_a = 0$ 时, 即所有手征中心均位于分子质心处, 文献[9, 10] 的理论模型正是这种特殊情况; 当 $\epsilon_{\chi aa} = 0$ 时, 即分子间无手征作用, 则液晶不出现螺旋相. 所以, ζ_χ 可以比较好地描述分子中多个手征中心分布的特征. 本文主要讨论 ζ_χ 对 SmC* 相的液晶螺距及其随温度变化的影响.

通常的 SmC* 相液晶分子中含有多个不对称碳原子, 相应的手征作用势强度 $\epsilon_{\chi aa}$ 有正有负, 于是 ζ_χ 也有正有负. 由于(15)式中的 $A_1 - A_9$ 均为正值, 所以 ζ_χ 的正负决定了螺距 h 对温度 T 变化的敏感程度, 而 ζ_χ 的取值范围决定了 h 的正负(即螺旋方向). 由(15)式可看出:

1. 当 $\zeta_\chi > 0$ 时, 对应液晶分子中与 ϵ_χ 同号的手征中心离分子质心距离 l_a 较大, 则 h 随 T 变化比较剧烈.
2. 当 $\zeta_\chi < 0$ 时, 对应液晶分子中与 ϵ_χ 异号的手征中心离分子质心距离 l_a 较大, 则 h 随 T 变化比较缓慢.
3. 当 $\zeta_\chi = 0$ 时, 对应液晶分子中与 ϵ_χ 同号和异号的手征中心关于分子质心对称分布, h 随 T 变化比较缓慢. 文献[9, 10] 在此种情况下能拟合 h 随 T 变化的各种不同情况, 显然是比较粗糙的.
4. 若液晶分子满足 $\zeta_\chi < A_5/A_6$ 或 $\zeta_\chi > A_5/A_6$, 则 h 为正值或负值, 对应右旋或左旋的 SmC* 相结构.
5. 若液晶分子满足在低于相变点的某一特定温度 T_R 处, 存在 $A_5 - A_6 \zeta_\chi = 0$, 而在 T_R 前后 $A_5 - A_6 \zeta_\chi$ 反号, 则 SmC* 相的液晶螺旋性在 T_R 处发生反转, 反转时 ζ_χ 满足

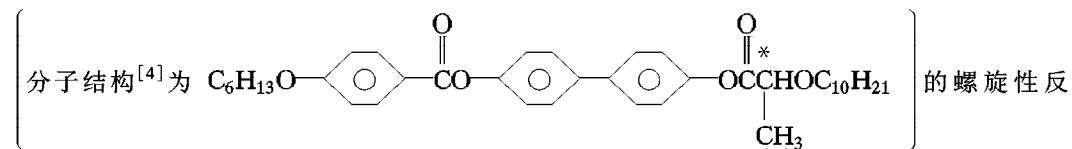
$$\zeta_\chi = (A_5/A_6) T_R. \quad (17)$$

6. 若液晶分子满足 T 升高时 ζ_χ 增大或减小, 则 SmC* 相的 h 随 T 升高而增大或减小.
7. 手征中心处的电矩 μ_a 对 SmC* 相的 h 影响比较小(但 μ_a 对 P_s 起决定性作用^[10]).

以上讨论的几种情况, 已被实验^[1-4, 12-15] 所证实. 下面进行定量的数值计算.

利用分布函数(4)式、自由能(12)式、序参量定义(5)–(8)式及螺距(5)式, 可计算具体 SmC* 相液晶的螺距. 计算的 P-tetradecyloxybenzylidene P'-amino 2 methylbutyl α cyanocinnamate(缩写为 TDOBAMBCC) 和 alkoxyphenyl-4-(2"-methylbutyl) biphenyl-4'-carboxylate(缩写为 FLC)在不同 ζ_χ 时的螺距随温度变化关系如图 1 所示. 由图 1 可看出, 当 $\zeta_\chi > 0$ 时, ζ_χ 值越大, h - T 曲线越陡; 当 $\zeta_\chi < 0$ 时, h - T 曲线受 ζ_χ 影响很小, 且曲线比较平缓, 表明 h 随 T 变化对正值 ζ_χ 较敏感, 对负值 ζ_χ 不敏感.

计算的 P-azoxycinnamate methylbutanol (缩写为 PACMB) 和 H6/10



转曲线如图 2 所示. 图 2 中 h 为螺距的大小.

图 3 为计算的 $\text{H6}/m$ 同系物 SmC^* 相液晶螺旋性反转温度 T_R 随烷链中碳原子数变化的曲线.

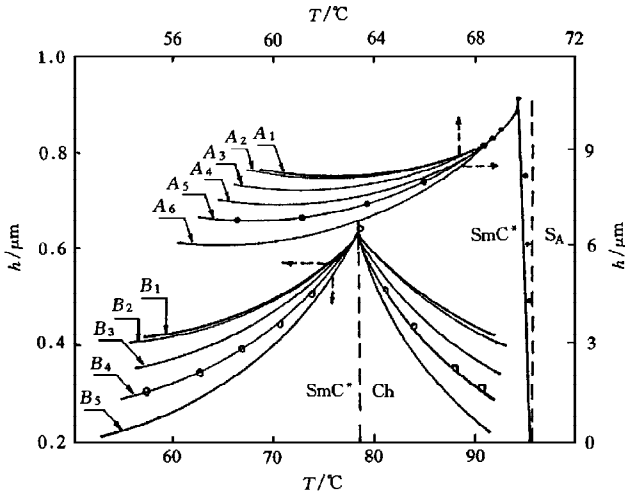


图 1 螺距随温度的变化 A 为 TDOBAMBCC; B 为 FLC; ● 为文献[2]实验测量值; ○ 为文献[3]实验测量值; ζ_χ 取值为 $A_1 - A_6$ 分别为 $-0.22, -0.18, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24$; $B_1 - B_5$ 分别为 $-0.20, -0.16, 0.16, 0.18, 0.20$;其他参量见表 1

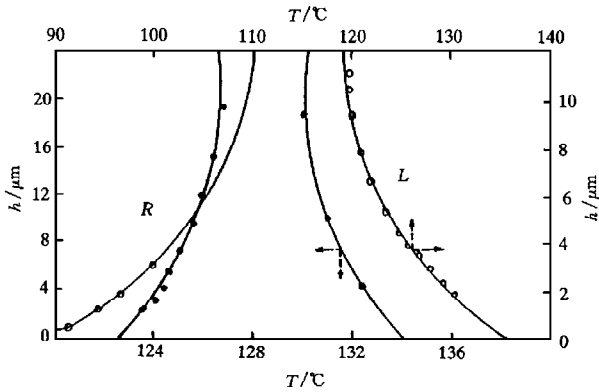


图 2 螺旋性反转 ● 为文献[2]对 PACMB 的实验测量值; ○ 为文献[4]对 $\text{H6}/10$ 的实验测量值; ζ_χ 取值为 PACMB:0.24, $\text{H6}/10$:0.26;其他参量见表 1

表 1 参量的取值										
液晶名称	c/r_0	δ	ϵ_0	ϵ_2	ϵ_χ	ϵ_μ	ζ_0	ζ_μ	ζ_2	c^2/a^2
TDOBAMBCC	2.42	0.64	0.04	0.01	0.03	0.02	0.18	0.01	0.03	7.24
FLC	2.38	0.61	0.03	0.01	0.04	0.01	0.16	0.01	0.04	8.16
PACMB	2.36	0.65	0.04	0.02	0.04	0.01	0.24	0.02	0.04	6.45
H6/10	2.41	0.62	0.03	0.02	0.05	0.02	0.21	0.01	0.03	7.64

从图 3 可看出, 烷链中碳原子数越多, 螺旋性反转温度越高, ζ_x 值越大.

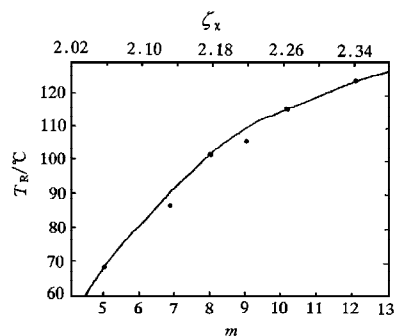


图 3 反转温度随烷链中碳原子数的变化 ●为实验^[4]的测量值

5 结 论

SmC* 相的液晶分子间相互作用的手征中心及其分布, 是导致其螺距随温度变化的根本原因, 引用手征中心分布结构因子 ζ_x , 可以比较好地描述手征中心分布的特征. 不同的分子结构, 相应的 ζ_x 的大小和符号不同, 所构成的 SmC* 相的液晶螺旋方向、螺距大小以及其随温度变化的规律也不同, 只有当分子结构满足 $\zeta_x = (A_5/A_6)_{T_R}$ 时, 才可以发生螺旋性反转. 分子的烷链中碳原子数越多, ζ_x 越大, 发生螺旋性反转的温度也越高. 定性讨论和定量数值计算均与实验相符. 本理论可推广用于讨论其他具有螺旋结构的液晶相, 如胆甾相、蓝相等.

附 录

A₁—A₉ 表达式

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 2e^{-a^2/r_0^2} \left[\left(1 + \frac{2}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{3} \frac{a^4}{c^4} \right) \left(\eta + \tau + \frac{\sigma}{2} \right) \frac{c^2}{r_0^2} \langle \xi^2 \rangle + (1 - \eta)^2 \frac{c^4}{r_0^4} \langle \xi^4 \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 + \frac{1}{3} \frac{a^4}{c^4} \right) (\eta\tau + \sigma) \frac{c^4}{r_0^4} \langle \xi^2 \rangle^2 \right], \\
 A_2 &= 2e^{-a^2/r_0^2} \left[\eta^2 + 2\eta \left(1 - \frac{2}{3} \eta - \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} \tau \right) \frac{c^2}{r_0^2} \langle \xi^2 \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \left(1 + \frac{2}{3} \frac{a^2}{c^2} \right)^2 \left(\eta\tau + \frac{\sigma}{2} \right) \frac{c^4}{r_0^4} (\langle \xi^4 \rangle + 2 \langle \xi^2 \rangle^2) \right], \\
 A_3 &= 2e^{-a^2/r_0^2} \left[\left(1 + \frac{4}{3} \frac{a^2}{c^2} \eta + \frac{2}{3} \frac{a^4}{c^4} \right) \frac{c^2}{r_0^2} \langle \xi^2 \rangle + \left(\eta + \frac{\sigma}{2} \right) \frac{a^4}{c^4} \frac{a^4}{r_0^4} \langle \xi^4 \rangle \right], \\
 A_4 &= 4e^{-a^2/r_0^2} \left[\eta(\eta - \sigma) \frac{a^2}{c^2} + (\eta + \tau)^2 \frac{a^4}{c^4} \right] \left(\langle \xi^4 \rangle + \frac{2}{3} \langle \xi^2 \rangle^2 \right), \\
 A_5 &= 2 \left(1 + 4 \frac{a^2}{r_0^2} \right) e^{-a^2/r_0^2} \left[\eta \left(1 + \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} \right) \frac{c^2}{r_0^2} \langle \xi^2 \rangle + \frac{2}{3} \frac{a^4}{c^4} \eta \left(\eta + \frac{\tau}{2} + \frac{\sigma}{2} \right) \right. \\
 &\quad \left. \times \frac{a^4}{r_0^4} \langle \xi^2 \rangle^2 + (2\eta^2 + \eta\tau - \sigma) \frac{c^4}{r_0^4} \langle \xi^4 \rangle \right],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_6 &= 2 \left(1 + 4 \frac{c^2}{r_0^2} \right) \eta e^{-a^2/r_0^2} \left[1 + 2 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{c^2}{a^2} \right) \frac{c^2}{r_0^2} < \xi^2 > + \left(1 + \frac{4}{3} \frac{c^4}{a^4} \right) \left(\tau + \frac{\sigma}{2} \right) \right. \\
&\quad \times \left. \frac{c^4}{r_0^4} < \xi^4 > + 2 \left(1 + \frac{4}{3} \frac{a^2}{c^2} + 2 \frac{a^4}{c^4} \right) \frac{a^4}{r_0^4} \left(\eta - \frac{\sigma}{2} \right) < \xi^2 >^2 \right], \\
A_7 &= 2(1 + e_1) e^{-a^2/r_0^2} \left(1 + 2 \frac{a^2}{r_0^2} \right) \left(\eta + \frac{1}{2} \eta \tau + \sigma \right) \left(1 + \frac{2}{3} < \xi^2 > + \frac{4}{3} \frac{a^4}{c^4} < \xi^4 > \right), \\
A_8 &= (1 + 2e_1) \eta e^{-a^2/r_0^2} \left[1 + \frac{\tau}{2} + \frac{c^2}{a^2} < \xi^2 > + 2 \left(\eta \tau + \frac{\sigma}{2} \right) \frac{c^4}{a^4} \frac{c^4}{r_0^4} < \xi^4 > \right], \\
A_9 &= 4 \left(1 + \frac{1}{2} e_1 \right) e^{-a^2/r_0^2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{c^2}{a^2} + \frac{c^2}{r_0^2} \right) \tau < \xi^2 > + \frac{2}{3} \left(1 + \frac{c^2}{r_0^2} \right) \right. \\
&\quad \times \left. \left(\eta + \frac{\sigma}{2} \right) \frac{c^2}{r_0^2} < \xi^4 > + 2 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{4}{3} \frac{a^4}{c^4} \right) \eta (\sigma + \tau) \frac{c^4}{r_0^4} < \xi^2 >^2 \right].
\end{aligned}$$

- [1] A. Levstik *et al.*, *Ferroelectrics*, **58**(1982), 33.
- [2] P. Martinot-Lagarde, R. Duke and G. Darand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **75**(1981), 249.
- [3] G. W. Gray and D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**(1976), 189.
- [4] M. Kaspar *et al.*, *Liq. Cryst.*, **19**(1995), 589.
- [5] A. Yoshizawa *et al.*, *Liq. Cryst.*, **14**(1993), 513.
- [6] M. Nakagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **130**(1985), 349.
- [7] K. Szumilin and J. Milczarek, *Liq. Cryst.*, **14**(1993), 1033.
- [8] M. A. Osipov *et al.*, *Liq. Cryst.*, **15**(1994), 173.
- [9] Qian Xiang-zhong, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 1168(in Chinese).
- [10] Qian Xiang-zhong, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1788(in Chinese).
- [11] B. W. Van der Meer, G. Vertogon, A. J. Dekker and L. G. J. Ypma, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3935.
- [12] G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**(1977), 211.
- [13] J. J. Bonvent *et al.*, *Ferroelectrics*, **145**(1993), 213.
- [14] 吉野勝美, 固体物理(日), **23**(8)(1988), 153.
- [15] L. A. Beresnev, E. P. Pozhidayev and L. M. Blinov, *Ferroelectrics*, **59**(1984), 1.

THE PITCH AND CHIRAL CENTER DISTRIBUTION IN SmC* LIQUID CRYSTALS

QIAN XIANG-ZHONG

(Department of Basic Science, Huainan Institute of Technology, Huainan 232001)

(Received 21 July 1997; revised manuscript received 5 October 1997)

ABSTRACT

An expression concerning the variation of the pitch of SmC* liquid crystals is obtained by using the cell model in statistical mechanics with the introduction of the distribution factor ζ_χ of the chiral centers in the interaction potential between biaxial molecules containing multiple chiral centers. It shows the condition for inversion of helicity of the liquid crystals. With proper choice of the values of parameters involved we have calculated the variation of the pitch with temperature for liquid crystals TDOBAMCC, FLC, PACMB and H6/10. The calculated results agree well with the experimental data.

PACC: 6470M; 1240E