第1章

绪 论

郑致刚

华东理工大学

理学院/材料科学与工程学院

日常生活中,人类所接触到最为广泛的信息主要是声音和图像,通过亲耳所听(获取 声音信息)、亲眼所见(获得图像信息)更加清晰地认识事物的现象与本质,从而"消除了 随机不确定性"。声音可以在除真空以外的介质中传播,其载体是多种多样的。图像信息的 直观性使人们对其依赖比对声音的依赖更强。图像的载体也有很多,古埃及人使用羊 皮绘图,我国古代使用的动物甲骨、青铜、竹简,乃至主宰信息社会上千年之久的纸 张。随着社会高速发展,信息量呈现级数式增长,传统的图像载体已经不能适应人类 的基本生活需求,因此具备动态、清晰、色彩绚丽的图像显示器件应运而生。液晶显 示器是一种典型的液晶光子学器件,其体积小、质量轻、低辐射、低能耗。自 1995 年夏普开发了全球第一款 20in 液晶电视后,液晶显示器逐渐取代了传统基于阴极射线 管的显示器。我国在这方面的起步较晚,但近十年发展突飞猛进。据不完全估计,2017 年我国液晶显示面板的总出口量将达到 9300 万平方米,2018 年中国的面板供应量将 位居全球第一。

液晶自 19 世纪末被发现以来,历经了 20 世纪前叶的沉寂、20 世纪中叶的兴起、20 世纪末及 21 世纪初的全面技术革新与蓬勃发展,正在继续谱写新的篇章,迎接新的辉煌!

液晶显示器件作为液晶光子学器件的一类,其优势已深入人心;但显示应用仅代表了 液晶光子学应用领域的冰山一角;通过近 20 年的研究,科学家们逐渐发现,除显示器件外, 液晶可以非常便利地应用于衍射光学器件、电磁波位相调谐器、光纤传感器、纳米光子器 件、微流控器件,乃至高效的激光辐射器;液晶对光的振幅、位相、偏振态的调制,使其 还能应用于智能调节玻璃窗,甚至虚拟现实(VR)与增强现实(AR)光学系统;还有些 液晶材料具有特殊的光学、电学或动力学效应,表现出传统液晶无法比拟的优势,从而得 到了广泛应用。例如,具备光学各向同性特征的蓝相液晶,介电各向异性依赖于电信号频 率的双频液晶(介电各向异性在低频呈现正值,在高频呈现负值),以及分子具有自发偶极、 响应时间低至几十微秒的铁电液晶。对液晶的研究正在从最初的显示领域扩展至更加广泛的光子学领域。

# 1.1 液晶的概念及其分子结构

## ▶▶ 1.1.1 液晶的概念

自然界存在 3 种常见的物质状态——固态、液态和气态。固态物质的原子或分子间距 较小,排列紧密,通常满足最密堆积条件,分子排列结构呈现规则的晶格结构,因而其对 应 X 射线衍射图案呈现规则的光斑,物理性质上由于其有序性而表现出显著的各向异性。 自然界约 98%以上的物质属于固态,排列表现出一定的晶格结构(晶态),如常见的食盐、 糖、雪花等。晶态物质在受热条件下,分子偏离平衡态,晶格结构瓦解,分子间距相应增 加,分子呈现无规则的随机排列,物理性质各向同性,物质呈现流动性,即形成液态;进 一步加热分子排列仍然无规则,但分子间距大幅增加,即形成气态,因而物质气态时的体 积通常远大于其液态和固态时的体积。若一种物质在某一状态时呈现液体的流动性,同时, 分子排列一定方向上有序,呈现类似晶态物质的特性,我们称这类物质同时保持液体的流 动性和晶体的各向异性,即呈现液晶态;具有液晶态的物质通常称为液晶材料。因此,液 晶是一种物质状态。通常,为了叙述便利,也将液晶材料统一简称为液晶。在无特殊说明 的情况下,本书中"液晶"均指液晶材料。

## ▶▶ 1.1.2 液晶的分子结构

液晶的最初发现得益于其特殊的物理性质,即在晶态和各向同性液态之间存在一个流动的类似晶体的状态。但事实上,Reinitzer在发现液晶态时,乃至后续他与Lehmann的通信中都不清楚液晶这种物质的化学结构究竟如何。直到人工合成第一种室温液晶 N-(4-甲氧基苄叉)-4'-正丁基苯胺 [MBBA,见图 1.1 (a)]时,人们才对液晶的分子结构有了一些模糊的了解。MBBA 的合成比较简单,但分子内所含的甲亚胺基团易水解,导致液晶相不稳定。随着在液晶化学方面研究的不断深入,1973 年英国化学家 Gray 合成了室温下结构稳定的液晶 4-正戊基-4'-氰基联苯,即熟知的 5CB [见图 1.1 (b)]。为了获得更加稳定的液晶,拓宽液晶相的温度范围,德国 Merck 公司开发了以氰基联苯类液晶为主要成分的混晶材料 E7 [见图 1.1 (c)],将液晶的商业应用化提上日程。

液晶分子的化学结构通常包含两个部分,一是刚性主干,二是柔性尾链;通常还会在 刚性主干的一端引入极性基团以此增加分子的偶极强度。可以用如图 1.1 (d)所示的结构 通式表达一个液晶分子,结构中 X、Y 两个基团可以全部为苯基,或其中一个为苯基另一 个为环己基,也可以是含有硫、氧、氮等元素的杂环;连接刚性环 M 和 N 的基团由氢直 接连接,或者由—CH—N—,一N—N—,一C=C—,一COO—等刚性桥键,以保证分子 主干的刚性;也可省略,即以联苯、苯基环己基等作为刚性主干。分子末端基团的选择很 多,可以是柔性的烷基、烷氧基长链,甚至是含有手性结构的烷基长链;烯烃基也可 以作为末端柔性基团,但考虑材料的稳定性通常不采用这类不饱和基团。末端可以对 称也可以非对称,通常会在其中一端引入极性基团增加分子偶极强度,如一F,一NO<sub>2</sub>, --C≡N等。合成上一般采用 Suzuki 偶联反应,配合傅里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应获得目标产物,但这不是本书的重点,因此不做详细展开。

液晶的化学结构不仅是其呈现液晶态的直接原因,而且还决定了其物理性质。长共轭 刚性主干是其呈现各向异性的主要原因,而且还在一定程度上使液晶保持着排列的有序性; 柔性链调节分子之间的相互作用程度,决定材料液晶态的存在与否及材料的黏度等动力学 性质。以末端为烷基或烷氧基为例,当碳原子的个数为奇数时材料一般呈现液晶态,当个 数为偶数时一般不呈现液晶态,这个特性在液晶化学中也被称为奇偶效应。末端取代基链 长应在一定范围内,过长或过短均会导致液晶态的消失。在此范围内,链长与材料黏度成 正比,且影响分子排列;一般末端基团链长,液晶呈现近晶相的概率较高,如4-正庚基-4-氰基联苯 [7CB,见图 1.1 (e)]和4-正辛氧基-4-氰基联苯 [80CB,见图 1.1 (f)];链短 则呈现向列相,如大家比较熟悉的5CB、MBBA等。分子的各向异性,包括光学、电学、 动力学等方面,取决于分子刚性主干共轭长度与末端基团的对称性。一般而言,较长的共轭分 子对提高各向异性程度具有正向作用,但同时也会导致分子刚性过强,液晶态消失;而对称的 末端基团则导致各向异性程度下降;刚性主干侧向位置接入取代基,则会导致各向异性程度减 弱;从另一方面看,在刚性主干中适当引入杂环也是提高各向异性的有效方法,而且不会提高 液晶黏度。由此可见,通过合理的分子设计,结合大量化合物的合成,总结目标产物的性质与 分子结构的内在联系就能探索出一套有效的液晶分子设计手段,指导生产实践。



图 1.1 液晶分子化学结构

# 1.2 液晶的分类

液晶的传统分类方式很多,每种分类都蕴含着液晶成因、分子尺度、外形、排列结构 等方面的特征。一般情况下,液晶的分类大致可以归纳为如下几种。

## ▶▶ 1.2.1 按呈现液晶态的方式分类

按物质呈现液晶态的方式,即液晶态的成因,可分为热致液晶与溶致液晶两大类。 热致液晶是应用最为广泛的一类液晶,广泛应用于包括液晶显示器在内的各类商用器 件中。目前所发现的液晶,热致液晶大约占 90%以上,其液晶态依赖于温度,仅在一定的 温度范围内呈现液晶性质,即液晶相的温度区间。例如,MBBA 液晶相的温度为 21~47℃, **4** 液晶光子学 **<**<<

5CB液晶相的温度为 24~35.5℃。

溶致液晶在商用器件中并不常见,但它广泛存在于生命体内,如细胞膜。溶致液晶一般由溶质与溶剂构成,溶质一般是具有两亲性的分子,溶剂一般为水;其液晶态存在于一定的浓度范围内,不同的浓度所呈现的分子排列结构不同。当两亲性物质的浓度为 80%~85%时,分子排列呈现层状结构 [见图 1.2 (a)],分子长轴与层法线平行,分子疏水基彼此紧靠,亲水基朝向层表面,层与层之间为水相;当两亲物质的含量为 20%时,分子排列成柱状胶束,疏水基位于胶束内部,亲水基朝向胶束表面,柱状胶束彼此平行排列,进一步组装成六方堆积,呈现六方相 [见图 1.2 (b)];当两亲性物质的浓度为 60%~75%时,分子排列成球状胶束,疏水基位于球内,亲水基团朝向球表面,球状胶束按照密堆积方式排列成面心立方结构,形成立方相 [见图 1.2 (c)]。通常在高浓度情况下(一般两亲物质浓度大于 90%)会呈现反六方或反立方相,表现为疏水基团朝向表面,而亲水基团则位于内部。依据溶致液晶的特性,其一般作为化学模板,提供纳米材料合成所需的反应空间,即纳米反应器;或作为物理模板引导无机纳米粒子或软物质颗粒的有序组装<sup>[1-3]</sup>。



# ▶ 1.2.2 按分子几何外形分类

按分子几何外形一般可分为棒状液晶与盘状液晶两类。目前几乎所有的商用液晶均为 棒状液晶,其分子结构具备 1.1.2 节所述特点,一般具有刚性、长共轭结构作为分子主干, 末端为柔性链。若棒状液晶分子刚性主干长度为 L、宽度为 D,则定义该分子的长径比 L/D。 对于液晶分子,通常要求 L/D>5<sup>[3]</sup>。1973 年, de Gennes 在其《液晶物理学》中通过理论方 式预言过盘状液晶<sup>[5]</sup>。4 年之后,印度拉曼研究所的 Chandrasekhar 合成了第一种盘状液晶 (见图 1.3)<sup>[6]</sup>。盘状液晶的分子结构以刚性平面芳香环为核心,围绕此核心连接柔性链或通 过柔性链桥接其他芳香基团。这样其盘面直径通常可达到几纳米,而盘面厚度仅为 1nm。 因而无论是棒状液晶还是盘状液晶,都存在这样一根轴,在轴的方向上分子表现出各向异 性的特点。不同于棒状液晶在商用显示器等光子器件中广泛应用,盘状液晶通过分子间的 π-π 作用自发排列形成柱状结构,盘面之间的间距一般约为 0.4nm(由分子结构决定), 这样的结构赋予这种液晶在沿着柱状结构的方向上具有较高的电荷传输效率,载流子 迁移率达到 0.1cm<sup>2</sup>/(V・s)的量级,通过特殊的分子结构设计可以进一步提高到 1cm<sup>2</sup>/(V・s) 甚至 10cm<sup>2</sup>/(V・s)的量级<sup>[7]</sup>,因而盘状液晶在光伏器件与分子导线方面的应用研究近几年 受到科学界的大量关注。此外,基于盘状液晶特殊的分子结构,日本富士公司也在考虑将 盘状液晶用于棒状液晶显示器的位相补偿膜<sup>[8]</sup>。



图 1.3 第一种盘状液晶分子结构式<sup>[6]</sup>

## ▶▶ 1.2.3 按相对分子质量(分子尺度)分类

按相对分子质量大小可以分为小分子液晶和高分子液晶。

小分子液晶在显示器件及其他光子器件中较为常用,其相对分子质量小,分子旋转自 由度高,因而在相对弱的外场作用下可以产生分子排列上的变化,光学效应随之改变。例 如,前述 MBBA、5CB 都属于小分子液晶。从应用的便利性看,一般要求小分子液晶具有 比较稳定的液晶态,液晶相温度区间大且覆盖室温范围。MBBA、5CB 等单成分小分子液 晶通常无法满足上述要求,因此商用化的小分子液晶通常需要将各类单成分液晶混合,平 衡各方面参数,如光学、电学各向异性率、液晶相区间及呈现液晶态的温度等,前述提到 的 E7 就是 Merck 公司为了早期无源液晶显示器而开发的混合小分子液晶材料。

早在 1923 年,德国化学家 Vorlaender 就认识到高分子体系内可能存在液晶态。1953 年, Flory 通过格子模型和排除体积理论预言了棒状高分子的液晶相,并很快得到了证实。 通常小分子液晶基元通过热、光或催化方式键合,在一定温度下(通常高于室温)呈现液 晶相的物质称为高分子液晶。根据液晶基元在分子链内的位置,高分子液晶可以进一步分 为3类: ①主链型高分子液晶,液晶基元处于高分子主链上 [见图 1.4 (a)]; ②侧链型高 分子液晶,液晶基元悬挂在高分子主链上,主链通常是柔性链 [见图 1.4 (b)];③部分高 分子液晶的主链和侧链上都含有液晶基元,称为混合型高分子液晶 [见图 1.4 (c)]。高分 子液晶的基元可以是棒状,也可以是盘状;同样,如前所述,高分子液晶既可以是热致液 晶,也可以是溶致液晶。高分子液晶分子之间可彼此交联,产生高分子液晶网络,在外 界应力作用下会产生显著的弹性形变。高分子液晶材料独特的分子结构与构象使其展示 出相比其他高分子更高的机械强度。1972年,美国杜邦公司开发了国际上第一款大规模 工业化的溶致高分子液晶——聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,即熟知的 Kevlar 纤维 [ 见图 1.4 (d)], 其模量达到 60~140GPa, 强度高达 2~3GPa, 是铸钢的几倍甚至几十倍, 然而质量 却远低于钢铁等合金材料,因此是防弹衣、风帆及航空、宇航装备的首选材料<sup>[9]</sup>。1976年, 美国柯达公司又开发了基于芳香族共聚酯的第一款热致高分子液晶,该材料可以非常便利 地注塑成高强度的工程结构型材,由此引发了高分子液晶在建筑工程领域的新应用。近年 来, 有关高分子液晶的研究持续升温。通过在高分子液晶基元中引入诸如偶氮等光敏基闭, 在光刺激作用下发生光致异构化,从而导致液晶高分子的宏观几何结构发生光致变化,使 非接触式驱动的光动力机械成为可能<sup>[10,11]</sup>;同样,采用液晶高分子共聚物,通过光学全息 技术可在其表面产生与光波尺度相当的周期性表面浮雕光子器件[12]。



# 1.3 液晶的典型相态与结构

物质中都存在平移有序性和取向有序性,当从各向同性液态进入液晶态时,分子的取 向有序性逐渐形成,根据有序性的差异,可分为向列相、近晶相、胆甾相。同时,在近晶 相里还保持了平移有序性,从而导致其区别于向列相的特殊排列方式。排列结构的差异导 致各相态对应的光学织构具有显著的差异;同时,X射线衍射的结果也不同,据此为液晶 相的判别提供了比较可靠的光学手段。

### ▶▶ 1.3.1 向列相

向列相(Nematic,以N表示)是目前最常见和应用最广泛的液晶相,是最基本和最 重要的相态。前述的MBBA、5CB及混合液晶 E7的液晶态都属于向列相。向列相液晶的 分子排列一维有序,但分子质心无序,即不存在平移有序性[见图1.5(a)]。该有序方向 为分子指向的热力学统计平均结果,定义为一单位矢量,称为指向矢,以n表示,且|n|=1。 对于棒状液晶而言,分子指向定义为其长轴方向;对于盘状液晶而言,分子指向定义为其 分子盘面的法线方向。在无外场刺激作用下,无论棒状还是盘状液晶分子不呈现偶极效应, 因此指向矢的正向和反向是等价的。通常分子排列的有序性指液晶分子长轴沿着指向矢方 向排列的程度。为了对这种有序性进行定量化的描述,将分子长轴与指向矢夹角*θ*余弦的 统计平均的二阶勒让德多项式定义为有序度*S*,即

$$S = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \tag{1.1}$$

向列相这种分子排列形式在正交状态偏光显微镜下呈现黑色丝状纹理,黑丝的两端由分

子排列所形成的奇点连接 [见图 1.5 (b)],这些黑色丝状织构表明该区域的液晶指向平行于正 交偏振片的其中一个偏振方向;奇点的产生则源于奇点处取向与其周围液晶分子取向的突变。 依据奇点周围液晶分子的排列方式, Friedel 把它区分为四类,以奇点指数 *m* 表示,分别为±1/2 和±1 [见图 1.5 (c)]<sup>[5]</sup>。X 射线衍射图反映在大散射角区域,沿赤道方向有一对橘瓣形的弥 散斑,对应着液晶分子短轴方向的间距;垂直于赤道方向、小角度区域有一对短棒状弥散斑, 对应着液晶分子沿着长轴方向的分子间距,相当于液晶分子长度 [见图 1.5 (d)]。



## ▶ 1.3.2 近晶相

除了指向有序性外,近晶相(Smectic,以Sm表示)还具有平移有序性,从而排列结构上呈现层状织构,层厚与分子长度相当。层内分子质心无序,层与层之间的分子几乎无关联,所以层之间易产生滑动。根据层内分子的指向方向,又可把近晶相细分为A相(SmA)和C相(SmC)。SmA相层内液晶分子的指向倾向于垂直层法线[见图1.6(a)],而SmC相的层内分子指向偏离垂直层法线,形成倾角 a,则层厚度为分子长度与 cosa的积[见图1.7(a)]。近晶相的分子排列有序性比向列相高,因而随着液晶从各向同性状态逐渐降温,一般先出现向列相,再出现近晶相;通常SmA 相先于 SmC 相出现,但并不是所有的液晶都同时具有向列相、SmA 相和 SmC 相。

在正交偏光显微镜下,近晶相表现出与向列相完全不同的光学织构。SmA 相通常在液晶与液晶盒玻璃界面上形成近似于椭圆形的多边形纹理,由于液晶分子的双折射效应呈现出鲜艳明亮的颜色[见图 1.6 (b)]。通常存在椭圆织构之间的相切,且一般会呈现椭圆的 其中一个焦点。从几何学上看,切点位于相邻椭圆织构的焦点连线上;若对这些椭圆做一 条公切线,那么每个椭圆的焦点与其对应的公切线切点的连线一定相交于同一点;由此即 可推断出 SmA 相的层状织构。X 射线衍射的结果充分印证了上述推论[见图 1.6 (c)]。在 小角度散射区,由于 SmA 相层结构的高度有序,在向列相中所出现的垂直于赤道方向的 一对短棒状弥散斑缩小为一堆清晰的衍射图案;在大角度散射区,由于层内分子质心排列 具有低有序性,所以赤道上仍然呈现一对类似向列相那样的弥散斑。SmC 相在偏光显微镜 下所呈现的光学纹理与 SmA 相类似 [见图 1.7 (b)],所不同的是椭圆纹理内部一般会呈 现两块颜色显著不同的区域,两个区域之间有一条清晰的分界线。由于 SmC 相中液晶分子 的倾斜角度不是完全一致的,因此不同的椭圆区域之间所呈现的颜色不一定相同。此外, 纹理中的暗区域会呈现类似向列相液晶的黑色丝状织构,这主要是层内液晶分子类似向列 相的排列所造成的。同样,X射线衍射图案也与 SmA 相似,所不同的是由于 SmC 相层内 液晶分子的倾斜取向,造成小角度衍射斑的中心连线与赤道不再垂直,而是形成了一定的 夹角。广角衍射斑形状与 SmA 相大体一致,但衍射斑之间的距离随着分子指向的倾斜而 增加 [见图 1.7 (c)]。



(a) 分子结构



(b) 多边形织构



(c) X射线衍射(入射光线平行于近晶相分子层)

图 1.6 近晶 A (SmA) 相液晶<sup>[14]</sup> z为分子层法线方向; z为广角 X 射线扫描的方向



(a) 分子结构



(b) 条纹织构



(c) X射线衍射(入射光线平行于近晶相分子层)

图 1.7 近晶 C (SmC) 相液晶<sup>[14]</sup> z 为分层法线方向; χ为广角 X 射线扫描的方向

还有一类近晶相排列结构更有序,不但保持了近晶相规则的层状结构,而且层内液晶 分子的排列也显示出一定的位置有序性且分子取向方向规则地指向分子层法线方向。这类 近晶相称为近晶 B 相(记为 SmB)。由于 SmB 相层内液晶分子排列呈现规则的六角形,因 此这类相态也被称为六角近晶相。SmB 相的偏光显微镜纹理相比 SmA 相和 SmC 相所呈现 出的颜色更均匀,由于其排列结构上的规则,其黑色边界较少 [见图 1.8 (a)]。从 X 射线 衍射结果看,由于 SmB 相层内的二维六角结构,当 X 射线沿着层法线方向入射时,衍射 斑呈现对称的六瓣 [见图 1.8 (b)]。



<sup>(</sup>a) 六边形织构



(b) X射线衍射(入射光线垂直于近晶层) χ为广角X射线扫描的方向

图 1.8 近晶 B (SmB) 相液晶

### ▶▶ 1.3.3 手性液晶相

手性液晶相通常存在于以下两种体系内:一种是分子内含手性碳(不对称碳原子),分 子本身不具备镜像对称性;另一种是分子本身不含手性碳,但体系内掺入了其他手征性分 子。手性液晶相是目前研究的热点问题,其特殊的排列结构及其在光波长尺度上的周期结 构使其在光子学领域展现出令人欣喜的应用前景。

#### 1. 胆甾相

胆甾相是液晶发展史中最古老的相态。早在 1888 年, Reinitzer 在对胆甾醇苯酸酯研究 的过程中发现,随着降温该物质从透明态经过一个短暂的蓝色状态之后又呈现明显的蓝绿 色;这个蓝绿色其实是胆甾相对光的选择反射造成的。胆甾相的排列呈现与向列相和近晶 相不同的扭曲排列的特点。为了形象说明其结构,以垂直于螺旋轴的平面做若干个胆甾相 的剖面,截面内液晶分子的排列如同向列相,即有一维方向分子指向有序,但分子质心无 序,相邻剖面之间的分子指向彼此存在一定角度 [见图 1.9 (a)]。胆甾相内液晶分子连续 扭曲,若定义分子扭曲 2π 所对应的两个剖面的距离为螺距 *P*,则波数为 *q*=2π/*P*。

在正交偏光显微镜下,胆甾相依表面锚定条件的不同而呈现出不同的光学纹理结构。当 液晶盒厚度(承载液晶的两片玻璃的间隔)比较大,且液晶盒表面没有进行锚定处理时,靠 近液晶盒内表面的液晶分子由于不受外界锚定作用而随机排列,在体系本身的手性作用下产 生螺旋轴方向的随机排列,形成典型的焦锥结构 [见图 1.9 (b)]。与 SmA 相光学纹理略微不 同的是胆甾相的焦锥纹理内有清晰的条纹结构,这主要是由周期性螺旋排列所导致的。当液 晶盒内表面进行沿面取向 (planar alignment)处理时,靠近内表面的液晶分子在界面锚定的 作用下均匀排列,螺旋轴的方向均匀垂直于液晶盒,形成油丝织构[oily-streak,见图 1.9 (c)]。

这些看上去比较亮的类似油丝的结构,是由螺旋排列结构内分子指向的不完全均匀性 所导致的缺陷造成的。由于在表面锚定条件下分子排列螺旋轴垂直于液晶盒,因此该排列也 被形象地称为站立式螺旋(standing helix)。这种站立式螺旋结构有其非常特殊的光学效应, 即对螺旋方向与其本身一致的圆偏振光,当光波长λ<sub>R</sub>位于 n<sub>o</sub>P~n<sub>e</sub>P 波段内时被全部反射(n<sub>e</sub>, n<sub>o</sub>分别为液晶的非常光折射率和寻常光折射率),而旋转方向与液晶螺旋方向相反的圆偏振 光全透过。这种效应通常称为胆甾相的选择反射 [见图 1.9 (d)]。反射波段的带宽 $\Delta\lambda$ 为 $\Delta\lambda = \Delta n P$  (1.2)

式中, Δ*n* 为液晶的光学各向异性, Δ*n*=*n*<sub>e</sub>-*n*<sub>o</sub>。 胆甾相的反射中心波长一般可以表达为

$$\lambda_{\rm c} = \langle n \rangle P \cos \varphi \tag{1.3}$$

式中, $\lambda_c$ 为反射中心波长;  $\langle n \rangle$ 为胆甾相液晶的平均折射率,  $\langle n \rangle = (n_e + n_o)/2$ ;  $\varphi$  为入射光波 矢与液晶盒法线的夹角。

胆甾相还存在第三种常见的光学纹理织构——指纹织构。这种排列结构通常产生在液 晶盒内表面垂直取向处理的情况下。靠近液晶盒内表面的分子在表面锚定的作用下垂直排 列,因而在体系自身扭曲力的作用下螺旋轴平行于液晶盒内表面。由于液晶盒没有进行均 匀的沿面取向,螺旋轴的方向在液晶盒内表面随机排列,呈现出类似指纹的条纹织构[见 图 1.9 (e)]。如果将液晶盒其中一个内表面的锚定条件改成沿面锚定,这样螺旋轴平行于 液晶盒,且方向均匀,通常把这种排列称为躺倒式螺旋(lying-helix)。由于这种躺倒螺旋 结构能产生折射率的周期调制(周期一般为 P/2),因而能对光产生衍射效应[见图 1.9(f)]。

由于液晶本身的软物质特性,胆甾相的这三种排列方式可以通过外场进行操控。例如, 上述焦锥织构可以通过外加剪切作用转变为油丝织构,油丝织构也可以在外加电场的情况 下转变为指纹织构。



图 1.9 胆甾相液晶<sup>[15]</sup>

#### 2. 蓝相

蓝相与胆甾相同时发现,可以说液晶的发现伴随着蓝相和胆甾相。由于蓝相的结构稳定性差,温度区间很窄,直至20世纪末,除了对其排列结构的一些理论预测和解释外,在学术与应用上都没有进一步的发展。但21世纪初在蓝相液晶稳定性方面获得的突破,特别是2008年韩国三星公司成功开发了全球第一款蓝相液晶电视后,对蓝相液晶的关注度与日俱增;同时,与光子学有关的应用研究工作也迅速展开。截至2017年年底,蓝相液晶的稳

定性、蓝相液晶显示器件及蓝相光子学器件方面的研究已经取得了引人瞩目的进展,这些 方面将会在后续的内容中进行详细介绍。

蓝相一般产生于高手性液晶体系内,出现在各向同性相与胆甾相之间的一个很窄的温度区间内,通常为1~5℃。蓝相分子排列结构与胆甾相截然不同,蓝相液晶的分子排列呈双螺旋结构,且螺旋轴的方向相互垂直;这些相互垂直的螺旋结构形成双螺旋柱,螺旋柱通过进一步超结构组装可以形成规则的简单立方结构和体心立方结构[见图1.10(a)],或在接近清亮点(液晶相到各向同性相的转变温度)时产生随机排列;依据上述排列结构把蓝相进一步分为蓝相I(体心立方)、蓝相II(简单立方)和蓝相Ⅲ(各向同性双螺旋柱)。蓝相Ⅲ一般处于高温区,蓝相Ⅱ次之,蓝相I一般处于蓝相的最低温区。由于蓝相手性液晶的螺旋本质,携带了类似胆甾相液晶的选择反射特性。由于蓝相II不形成规则的晶格结构,反射色不明显,反射率较低,光学织构上显示出如同薄雾状的流动状态,因而也称为雾状蓝相,如图1.10(b)所示;蓝相II和蓝相I都具有规则的晶格结构,反射率相对蓝相II高。在表面没有锚定处理的液晶盒内,这些晶格的晶面指向随机,因而也导致指向不同的蓝相晶格区域产生的反射光颜色不同,因此从光学织构上看蓝相II和蓝相I都呈现彩色碎片状织构[见图1.10(c)和图1.10(d)]。蓝相II由于其简单立方结构,晶格常数比蓝相I小,因此其对应的反射区域相对蓝相I更趋向于短波。

蓝相晶格尺寸一般在 200~300nm,因此采用 X 射线衍射的办法进行晶格结构的判断 通常达不到预期的效果;但使用 Kössel 衍射装置,则可获得非常好的效果,并可判断晶格 类型与指向<sup>[16]</sup>。Kössel 衍射装置以可见光为光源,一般使用短波光源,以锥光(会聚光) 入射样品表面,通过显微物镜接收被测样品反射的光信号,并在显微物镜的后焦面上成像, 通过感光器件(如 CMOS 或 CCD)采集衍射图案,结合反射光谱和衍射图案可判断蓝相 的晶格结构与晶面指向。蓝相 II 的 Kössel 衍射图案以圆环 [见图 1.10 (e)]较为常见,个 别情况也出现对称的四段圆弧 [见图 1.10 (f)];蓝相 I 的 Kössel 衍射图案则一般为对称 的四段圆弧。值得注意的是,Kössel 衍射装置所使用的显微物镜一般需要较高的数值孔径, 以获得足够的显微光信号,这样通常需要将物镜浸没在高折射率液体内。

#### 3. 手性近晶 C 相

近晶 C 相层内分子相对于层法线有一定的倾斜角,当分子与层法线的夹角保持不变而 方位角沿着层法线逐渐改变时,形成螺旋结构,即手性近晶 C 相 (记为 SmC\*)。通常 SmC\* 相分子具有自发偶极,偶极方向垂直于螺旋轴与分子长轴,且偶极方向随着螺旋方向变化。 SmC\*相具有较可观的铁电性,通常把具备该相态的液晶称为铁电液晶,该类液晶由于具有 永久的偶极特性,在电场驱动条件下表现出比向列相液晶快 2~3 个数量级的响应速度,达 到几十微秒,在 20 世纪末及 21 世纪初,铁电液晶在高速响应显示器件与光子器件的研究 成为热点。然而,理想的铁电特性需要在 SmC\*相解旋的条件下才能获得,这对取向层的 表面锚定强度提出了很高的要求,受限于取向技术这种解旋态并不容易获得<sup>[19]</sup>。尽管早在 1980 年 Clark 就提出了解旋表面稳定铁电液晶的手段<sup>[20]</sup>,即在厚度很小的液晶盒内通过强 表面锚定作用使具有 SmC\*相的铁电液晶解旋,但该方法的良率不高,大量制备困难,而 且由于解旋不完全易产生缺陷而影响光学效率,因此直至目前,铁电液晶的应用尚未完全 展开。然而,近年来,随着技术的进步及科技人员的坚持,许多更为先进的技术相继被开 发出来,铁电液晶表现出良好的性能,掀起了该方面研究的又一波热潮。我们将在后续的 内容中对该方面进行详细阐述。



### 4. 扭曲晶粒边界相

在手性近晶相液晶中还存在一类较为特殊的分子排列形式——扭曲晶粒边界(twist grain boundary, TGB)相<sup>[21]</sup>。这种相态是胆甾相与近晶相排列竞争的结果,一般存在于高手性体系的胆甾相与近晶相之间,分子排列一方面类似胆甾相那样指向矢产生扭曲,另一方面又类似近晶相,分子具有明显的分层结构 [见图 1.11 (a)]。在表面垂直锚定处理的液晶盒内,TGB 相的光学织构呈现暗场背景下的亮丝状纹理 [见图 1.11 (b)];但在平面锚定的液晶盒内,其光学织构类似胆甾相,呈现类似的圆偏振光的选择反射效应。与胆甾相液晶不同,其反射光波长为:

$$\lambda_{\rm TGB} = \frac{\langle n \rangle P}{\frac{1}{2}(N+1)} \tag{1.4}$$

式中,  $\langle n \rangle$ 为液晶的平均折射率; *P*为指向矢转  $2\pi$ 所对应的晶界之间的距离, 即螺距; *N*为螺距范围内存在的晶界数目。

如同蓝相,TGB 相依据其分子的排列差异亦可进一步分为 TGBA 相与 TGBC 相,两 者差异在于前者层内分子指向垂直于层,而后者则存在一定角度的倾斜。一般刚性较强的 长共轭液晶分子结构较易产生 TGBA 相,而具有侧向芳香环取代的液晶分子则容易出现 TGBC 相。由于 TGB 相的光子传输特性可与超导体类比,因此在低损耗光子器件方面的应 用前景非常广阔。



图 1.11 扭曲晶粒边界 (TGB) 相液晶<sup>[22]</sup>

## 习 题

1. 液晶态物质的分子结构有哪些基本特点,液晶的光学各向异性主要由分子结构中的 哪几个方面决定?

2. 液晶的分类方式主要有哪几种?

3. 溶致液晶的分子排列结构具有怎样的特点,其排列结构主要由哪个方面决定?

液晶的指向矢和有序度代表何种物理意义,有序度的定量分析基于何种数学表达式?

5. 近晶相液晶按其分子排列特点主要可分为哪几类,各有怎样的排列特点?

6. 什么是胆甾相液晶对光的选择反射作用,该作用是由什么原因导致的?

7. 扭曲晶粒边界相与胆甾相在分子排列上有哪些区别?

## 参考文献

- [1] Lin Z, Davis H T, Scriven L E. Cryogenic electron microscopy of micellesand lyotropic liquid crystals in some polar solvents [J]. Langmuir, 1996, 12 (22): 5489-5493.
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecularsieves synthesized by a liquid-crystal template mechamism [J]. Nature, 1992, 359 (6397): 710-712.
- [3] 王良御, 廖松生. 液晶化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [4] Blunk D, Bierganns P, Bongartz N, et al. New speciality surfactants with natural structural motifs [J]. New Journal of Chemistry, 2006, 30 (12): 1705-1717.
- [5] de Gennes P J, Prost J. The physics of liquid crystals [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [6] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Liquid crystals of disc-like molecules [J]. Pramana, 1977, 9 (5): 471-480.
- [7] Mu B, Hao X T, Chen J, et al. Discotic columnar liquid-crystalline polymer semiconducting materials with high charge-carrier mobility via rational macromolecular engineering [J]. Polym. Chem., 2017, 8 (21): 3286-3293.

- [8] Okazaki M, Kawata K, Nishikawa H, et al. Polymerizable discotic nematic triphenylene derivatives and their application to an optically anisotropic film [J]. Polym. Adv. Tech., 2000, 11 (8-12): 398-403.
- [9]周其凤,王新久.液晶高分子 [M].北京:科学出版社,1994.
- [10] Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Directed bending of a polymer film by light-miniaturizing a simple photomechanical system could expand its range of applications [J]. Nature, 2003, 425 (6954): 145.
- [11] Lv JA, Liu YY, Wei J, et al. Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators [J].
  Nature, 2016, 537 (7619): 179-184.
- [12] Liu D, Bastiaansen Cees W M, den Toonder Jaap M J, et al. Light-induced formation of dynamic and permanent surface topologies in chiral-nematic polymer networks [J]. Macromolecules, 2012, 45: 8005-8012.
- [13] Dierking I, Archer P. Imaging liquid crystal defects [J]. RSC Advances, 2013, 3 (48): 26433-26437.
- [14] Schubert C P J, Bogner A, Porada J H, et al. Design of liquid crystals with 'de Vries-like' properties: Carbosilane-terminated 5-phenylpyrimidine mesogens suitable for chevron-free FLC formulations [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2 (23): 4581-4589.
- [15] Zhang L Y, Gao Y Z, Song P, et al. Research progress of cholesteric liquid crystals with broadband reflection characteristics in application of intelligent optical modulation materials [J]. Chinese Physics B, 2016, 25 (9): 096101.
- [16] Miller R J, Gleeson H F. Lattice parameter measurements from the Kossel diagrams of the cubic liquid crystal blue phases [J]. J. Phys. II France, 1996, 6: 909-922.
- [17] Rahman M D A, Said S M, Balamurugan S. Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development [J]. Science and technology of advanced materials, 2015, 16 (3): 033501.
- [18] Lin T H, Li Y, Wang C T, et al. Red, green and blue reflections enabled in an optically tunable self-organized 3D cubic nanostructured thin film [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (36): 5050-5054.
- [19] 王新久. 液晶光学和液晶显示 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [20] Clark N A, Lagerwall S T. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals [J]. Appl. Phys. Lett., 1980, 36 (11): 899-901.
- [21] Kitzerow H S, Bahr C. Chirality in liquid crystals [M]. New York: Springer, 2001.
- [22] Archer P, Dierking I. Polymer stabilisation of twisted smectic liquid crystal defect states [J]. Soft Matter, 2009, 5 (4): 835-841.