

液 晶*

朱 秀 昌

(中国科学院化学研究所)

液晶化合物和液晶态的研究虽然已有七十多年的历史,但只是1966年以后在非破坏测试,电子工业与生物医药等领域内的应用取得了重大进展之后,才引起普遍重视,使它得以很快的发展,目前世界各国都在深入地从各种方向进行研究.下面将简单介绍最近几年之中所取得的一些成就.但篇幅所限,不打算对每一项目都作深入讨论,如有需要请查阅原始资料.

一、液晶态和液晶化合物

晶体从固态变为液态的温度通常称为熔点.这种相变常在比较狭窄的温度范围内发生.从物质结构来理解这个过程,那就是从分子排列整齐并且相对位置不变(有一定结构)的晶体变成了分子排列完全无规则(没有一定构型)的液体,如图1所示.

现在已经知道有一些晶体化合物并不是从晶体直接变为液体,而是经过一个或二个中间过渡态.这种过渡态从某个方向看来,分子排列比较整齐而有一定结构形态,但从另一个方向看时,分子是杂乱可变排列的,没有固定不可改变的结构.它既是液体(流体),又是固体(晶体),物质的这种状态称为液晶.如图2所示.

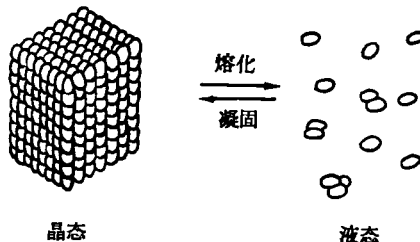


图1 晶体和液体的相变

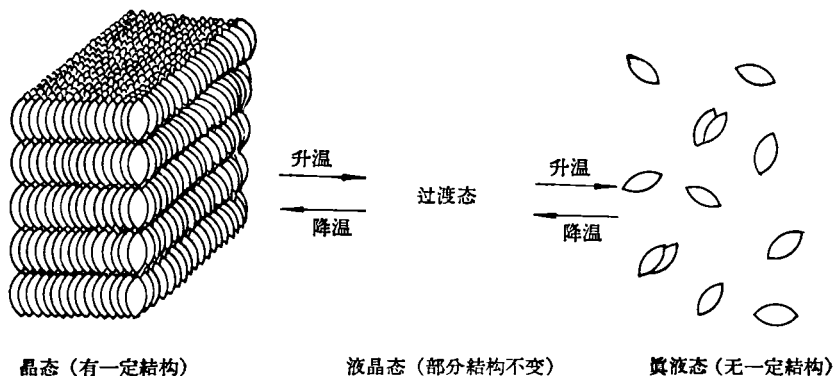


图2 液晶化合物的相变

* 1972年8月1日收到.

当然不是一切化合物都会有这种液晶态。只有当分子形态是较长的棒状或平板状或其他在两个垂直方向上的形态大小相差比较大的分子，同时分子形态比较僵硬而不易改变，并且有较大的偶极矩时才会产生液晶态。1960年以前已经知道有液晶态的化合物大约接近三千种，有人把它们汇集成表^[1]。1960年以后又发现了不少有实用价值的液晶化合物，还没有加以整理。兹根据液晶态的分子不同排列结构分述如后：

1. 线型液晶态（又称向列型液晶态）

具有僵硬棒状分子形态的化合物都能显示线型液晶态。这种液晶态中分子排列方式非常象一大把筷子，见图 3。分子沿 Y 轴方向排列比较整齐，而沿其他方向即 X 和 Z 两个方向分子排列可以变动，所以并不规整。但是事实上，分子排列方向受好几种因素的影响，不可能完全规整的，在全部分子中总会有一些分子偏离 Y 轴向，而且在一个较大的空间内，总是规整性较差，各种偏转角都会有。下面方程式被用来表示某一空间内线型液晶分子排列时的平行程度^[2]：

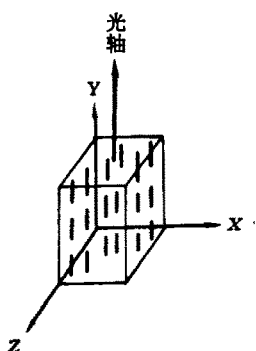
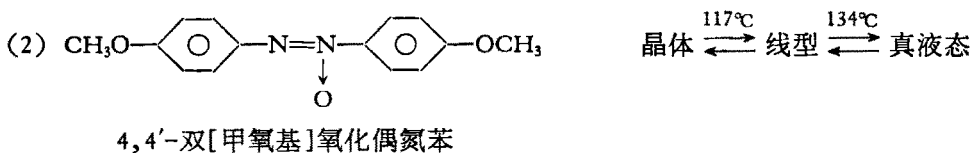
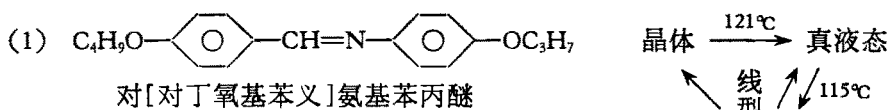


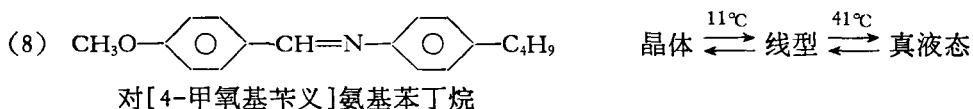
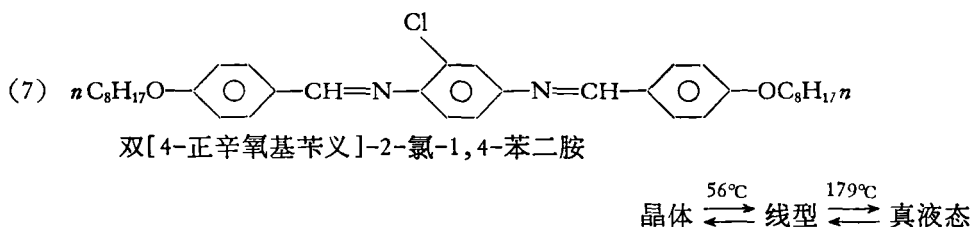
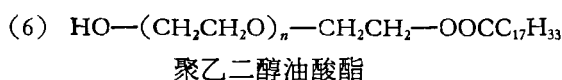
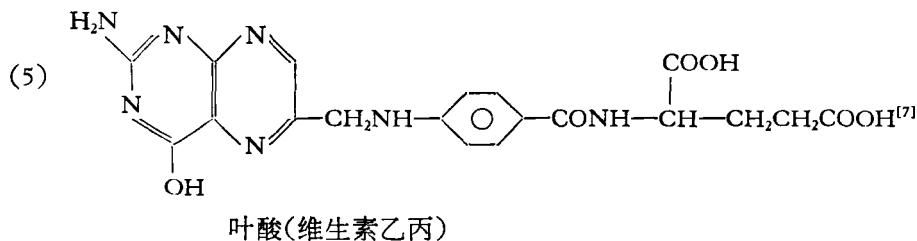
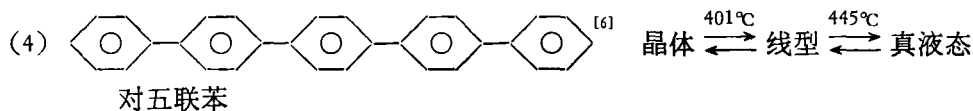
图 3 线型液晶态中分子排列状态

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

其中“—”表示取平均值， θ 为液晶分子长轴的优先方位角。

完全平行的分子排列， $S = 1$ ；在真液态中的分子排列， $S = 0$ ；一般的线型液晶态中分子平行程度 $S = 0.3 \sim 0.8$ ^[3]。把表现液晶态的线型液晶化合物涂布在玻璃板上时，分子究竟沿什么方向排列将取决于液晶层的厚度、界面状态、玻璃板表面的状况（研磨方法和表面张力等都会影响表面状况）。在界面上的分子比较规整地排列着，而离界面愈远，由于热运动原因，分子排列就愈不规整，但是在外加种种作用力下分子排列趋向规整。在强大的电场或几千高斯的磁场中，线型液晶的光轴会平行于电场或垂直于磁场而 S 接近于 1。 S 还依赖于线型液晶态相变温度 T ， T 愈小 S 愈大。下面是举一些线型液晶化合物的例子：





线型液晶化合物为数颇多,这里不便一一列举,可以参考所引资料[1]以及1960年以后,尤其最近几年中的有关资料。

上面列举的例(3)表示数目不多的金属有机化合物也显示液晶态,例(4)的液晶态温度特别高,例(5)和例(6)在溶液中显示液晶态,把叶酸溶解在二甲基乙酰胺中,成为2%浓度的溶液,放置几天之后,就显示线型亲液性液晶态。聚乙二醇油酸酯是一种中性表面活性剂,它在水溶液中显示线型液晶态。以上列举的是二个很少遇见的线型亲液性液晶化合物。我们已经知道线型液晶化合物具动态散射作用,可以应用于显示技术。但是目前液晶的显示还有缺点,缺点之一就是响应速度在4毫秒左右,作为电视屏幕用还嫌不够快,可能原因是线型液晶化合物在线型液晶态时的粘度还相当大。而从线型亲液性液晶化合物得到一个启示来克服上面所说的缺点。但目前对于亲液性线晶化合物研究得不多,有待进一步了解它们的特性。

例(7)具有相当大的 S 值^[4],而且有人证明这个化合物的同类物(更高级的烷氧基取代物)有二个液晶态温度,表现二种液晶态^[5]。作者认为是结构不同的两种线型液晶态,为区别起见,可以用线晶态 I 与线晶态 II 来表示,但又认为线晶态 II 具有分层而又有扭转的排列结构,象皂型 C (见后面介绍),其确实构造尚待进一步研究。

例(8)是少数低温线型液晶化合物之一,它的线型液晶态温度恰在室温,因此用在字幕显示时极为方便。这个化合物的比电阻率为 1.69×10^{10} 欧姆厘米,在电场强度 3.7×10^4 伏/厘米中可发生动态散射作用,其反差可达 30:1。

2. 皂型液晶态 (或称近晶型液晶态)

皂型液晶态中分子排列如图 4 所示, 分层迭合, 各层之间距离可以变动, 但各层之中分子不会来往于层间, 只能在本层中活动, 这种规整性比线型液晶态更接近于晶体 (固体), 故称为近晶型液晶态。它有两个相互垂直的光轴。后来又发现它有多种异构体, 有人把它分为 A, B, C 三类, 也有人分为 A, B, C, D 和 E 五类^[8]。对于 A, B, C 型的说明如下:

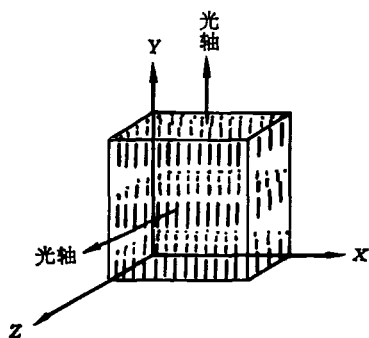


图 4 皂型液晶中分子排列状态

A: 分层排列, 每层内分子的重心排列方向垂直于分子长轴的取向, 如图 4 所示。

B: 存在最低温度, 不同于 A 之处就是分子重心排列在平面上成为六角形紧密迭合。

C: 存在较低温度, 较 A 类分子排列为规整, 但尚未弄清其构型。

一个液晶化合物如果它能出现多种液晶态, 那末它们必定依下列次序在降温时出现:

真液态 → 线型 → 皂型 A → 皂型 C → 皂型 B → 晶体 (固体)

上列次序实际上也就是分子排列规整性的次序。

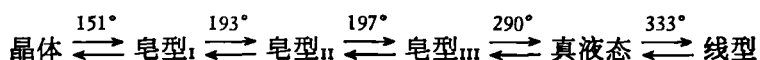
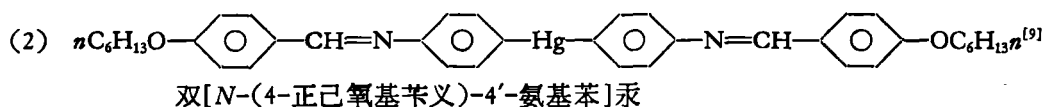
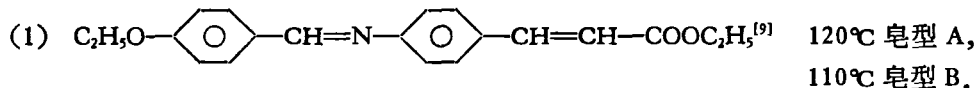
皂型液晶化合物的结构最为复杂, 有人认为还可能下面可能性, 见图 5^[8]。

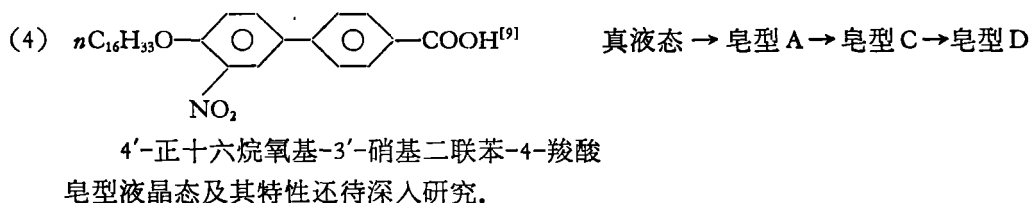
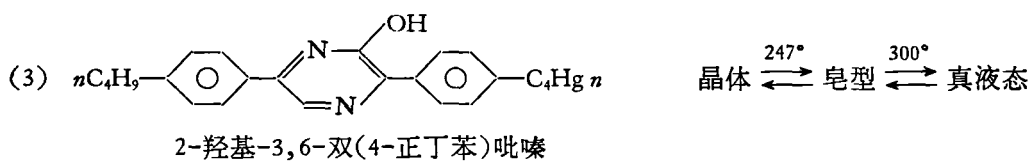


图 5 皂型液晶态中变形态示意 (磁场, 机械力, 声波等外界刺激时构型变化)

亲液性皂型液晶态的构造又有所不同。例如肥皂溶液中脂肪酸盐的分子排列因浓度不同而有多种形式^[12], 见图 8, 肥皂水溶液的泡有美丽的虹彩, 这是皂型液晶态的特性之一。以后还将介绍一些亲液性液晶。

下面列举一些皂型液晶化合物:





3. 胆甾型液晶态

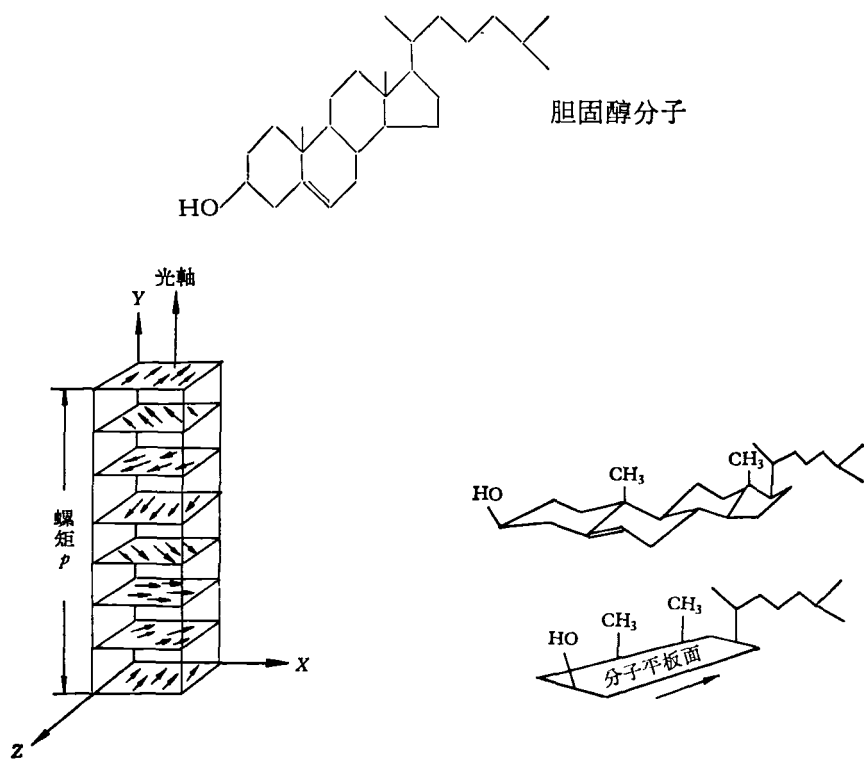
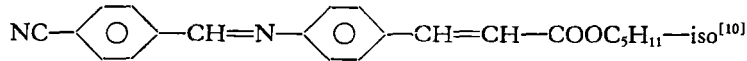


图 6 胆固醇分子构型与胆甾型液晶态中的分子排列

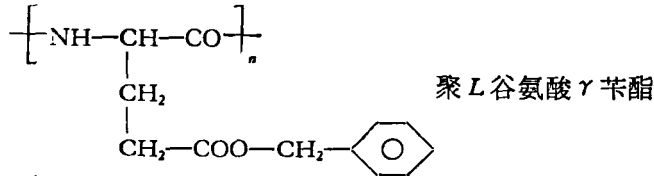
胆甾型液晶态中包含许多层分子，每层中分子排列方向相同，而相邻两层分子排列方向夹角约为 15 分，因此多层分子的排列方向就逐渐扭转成螺丝纹，胆固醇分子象一块平板，平板之上伸出许多侧基，胆固醇本身没有液晶态，它的许多衍生物却显示胆甾型液晶态。在这种液晶态中主要一个构型参数就是螺距 p ，它就是分子排列方向依螺丝纹扭转 360° 时最外两端的两层分子间的距离。有人说这距离是 0.2—20 微米，也有人说 40 微米，因为这个距离无法直接测定，而是间接测得，因此有较大的差异。目前还有人在研究这个问题。

胆甾型液晶化合物几乎都是胆固醇的衍生物，例如各种脂肪族酸和芳香族酸的胆固醇酯。但是也有极少数胆甾型液晶化合物不是胆固醇衍生物，例如：



对[对氰基苯基]氨基桂皮酸异戊酯

高分子化合物中也有胆甾型液晶化合物。这些高分子是类似蛋白质的多肽，研究得最多的是下面一个多肽^[11]：



以后还将进一步谈到它。

4. 亲液性液晶体系

大部分皂型液晶化合物和少数线型液晶化合物也在各种溶剂内成皂型液晶态和线型液晶态，这类化合物称为亲液性液晶化合物，这种亲液性液晶态在生命现象中具有重要意义。

亲液性液晶化合物有强烈双折射率，状态从浑浊的流动液体到蜡状的半固体或透明胶体均有。高分子化合物中的多肽和某种共聚物如聚丁苯橡胶也表现亲液性液晶态。聚L谷氨酸γ苄酯在二氧六环和二氯甲烷中显示胆甾型液晶态，在前者中为光学负性，而在后者中为光学正性，表示它在这两种溶液内分子链的扭转方向必定相反，就是一个为右转而另一个为左转（见图7）。

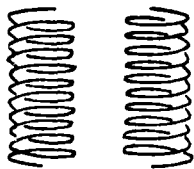


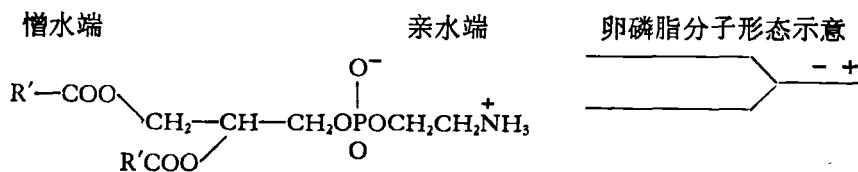
图7 多肽化合物分子在溶液内不同扭转方向

有趣的事是：把上面光学负性和光学正性的两个溶液按适当比例混合起来，就失掉胆甾型液晶特性而表现线型液晶特性，也就是扭转的构型成为线状构型。

脂肪酸钠(肥皂)水溶液的浓度不同而有不同的液晶构造。图8列举其中最典型的几种构型，脂肪酸中烷基是憎水性的，故趋向远离水分的位置，羧基与钠离子是亲水性的，所以趋向水分的位置，于是随着含水量的多少而有液晶构型的差异。

肥皂溶液泡显示美丽的虹彩就是皂型液晶的特性之一。

卵磷脂是细胞膜组织中皂型液晶态的成分，在皂型液晶态的卵磷脂之内还有一层线型液晶化合物。这样的构造表现一个生命细胞的许多特性、它能感受光和热等外界刺激。线型液晶的表面能非常小，它们负责传递能量与质量，对于生命具有极重要作用。如图9所示，有人认为红血球由线型液晶构成^[13]。



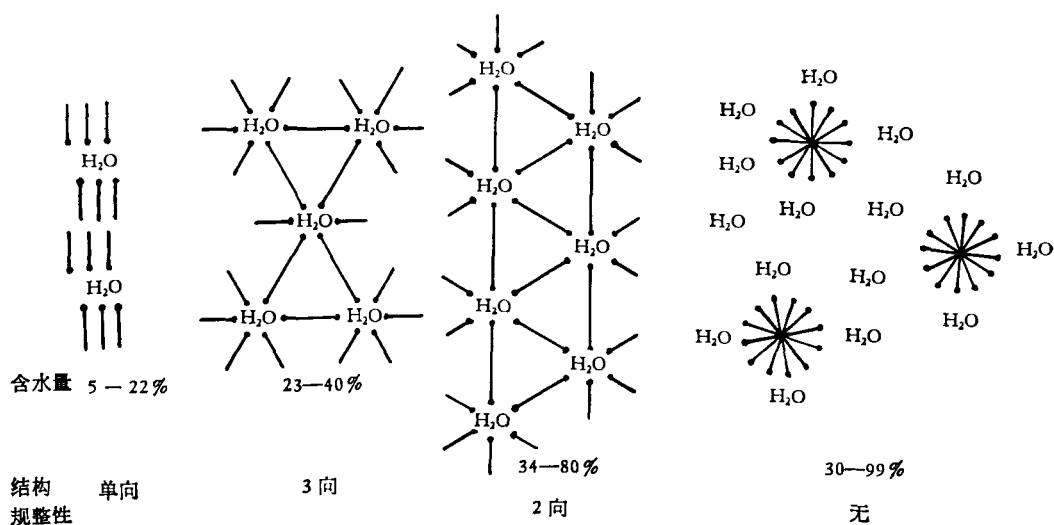


图 8 脂肪酸钠盐液晶态与含水量的关系^[12]

(—● 即 R—COO⁻Na⁺)
憎水 亲水

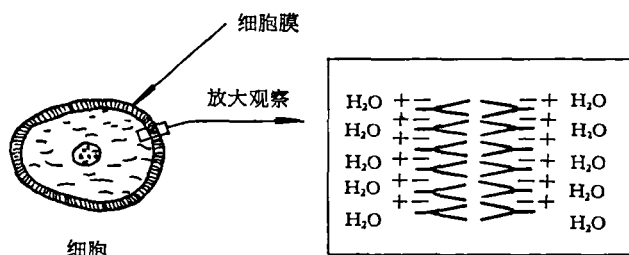


图 9 细胞膜组织中的卵磷脂分子构型^[12]

上面谈了各种液晶的形态结构，但是分子结构和液晶态之间有怎样的关系在目前尚未弄清楚。下面几个例子充分说明这一点：

- (1) $C_{27}H_{45}OCOC_2H_4OC_2H_4OC_4H_9$ 胆甾型液晶态温度 $-1^{\circ}C$
~~~~~  
 丁基  
 胆固醇二乙二醇丁醚碳酸酯
- (2)  $C_{27}H_{45}OCOC_2H_4OC_2H_4OC_2H_5$       胆甾型液晶态温度  $32^{\circ}C$   
~~~~~  
 乙基
 胆固醇二乙二醇乙醚碳酸酯
- (3) $C_{27}H_{45}OCOC_2H_4OC_2H_4OCH_3$ 皂型液晶态
~~~~~  
 甲基  
 胆固醇二乙二醇甲醚碳酸酯

- |                                                                                             |        |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| (4) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$                                      | 水胶体    | 皂型液晶态 |
| (5) $\text{WO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$                                                 | 水胶体    | 皂型液晶态 |
| (6) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ | 油酸铵水溶液 | 皂型液晶态 |

(1), (2) 和 (3) 三个胆固醇碳酸酯中仅醚基中烷烃差一、二个碳数, 而 (1) 与 (2) 的胆甾型液晶态温度相差为  $33^\circ\text{C}$ , (2) 与 (3) 中烷烃仅差一个  $\text{CH}_2$ , (3) 却为皂型液晶, (4), (5), (6) 与 (3) 有完全不同的分子构造, 却均为皂型液晶态。事实上, 线型、皂型和胆甾型液晶态可以互相变化(互变性)或单变(单变性)。将在下面温度效应中举例说明。

## 二、液晶化合物的特性

液晶化合物在固体(结晶态)和真液体(无定形态)时, 其性质和寻常的晶体和液体并没有什么差异, 在液晶态时却兼具液体和晶体两个方面的种种特性, 液体方面的特性主要指流动性, 粘度, 形变等机械性质。晶体方面的特性主要指热, 光, 电和磁等物理性质。由于液晶化合物兼具两方面特性, 所以液晶态是一种完全不平常的相态。这种相态对于生物和生命现象之所以重要就在于它既能运动变形又能有强度和固定形态, 它既有固定性质而又能变化多端, 它既能迅速传递种种讯号而本身又耗能极小。生物的视觉、嗅觉和触觉都是生物体中液晶态的运动表现, 目前对于这方面的了解尚处于开始阶段。下面将介绍最近几年中对于液晶态特性所取得的一些知识。但因篇幅所限, 不打算作全面阐明, 只选取其中一些基本的问题略予介绍。

### 1. 光学性质

皂型液晶态和线型液晶态均为光学正性, 即垂直于液晶分子层方向上的光速低于沿液晶分子层方向上的光速。胆甾型液晶态为光学负性。用另一种方式说明, 就是直交于光轴方向的折射率大于沿光轴方向的折射率,  $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$ 。液晶化合物都有双折射率性质, 而受外界各种因素如热、电、光、磁和机械力等影响而改变。有时会从光学正性改变为光学负性, 或者反过来, 这是因为液晶态结构改变所致, 有人求得胆固醇二乙二醇乙醚碳酸酯的折光指数与波长及温度的关系式<sup>[14]</sup>:

$$n(\lambda, T) = 1.4867 - 51.8/\lambda + (6.51 \times 10^5/\lambda^2) - 3.5 \times 10^{-4}T.$$

其中  $n$  为折光率,  $\lambda$  为波长 (0.35—1.2 微米),  $T$  为温度 ( $22-47^\circ\text{C}$ )。

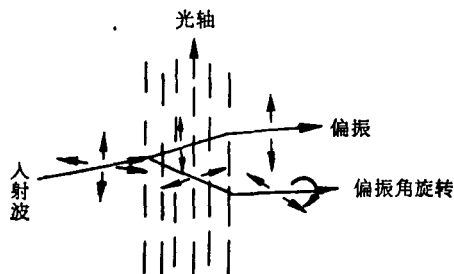


图 10 光波在液晶分子层中的传播

当光线沿光轴入射液晶化合物时, 透即传播过去而无变化。但如图 10 所示, 入射方向垂直于光轴方向时, 即分裂为二个偏振组分, 一个组分的偏振方向平行于光轴, 另一个组分垂直于光轴, 如果其中一个组分的偏振方位角随时间而改变, 即旋转, 就称为圆偏振。在胆甾型液晶层中情况又有不同, 其中一个组分顺时针方向旋转, 另一个组分为逆时针方向旋转, 同时一



个组分被吸收而传播,即透射过去,而另一个组分被反射出来。如果入射波包括整个可见光谱,那么反射出来的波长将随液晶、温度、入射角和观察角而改变,这称为圆偏振二色性,它们的关系式如下<sup>[15]</sup>,见图 11 示意。

$$\lambda_m = 2nP \cos \frac{1}{2} \left\{ \sin^{-1} \left( \frac{\sin \phi}{n} \right) + \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta}{n} \right) \right\}.$$

其中  $\lambda_m$  为最大散射波长,  $n$  为液晶折光率,  $P$  为胆甾型液晶层螺距,  $\phi$  为入射角,  $\theta$  为反射角。

上面谈的就是胆甾型液晶化合物的虹彩产生原因,显然,散射光波长随观察角而变,因此,不同的方位角度将看到不同的彩色,这是胆甾型液晶化合物用作显示技术的电子材料的缺点之一。目前尚无克服的办法。

液晶兼具流体性质,易受其他因素,如温度、机械力、电和磁等影响而改变结构,因而也改变对光的散射作用。有人计算过,一个厚 20 微米的胆甾型液晶化合物层,改变其散射光波长所需能量仅为 10 尔格/平方厘米以下。这是很小的能量。

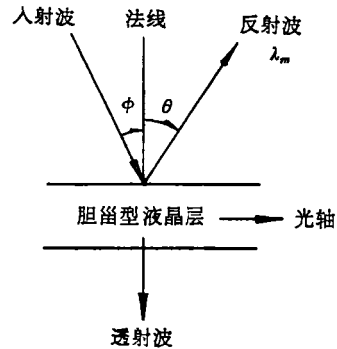
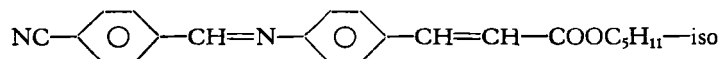


图 11 胆甾型液晶层的散射作用

皂型液晶化合物中分子分层排列,从每层反射出来的光波发生干涉作用而产生虹彩,我们可以在手指中的肥皂泡上看到这种虹彩,它的产生原因完全不同于上面所谈的胆甾型液晶化合物的圆偏振二色性,可以在入射光线下直接观察到虹彩,在皂型液晶化合物层底下不需要任何吸收层,而在胆甾型液晶化合物层底下需要一个黑色吸收透射光层才能看见散射光波。

线型液晶化合物在液晶态时,如果外加一个电场,电场强度大到一个阈值后就发生动态散射作用,其机制将在下一节介绍。

线型液晶和皂型液晶都没有旋光性,胆甾型液晶具有强大旋光能力。这是因为胆固醇分子上含有不对称碳原子,例如 1 毫米厚的对[4-氰基苯基]氨基桂皮酸异戊酯:



能旋转偏振光波 27650 度之多,有趣的是:线型液晶虽然非光活性,但如果其中加入了旋光性非液晶化合物后便能变成胆甾型液晶。例如加少量 *d*-酒石酸于对正辛氧基苯甲酸中(一个在 108—147℃ 为线型液晶的化合物),在磁场中这个体系显示胆甾型液晶的性质,而内消旋酒石酸并无这种作用,但是还未了解这个体系是否获得了全部胆甾型液晶的属性。反过来,旋光性的胆甾型液晶在电场中或磁场中能转变为非旋光性的线型液晶或皂型液晶<sup>[16]</sup>,由于线型液晶和胆甾型液晶的光学性质有许多差别,上述相互转变是否属于分子排列结构的根本转变还待进一步弄清楚。相信这种相态的转变具有实际应用意义,然而目前研究尚不多。

## 2. 液晶的电性质及其在电场和磁场中的行为

大多数液晶化合物在液晶态时的比导电率大致在  $10^{-10}$ — $10^{-13}$  欧姆<sup>-1</sup>厘米<sup>-1</sup> 范围内,

当然这和纯度有密切关系。例如,现在知道线型液晶化合物的新电光效应(即动态散射作用)是和它所含少量水分有关。因此,在强电场中液晶层内会有少许离子移动而电阻下降,有些液晶化合物带有能解离的离子基团者都是导电的。例如油酸铵和叶酸,亲液性液晶化合物都有较高的导电率,不过作为中性有机化合物,实际上液晶化合物都是非导体,

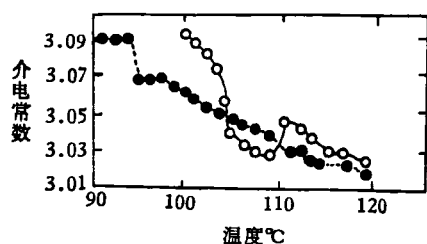


图12 胆甾型液晶化合物在电场与磁场中介电常数随温度而变

“○”——氯代胆固醇;  
“●”——胆固醇三十一烷酸酯。

因为有较大的偶极矩,所以有较大的介电常数,由于液晶化合物分子排列有方向性,所以介电常数也是各向异值。

外界因素如电场与磁场,光、热和机械力等都会使液晶分子的排列构型改变,于是介电常数值也受上述各种因素的影响而相应地改变。例如,氯代胆固醇和胆固醇三十一烷酸酯的混合物的介电常数与温度的关系见图12<sup>[17]</sup>。

电场和磁场可以使液晶化合物在液晶态时的许多性质发生改变。例如在强直流电场中,胆固醇型液晶化合物的光学负性改变成为光学正性,这个改变一定包含着液晶态构型的改变,即它从胆甾型液晶态构型改变成为皂型或线型液晶态。有人研究上述改变中所需电压阈值、组成、温度和厚度等因素的影响<sup>[18]</sup>。

有人认为使电场平行于胆甾型液晶化合物的螺丝轴(即光轴)就能破坏其螺丝构造,这个电场的阈值应为<sup>[19]</sup>

$$F_c = (2\pi/z_0)(k_{22}/\Delta\epsilon)^{1/2}.$$

其中  $z_0$  为螺距,  $\Delta\epsilon$  为介电常数各向异值之差,  $k_{22}$  可看作扭转模量,  $F_c$  为电场强度。

有人验证上面公式,试样为氯代胆固醇与胆固醇三十一烷酸酯(1.75:1)混合物,在  $F_c < 4 \times 10^3$  伏厘米<sup>-1</sup> 时可使胆甾型液晶构型改变成为线型液晶构型。

磁场具有与电场相似的效应<sup>[20]</sup>,而磁场阈值则为

$$H_c P_0 = \pi^2(k_{22}/x)^{1/2}.$$

其中  $H_c$  为磁场强度,  $P_0$  为螺距,  $k_{22}$  为扭转模量,  $x = x_{\parallel} - x_{\perp}$  ( $x > 0$ ), 为抗磁性磁化率各向异值之差。

当磁场  $H$  加在(垂直于)胆甾型液晶化合物的螺丝轴(光轴)上,  $H$  开始增加时  $P$  逐步变大,达到  $H_c$  (阈值)后,胆甾型液晶即转变成成为线型液晶。

由于电场或磁场可以控制胆固醇衍生物反射光波长,表现为可见彩色,但没有反射白光,而线型液晶化合物有动态散射作用,能反射白光,因此上述胆甾型液晶态与线型液晶态的电场与磁场控制互变具有实用意义。

电场也能改变胆甾型液晶化合物的旋光率,有人提出下列公式<sup>[21]</sup>:

$$R = \kappa E^{\lambda}.$$

其中  $R$  为旋光率,  $\kappa, \lambda$  为常数,  $E$  为电场强度。

电场可使液晶化合物的相变温度发生改变<sup>[22]</sup>,下式表示其关系:

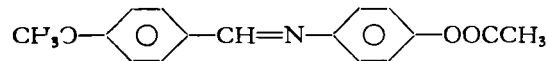
$$\Delta T = \frac{T_0 \epsilon_2 - \epsilon_1}{Q} E^2.$$

$\epsilon_2, \epsilon_1$  为改变前后的介电常数,  $\rho$  为密度,  $E$  为电场强度 (C. G. S. 制),  $Q$  为单位质量之转变热,  $\Delta T = T - T_0$  为相变温度之改变值 ( $^{\circ}\text{C}$ ).

下面例举一个具体的试验, 用一个混合的胆固醇衍生物(溴化胆固醇 45%, 胆固醇壬酸酯 25%, 胆固醇油酸酯 30%) 放在铝板与涂有导电而透明的  $\text{SnO}_2$  电极的玻璃板之间, 厚约 10 微米, 四周用环氧树脂密封, 未加电压时为红色(6250 埃), 加 60 伏时为绿色(5750 埃), 加 120 伏时为蓝色(5000 埃).

线型液晶化合物在电场中能显示一种特殊光电效应, 称为动态散射作用<sup>[23]</sup>. 就是在外加电场下某类线型液晶能强烈散射全色光波(白色), 其原因并未完全清楚, 但有人认为在外加电场下, 液晶化合物中所含少量水分(例如 0.1% 含水量已足够) 离解出来的带电粒子 ( $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$ ) 产生局部涡流区, 局部涡流区使光线反射而成不透明区. 水分在此似乎是必要的, 否则没有带电的粒子. 这种效应有人企图应用于制作大屏幕电视系统<sup>[24]</sup>.

后来又发现某种混合液晶体系具有记忆效应<sup>[25]</sup>. 例如 90%



( $82^{\circ}$ — $110^{\circ}\text{C}$  为线型液晶态) 与 10% 胆固醇壬酸酯 ( $78^{\circ}$ — $91^{\circ}\text{C}$  为胆甾型液晶态) 这一混合物, 在电场强度  $3 \times 10^4$  伏/厘米的直流电压或低频 ( $< 100$  赫) 交流电压中, 在 30 毫秒内转变成不透明乳白色, 产生完全反差所需能量约为  $3 \times 10^{-4}$  焦耳/厘米<sup>2</sup>, 反差仅为 7:1, 但除去电压并使电极短路, 反差并不消失, 没有发生永久的介电极化作用, 只要用高频 ( $> 700$  赫) 电压即可使之恢复透明, 其衰减时间由下式表示之:

$$t_{1/2} = 3\eta/4KTn_0.$$

其中  $t_{1/2}$  为半衰减时间,  $\eta$  为粘度,  $T$  为温度,  $n_0$  为散射中心起始密度,  $K$  为 Boltzman 常数.

实验求得  $t_{1/2} = 9000$  秒, 故  $n_0 \sim 10^8$ /厘米<sup>3</sup>, 这个  $n_0$  值约等于牛乳中粒子大小相同 (5 微米) 之脂肪粒子密度. 高频讯号可以打破线型液晶与胆甾型液晶的“乳液”原因就是使线型液晶定向.

电场可以使线型液晶分子排列的方向扭转, 象扭转一根线那样必须有一个电场的阈值  $E$ , 这个阈值可由下式表示<sup>[12]</sup>:

$$E = (\pi/d)(K/\Delta\epsilon)^{1/2}.$$

其中  $d$  为电极间距离, 因此  $Ed = V$ ,  $V$  为电压,  $\epsilon$  为介电常数,  $K$  为常数.

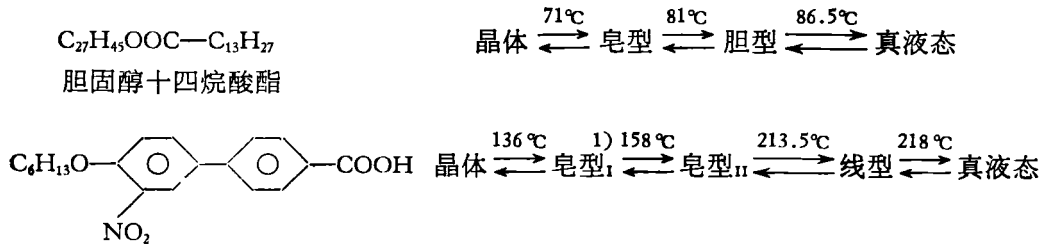
关于线型液晶分子在电场中如何取向的问题, 可用下面实验说明: 用一个光学正性的单光轴晶体悬挂在电场中, 晶体就改变方向, 使其自己的光轴平行于电场方向. 而一个光学负性的单光轴晶体在电场中扭转, 使其光轴方向离开电场方向.

线型液晶分子的扭转弹性模量很小. 如前面引用的公式中的  $(k_{22}/x)^{1/2}$  为  $2.8 \pm 0.3$  (cgs 制) (氯代胆固醇) 及  $1.65 \pm 0.15$  (cgs 制) (对甲氧基氧化偶氮苯). 所以使它们扭转不需要做很大的功, 这样线晶化合物在细胞膜中传递讯号时本身耗能非常小.

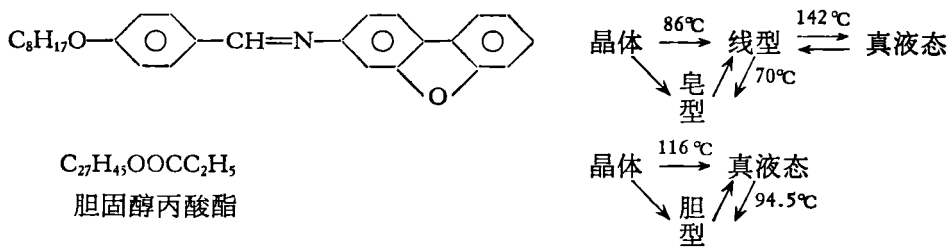
### 3. 温度效应

温度对于液晶化合物的效应就是引起相变 由于相变而产生其他各种性质的改变.

液晶化合物中分子排列方式非常容易改变,温度效应很显著而有重复性. 举例说明具有不同的温度效应如下:



这二个例子表示温度与相变关系是可逆的,称为互变性.



这二个例子表示温度和相变关系并不可逆,称为单变性. 更多的液晶化合物是单变性,这里不能一一例举. 还应该指出,本文中所有例子的温度效应数据都未经过严格鉴定,只是为了说明问题的方便,事实上有些地方还有争议. 上面所举的例子虽已说明液晶化合物的温度效应并不是简单的,而胆甾型液晶混合物的温度效应更令人惊奇. 例如下面二种胆甾型液晶混合物的散射波温度效应差别如此之大:

| 成分              | 百分比 | 温度范围                            | 虹彩温度范围 |
|-----------------|-----|---------------------------------|--------|
| 胆固醇壬酸酯          | 80% |                                 |        |
| (1) 胆固醇乙二醇乙醚碳酸酯 | 20% | 70° 紫 → 32° 绿 → 27.3° 黄 → 25.6° | 44.4°C |
| 胆固醇油酸酯          | 80% |                                 |        |
| (2) 胆固醇壬酸酯      | 4%  | 42.7° 紫蓝绿黄橙 → 42.6°             | 0.1°C  |
| 胆固醇辛醇碳酸酯        | 16% |                                 |        |

纯胆甾型液晶化合物的分子排列在室温度下均为右向螺丝构型<sup>[25]</sup>,见图 13 示意.

其螺矩约为 0.6 微米,过去有人认为胆固醇 2-(2-乙氧基乙氧基)

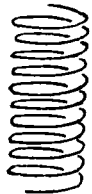


图 13 胆固醇衍生物分子群的螺丝构型(右向)

乙醇碳酸酯  $C_{27}H_{45}OCO-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$  在受热时螺丝扭转方向会改变,有人证明<sup>[25]</sup>这种看法没有实验根据,纯的胆甾型液晶化合物不能改变螺丝扭转方向,至少目前仍未能找出实例. 现在用红外线透射方法可以方便地测定胆甾型液晶化合物的螺矩到 6 微米以下<sup>[26]</sup>.

1) 未能肯定构型属于 A, B, C 中那一种,以 I, II 暂记之.

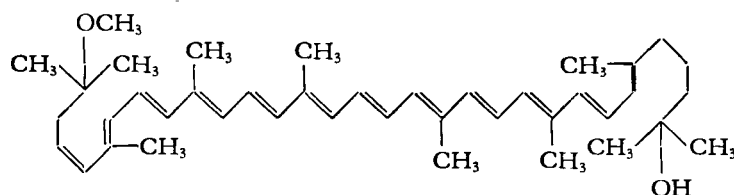
#### 4. 机械效应

液晶化合物因为具有流体的性能,故其分子排列构型非常敏感于机械力。例如夹在两块玻璃片中的胆甾型液晶,在玻璃片上稍加压力就能使其散射光波长改变(螺距改变之故)。使胆甾型液晶从螺距  $P_1$  改变成  $P_2$  时所作之功为<sup>[12]</sup>

$$E = \frac{1}{2} KV \left( \frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right)^2$$

$K$  为常数,从电场测定为  $10^{-6}$  达因。 $V$  为体积。

用可见光直接观察胆甾型液晶,引起  $P$  变化的能量约为  $2 \times 10^{-4}$  尔格/厘米<sup>3</sup>。据此计算,象脊椎动物的眼睛中的杆体那样大小的液晶体发生位移所需能量仅为  $10^{-16}$  尔格,而绿色光波的光量子能量为  $h\nu = 3.3 \times 10^{-3}$  尔格。由此可见,动物视觉的灵敏度非常高。事实上,已经在一种称做美洲貘 (*Didelphis virginiana*) 的眼中找出了胆固醇酯化物的存在<sup>[27]</sup>。从电子显微镜中看到的杆体和锥体是液晶态的排列,有人认为胆甾型液晶态的感光作用是一种机械作用,就是分子排列整齐的液晶态的波动位移,它引起胆甾型液晶态的分子群构型上的曲率变化,由此来传递讯号和包括触觉在内的感觉,但若把生物体中一切感觉传导都看做液晶体的机械波动,就无法解释皮肤对于刺痛和灼痛的反应何以如此迅速,视觉的反应更比触觉的反应要快得多,传递讯号时一定包含着液晶体的电和磁方面的性质变化。已经知道一切生物的视觉器官,高级的如人类的眼睛,低级的如昆虫的眼睛,对红外线敏感而能夜视的鼠类动物和猫头鹰的眼睛,以及深层海洋中从不见光的鱼类的眼睛中,都含有一种称为“视紫”的感光成分,它含有有机半导体“视紫质”:



这是存在于杆体和锥体内的不耐光色素的一种,它担负暗光视觉,由此可以估计液晶态和半导体作用两者兼负视觉和其传递作用。

超声波作用于液晶体上也是属于一种机械力。有人试验<sup>[28]</sup>用能量密度为  $4 \times 10^{-3}$  瓦/厘米<sup>2</sup> 的 10000 赫超声波作用于线型液晶上时,线型液晶分子发生旋转运动,当声波能量达到一个阈值以上时,线型液晶分子变成浑浊而强烈散射光线,就象电场作用于线型液晶分子时发生的动态散射一样,其原因当然不一样。

#### 5. 物理化学效应

液晶化合物是有机化合物,对于有机溶剂有较大的亲和力,液晶化合物露在有机溶剂的蒸汽中,后者能溶解于液晶化合物中,使液晶态发生变化而引起种种性质改变。例如,胆固醇油醇碳酸酯 48%,胆固醇壬酸酯 32%,氯代胆固醇 20% 这一个混合物,在 25℃ 时为蓝色,它的散射光波在 4780 埃附近,如果接触百万分之十升(浓度)三氯甲烷蒸汽时即变为绿色,最大散射光波在 4990 埃附近<sup>[29]</sup>。又若胆固醇乙酸酯 50% 和胆固醇苯甲酸酯

50% 这一个混合物在室温时为红色，遇见三氯甲烷成深红色，遇见三氯乙烯蒸汽成为蓝色。显然，有机化合物微量蒸汽进入胆甾型液晶态中使螺距发生变化。对于无机物蒸汽，如 HCl 和 HCN 等蒸汽也能检测出来。如果在液晶混合物中加入一种碱性的胆固醇衍生物，于是 HCl 或 HCN 与其中和而改变胆甾型液晶态中螺距，据说其灵敏度可以检测出十亿分之五浓度的酸性化合物蒸汽<sup>[30]</sup>。因此，我们能否揣测生物的嗅觉机理也是一种液晶态效应呢？有待进一步研究验证。

### 三、液晶化合物的应用

液晶态的研究历史可以追溯到七十多年以前，而实际应用却是 1966 年以后才加速发展。反过来又促进了液晶态与液晶化合物的研究。下面将简单地介绍某些应用的可能性。

#### 1. 有机化合物的光谱分析结构方面的应用

把线型液晶化合物作为分子排列规整的溶剂，使有机化合物在溶液内也定向排列，从而帮助核磁共振谱、电子自旋共振谱和红外光谱等研究有机化合物的结构时，可以探讨更细致的空间排列方位等问题<sup>[31]</sup>。液晶化合物也可应用于气体色谱研究中<sup>[32]</sup>作为固定相。

#### 2. 光波探测器方面的应用

红外线(夜视)、激光、X 射线、微波以及超声波(机械波动)等各种波动都可以利用液晶态敏感于热和机械力的特性探测出来，而且把看不见的电磁波和机械波直接转变成为图象，大大帮助了对这些波动的研究工作<sup>[33]</sup>。图 14 表示红外线夜视器的示意图。

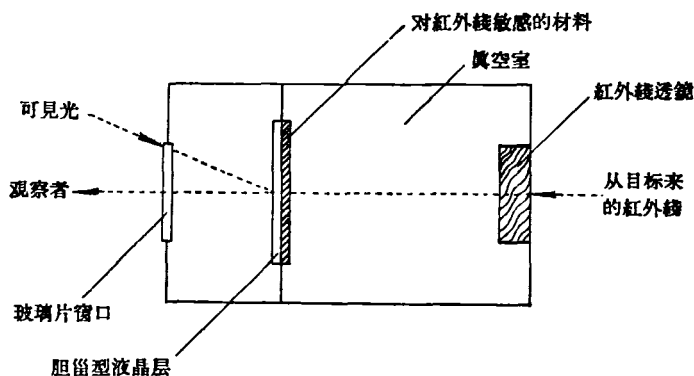


图 14 液晶显示的红外线夜视器示意图

图中所用胆甾型液晶材料为胆固醇亚油酸酯 50%，胆固醇壬酸酯 45%，氯代胆固醇 5%。

#### 3. 非破坏探伤方面的应用

利用胆甾型液晶化合物对于温度的敏感特性，探知各种金属和非金属材料与另件的内部损伤和缺陷，这是液晶化合物在应用方面取得最为成功的一项<sup>[34]</sup>。尤其对于各类峰

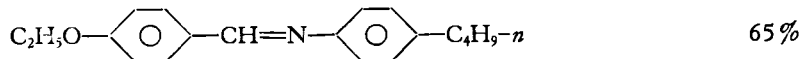
窝结构件用液晶探伤法有许多优点为其他方法所不及。这种实际应用已付诸实施。

小型电子线路和大型机械管道的断路及堵塞在适宜情况下也可利用液晶化合物探测。

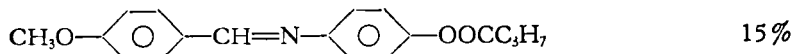
#### 4. 电子工业方面的应用

液晶化合物所独有的光学、电学和磁学方面的性质，有可能在电子工业方面获得应用。例如，把液晶屏幕做成电磁场控制的光阀<sup>[35]</sup>。试制电视的屏幕<sup>[24,36]</sup>，据报导，国外已制成彩色显示，据说为蓝与绿两种色彩<sup>[37]</sup>，但这些都是处于试验性质，还没有见到真正有实用价值的装置，原因是目前还有一些缺点尚待克服。

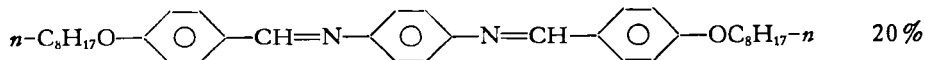
混合几种线型液晶化合物可以使液晶态温度范围增宽，例如：



N-[4-乙氧基苯基]-4-丁苯胺



N-[4-甲氧基苯基]-4-氨基苯酚丁酸酯



N, N'-双[4-正辛氧基苯基]-2,2'-二氯-1,4-苯二胺

此混合物在 $-6^\circ\text{C}$ 到 $105^\circ\text{C}$ 之间表现液晶态。在 $25^\circ\text{C}$ 上升时间为5毫秒，衰减时间亦为5毫秒，最大对比度为20:1，尚嫌不足，但如此宽阔液晶态温度范围，用于显示可避免环境温度改变之影响。混合液晶化合物有更多的潜力，为改善液晶显示技术，宜应采用，上例仅属其一而已。

#### 5. 生物医学方面的应用

生物体与生命现象和液晶态有密切关系，模拟生物的视觉器官在国外已在开展研究，而以液晶态为主要研究内容。据报导现在已能利用液晶化合物去探知人体内某种癌症和心绞痛位置，找出血管部位。另一方面液晶态又为某种疾病的致病原因<sup>[38]</sup>。

#### 6. 其他应用

用室温表现线型液晶态的  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$  对 [4-甲氧基苯基]氨基苯丁烷和胆固醇油醇碳酸酯混合物可以制成偏光片、旋光片和干涉滤光片等<sup>[39]</sup>。

可以利用液晶化合物去直接观察流体的层流现象以研究流体力学<sup>[40]</sup>。

还可应用于飞机的风洞测试，在飞机身上涂布液晶化合物，直接观察飞机机体受力大小的分布状况，协助航空动力学研究<sup>[41]</sup>。

## 参 考 资 料

- [1] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen Band II, Teil 2a, 266—335, 1960.  
H. W. Footle, International Critical Tables vol. 1, 314—320, 1926.
- [2] A. Saupe, *Mol. Cryst.* 1(4), 1966.
- [3] テレビジョン, 23 (12) (1969), 938,
- [4] G. C. Fryburg, et al., NASA-TND-5659, 1970, 12 pp.
- [5] L. Arora Sardari et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 10(3), (1970), 243.
- [6] D. Vorlander, *Z. Phys. Chem.* A126, (1927), 449.
- [7] Th. Eckert et al., *Kolloid Z.-Z. polym.*, 239(1), (1), (1970), 613—14.
- [8] A. Saupe, *Mol. Cryst.*, 2, (1966), 63; 7, (1969), 59.  
H. Sackmann et al., *Mol. Cryst.*, 2, (1966), 81.  
L. A. Sardari, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, (1969), 3671; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 249(3/4), (1972), 217—24.
- [9] H. Sackmann et al., *Z. Physik. Chem.* 227, (1964), 1—7.  
D. Demus et al., *Z. Naturforsch.*, 23A, (1968), 76, 84.
- [10] G. W. Gray, *Mol. structure and prop. of liq. cryst.*, p 39.
- [11] P. J. Flory, *J. Polym. Sci.* 49, (1961), 105.  
A. Elliott et al., *Discuss. Farad. Soc.* 9, (1950), 246.  
C. Roberson et al., *Discuss. Farad. Soc.* 25, (1958), 29; *Europ. Polym. J.*, 6(8), (1970), 1133, 1147.
- [12] J. L. Ferguson et al., *J. Am. Oil Chem.*, 45(3), (1968), 120.
- [13] G. L. Deaver, *Federation Proc.* 22, (1963), 601.
- [14] L. Koph, *J. Opt. Soc. Amer.* 58(2), (1968), 269.
- [15] L. Koph, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 11(3), (1970), 229—37.
- [16] H. Baessler et al., *Phy. Rev. Lett.* 21(27), (1968), 1791—3.  
G. Durand et al., *Phy. Rev. Lett.*, 22(6), (1969), 227—8.  
J. J. Wysocki et al., *Phy. Rev. Lett.*, 20(19), (1968), 1024.
- [17] H. Baessler et al., *J. Chem. Phys.*, 51(51), (1969), 1846, 4186.
- [18] J. Wysocki et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 8, (1969), 471.  
J. Wysocki et al., *Phys. Rev. Lett.* 20(9), (1968), 1024.
- [19] B. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, 12, (1968), 281.
- [20] P. G. de Gennes, *Solid State Commun.*, 6, (1968), 163.
- [21] G. W. Day et al., *IEEE proc.*, 56, (1968), 1113.
- [22] W. Helfrich, *Phys. Rev. Lett.*, 24(5), (1970), 201—3.
- [23] G. H. Heilmeyer et al., *Appl. Phys. Lett.* 13, (1968), 46, 132; *IEEE, trans. on electron devices* vol. ED-17(1), (1970); *IEEE proc.*, 56, (1968), 1162, 2146.
- [24] C. H. Jones et al., *Westinghouse Techn. Rept.* RADC-TR-65-274, 1965. "Investigation of large area display screen using liquid crystals".
- [25] H. Baessler et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 6(3/4), (1970), 329—38.
- [26] H. Baessler et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 6(3/4), (1970), 419—22.
- [27] P. Antoinette, *Nature*, 191, (1961), 708.
- [28] G. H. Heilmeyer et al., *Appl. Phys. Lett.*, 13(4), (1968), 132—3.
- [29] W. H. sr. Toliver et al., *Aerospace Med.*, 39, (1968), 428; 40, (1969), 35—9; 41, (1970), 18.
- [30] W. H. sr. Toliver et al., *Machine Design*, 41(3), (1969), 34.
- [31] R. A. Beruheim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967), 6784—5; *Nature*, 221(5186), (1969), 1139—40; *J. Chem. Phys.* 43(11), (1965), 404; 44(8), (1966), 2884—90.  
S. Meiboom et al., *Science.*, 162(3860), (1968), 1337—50.  
R. A. Bernheim et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 26(7), (1968), 291—6.  
C. T. Yim et al., *Can. J. Chem.*, 47(6), (1969), 1057—65.
- [32] E. M. Barrall et al., *J. Chromatogr.*, 6, (1968), 247—97.
- [33] E. M. Barrall et al., *Appl. Optics*, 3(8), (1964), 987.  
H. Liebig et al., *Chemiker Zeitung*, 95(17), (1971), 733—41.  
H. E. Stockman, *Electronics*, 41, (1968) June, 118—24, 42(24), (1969), 110—4; *Material*



- Evaluation*, **28**, (1970) April, 73—6.  
 C. F. Augustine et al., *IEEE proc.*, **57**(3), (1969), 354—5.  
 M. J. Inflekofer et al., *Appl. Phys. Lett.* **20**(4), (1971), 151—2.  
 H. Mailer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **18**(4), (1971), 105—7.  
 [34] W. E. Woodmansee, *Appl. Opt.* **7**(9), (1968), 1721—7; *Mater. Eval.*, **26**(8), (1968), 149—54; **24**(10), (1968), 564—72.  
 [35] 野村彰, 电子材料(日), **7** (12) (1968), 51—7.  
 [36] J. A. van Raalte et al., *IEEE*, **56**(12), (1968), 1162, 2146—9.  
 [37] News, *New Scientist*, **46**(696), (1970), 72.  
 [38] O. S. Selawry et al., *Mol. Cryst.*, **1**(4), (1966), 495—501.  
 [39] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(6), (1971), 231—3.  
 [40] E. J. Klein, ATAA 3rd. Aerodynamic testing Conf. April 1968. AIAA paper No. 68—376.  
 [41] E. J. Klein, *Astronautics and Aeronautics*, **6**(7), (1968), 70—3.

## 本刊第一卷第一期

## 更 正

| 页 数 | 行 数 | 误                     | 正                     |
|-----|-----|-----------------------|-----------------------|
| 13  | 12  | 所证实 <sup>[12]</sup> , | 所证实,                  |
| 17  | 倒3  | 通透性 <sup>[13]</sup> , | 通透性 <sup>[12]</sup> , |
| 17  | 倒2  | 指出 <sup>[14]</sup> ,  | 指出 <sup>[13]</sup> ,  |
| 18  | 6   | 活力 <sup>[15]</sup> ,  | 活力 <sup>[14]</sup> ,  |
| 18  | 6   | 数个酶 <sup>[16]</sup> 。 | 数个酶 <sup>[15]</sup> 。 |
| 18  | 14  | 结果 <sup>[17]</sup> 。  | 结果 <sup>[16]</sup> 。  |