

# S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶性质和应用

王 良 御  
(清华大学化学系)

S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶分子结构中含有不对称碳原子。分子以倾斜层状排列成周期性螺旋状。所以,它具有与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量,呈现铁电性质,表现出异乎寻常的快速电光响应(达微秒量级),是最优良的材料之一。本文叙述了它的结构和性质,以及它的螺旋结构对光波的选择散射所表现的热色效应。

液晶是介于固相和液相之间的中间相的物质。它具有流体的流动、形变、扩散、传递的特性,同时又具有晶体的各向异性,在长程范围内保持有序性。各种液晶相中,向列相(nematic)具有一维有序取向。胆甾相可以认为是由向列相液晶分子平面重叠排列而成,层内分子互相平行,但层与层之间相差一个角度成螺旋状。而

近晶相为二维层状结构<sup>[1,2]</sup>,分子分层排列,层内分子相互平行,其方向垂直于层平面或与层面倾斜。S<sub>A</sub>相分子与层面垂直。S<sub>C</sub>相分子与层面倾斜,倾角每层相同。S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相由手征性分子组成(含不对称碳原子),分子在同一层中互相平行,分子与层面成倾斜排列,但层与层之间倾斜方向逐渐变化,呈螺旋状变化(图1)。

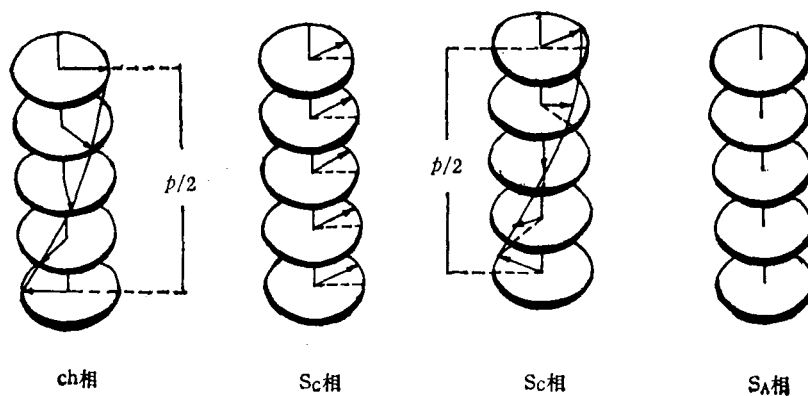
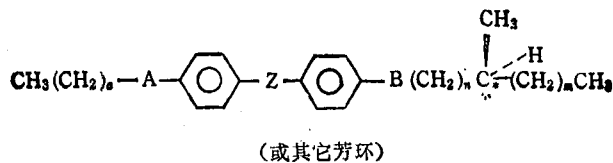


图1 胆甾相,近晶相A和C以及手征性液晶相分子排列图

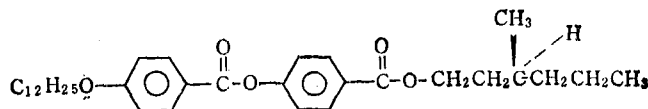
近年来,人们发现 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相具有与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量  $P_s$ ,呈现铁电性质,出现异乎寻常的快速电光响应特性。它适用于显示领域。而且由于它的螺旋结构对光波具有选择散射,呈现艳丽的热色效应,在工业、医学、

工艺技术上有着广泛的应用前景。

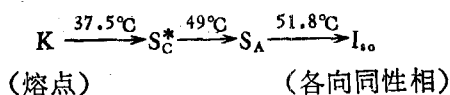
S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶的基本特征是:(1)分子结构具有手征性,含有不对称碳原子;(2)分子排列为倾斜的螺旋状。因此 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相分子通常总是按照下列的结构进行合成:



式中Z为中心桥键。如最常见的  $S_C^*$  相液晶



就是按照上述结构模型合成的。其相变特征为



## 一、自发极化

$S_C^*$  相液晶分子含不对称碳原子，其倾斜的螺旋排列会出现与分子垂直而与层平面平行的自发极化矢量(图2)，具有铁电性质，这种极化矢量的大小、方向，随液晶分子的结构、手征性中心位置、温度等因素而变化。

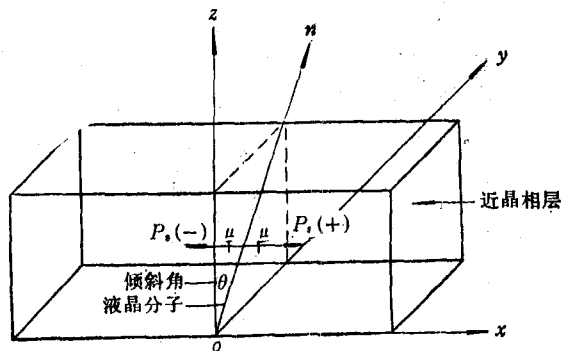


图2  $S_C^*$  相自发极化方向示意图

## 二、化学结构和性质

### 1. 空间构象<sup>[3]</sup>

含不对称碳原子的手征性液晶分子空间构象会强烈地影响自发极化的方向 [ $P_1(+)$  或  $P_1(-)$ ] 和螺旋结构的旋向(左旋L, LH)或右

旋(D, RH)。手征性中心空间构象(R或S)、手征性中心距芳环距离、手征性中心键极化方向(+I或-I)三者之间都是密切相关的。

### 2. 螺旋方向<sup>[4,5]</sup>

对于具有铁电性质的  $S_C^*$  相液晶，扭转的倾斜取向有两种情况，即右手或左手螺旋(图3)。

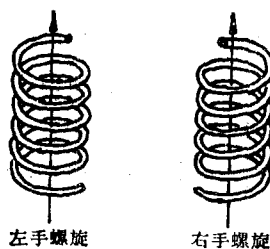
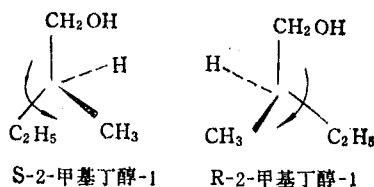


图3  $S_C^*$  相液晶螺旋方向

当平面偏振光穿过左旋结构  $S_C^*$  相液晶时，偏振面顺时针方向旋转，发生右旋；反之，发生左旋。

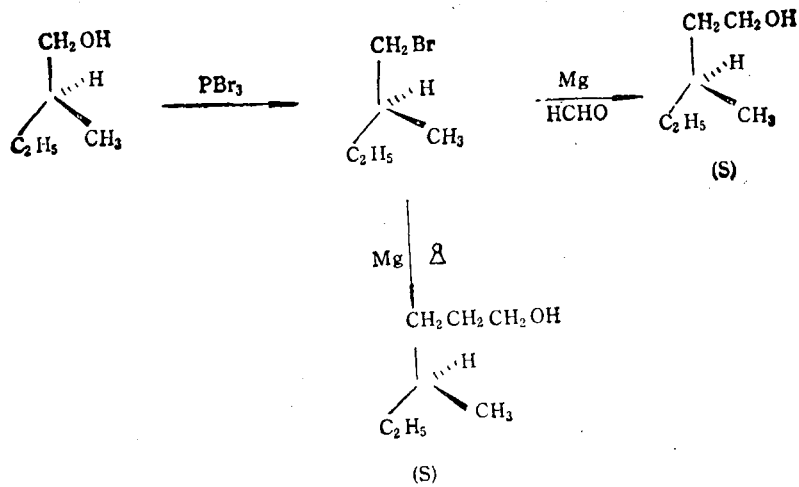
### 3. 手征性中心空间构象(R,S)

光活性戊醇有下列两种空间构象。



通过生物发酵方法分离出 R-2-甲基丁醇-

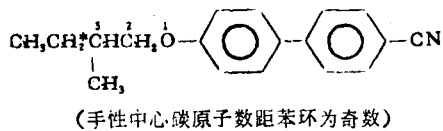
1。市售的商品均为 S 构型的光活性戊醇。其它液晶化合物合成可以以起始原料为基础通过各种反应历程得到，如



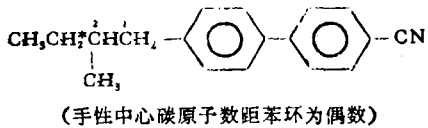
#### 4. 手性中心位置<sup>[6]</sup>

在联苯型铁电液晶分子中, 手征性中心距中心芳核位置是奇数还是偶数将会影响液晶螺旋方向和自发极化的方向。通常的手征性液晶都是从绝对构形为 *S* 型的 (*S*)-2-甲基丁醇-1 出发进行合成。合成得到的液晶从中心苯环数起, 若手征性中心碳原子数是奇数 (odd), 则应得到对偏振光左旋液晶化合物; 若是偶数 (even), 则生成对偏振光右旋的液晶化合物, 即符合 SOL 和 SED 规律, 例如

左旋液晶化合物:



右旋液晶化合物:



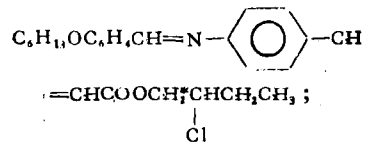
如果是从 *R* 构型的 (*R*)-2-甲基丁醇-1 出发合成液晶, 则符合 ROD 和 REL 规律。也就是说, 从 *R* 构型的醇合成液晶, 手性中心距苯环为奇数, 得到右旋 *D* 的液晶; 若为偶数, 则应得到左旋液晶 (*L*) 的化合物。上述 *S*, *R* 为构象; *O* 为奇数; *E* 为偶数; *L* 为右旋; *D* 为左旋。

#### 5. 偶极矩

在手征性中心有比较大的偶极矩时, 该液晶有比较大的自发极化。例如, 下述两种材料

分子差别不大, 倾斜性质相似, 分子大小也相近, 但是它们的自发极化却差别很大。由于取代基 ( $\text{Cl}$ ) 的电负性要比甲基 ( $\text{CH}_3$ ) 的大得多, 因而诱导效应 ( $+I$ ,  $-I$ ) 要大。自发极化方向是取决于手征性中心原子相对电负性, 例如

4-己氧基苯苄叉 4'-(3''-氯肉桂酸丁酯) 苯胺 (HOBACPC):



4-癸氧基苯苄叉 4-(3''-甲基肉桂酸丁酯) 苯胺 (DOBAMBC):

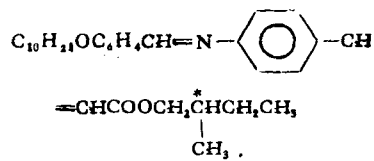


表 1 铁电液晶特性相互关系

绝对构形	位置	诱导效应	旋转方向	平面偏振光旋转方向	自发极化方向
<i>S</i>	<i>e</i>	$+I$	LH	<i>D</i>	$P_s(-)$
<i>S</i>	<i>O</i>	$+I$	RH	<i>L</i>	$P_s(+)$
<i>R</i>	<i>e</i>	$+I$	RH	<i>L</i>	$P_s(+)$
<i>R</i>	<i>O</i>	$+I$	LH	<i>D</i>	$P_s(-)$
<i>S</i>	<i>e</i>	$-I$	RH	<i>L</i>	$P_s(+)$
<i>S</i>	<i>O</i>	$-I$	LH	<i>D</i>	$P_s(-)$
<i>R</i>	<i>e</i>	$-I$	LH	<i>D</i>	$P_s(-)$
<i>R</i>	<i>O</i>	$-I$	RH	<i>L</i>	$P_s(+)$

总结上述结果,可以把铁电液晶自发极化方向、螺旋方向、手征性中心距芳核位置和手征性中心键极化方向间相互关系列于表1。

### 三、铁电液晶的电光效应

铁电液晶具有微秒级的响应速度,适用于字符、图象显示,特别是液晶电视。

#### 1. 分子排列

液晶显示器件中,液晶分子取向通常是通过有机涂层(如聚脲亚胺、聚乙烯醇)涂布后作定向摩擦得到<sup>[7,8]</sup>,或者是使用倾斜蒸发技术<sup>[9]</sup>,但这些方法都未能使铁电液晶得到所希望的良好排列。Patel<sup>[10]</sup>推荐一种方法:将液晶加热到各向同性相,然后逐渐冷却,得到分子取向平行于摩擦方向的排列。

#### 2. 铁电液晶电光响应特性

在电场作用下,铁电液晶分子极化转矩进行重新取向。这同一般向列液晶显示中的分子介电转矩进行重新取向不同,铁电液晶显示取决于电场所产生的极化(图4),其电光响应取决于极化值大小。

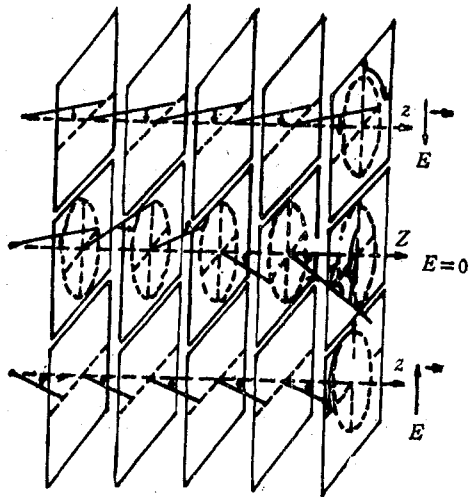


图4 铁电液晶在电场下极化取向

#### (1) 阈值电压

$$E_c = \frac{\pi^4 K}{4zP_s}$$

其中  $z$  为螺距,  $P_s$  为自发极化,  $K$  为弹性常数。

阈值电压与  $S_C^*$  相自发极化值的大小和螺距的大小有关,极化值大,阈值低,螺距愈小,阈值愈高。

#### (2) 响应时间

响应速度依赖于铁电液晶材料的粘度、自发极化和外电场大小,通常响应时间都在微秒量级(表2)。

$$\tau = \frac{\eta}{E \cdot P_s}$$

其中  $\eta$  为粘度,  $E$  为驱动电压,  $P_s$  为自发极化。

表2 铁电液晶响应速度

电场 (V/ $\mu$ m)	响应速度(20 $^{\circ}$ C)	响应速度(30 $^{\circ}$ C)
20	60( $\mu$ s)	25( $\mu$ s)
15	74( $\mu$ s)	31( $\mu$ s)
10	112( $\mu$ s)	49( $\mu$ s)
5	252( $\mu$ s)	97( $\mu$ s)

#### (3) 温度对自发极化的影响

$S_A \rightarrow S_C^*$  相变序列的液晶,当温度升高时,  $P_s$  值降低,满足关系式

$$P_s(T) = P_s^0(T_c - T)^\alpha$$

其中  $P_s(T)$  为  $T_c$  以下的自发极化,  $P_s^0$  为材料的  $P_s$  特征值,  $T$  为液晶温度,  $\alpha$  为常数,  $T_c$  为  $S_A \rightarrow S_C^*$  相变温度。

假若是  $S_C^*$  相  $\rightarrow$  胆甾相序列的  $S_C^*$  相液晶,那么自发极化随温度上升增加很快。

### 四、显示器件结构<sup>[11]</sup>

铁电液晶用于显示器件的结构如图5所示,液晶分子采用倾斜排列。为了得到高对比度,显示器件可采用下列各种组合方式:

1. 使用短螺距  $S_C^*$  相液晶,不用偏振片,这时要求盒厚比  $S_C^*$  相材料的螺距大很多。

2. 使用两个偏振片,一个  $1/4$  波片,分子预倾角  $45^{\circ}$ 。

3. 使用两个偏振片,预倾角  $22.5^{\circ}$ 。

由于铁电液晶响应速度很快,适用于大容量快速图象显示。目前使用铁电液晶材料制作的彩色液晶电视机具有良好的图象,如表3所

尔。

表3 铁电液晶电视机

面积	256 × 162 mm <sup>2</sup>
象素	640 × 400
对比度	1:5
工作温度	+3 ~ +50℃
响应时间	150 μs
电压	5V(3.3kHz)
功率	300 mW
总功率	6W

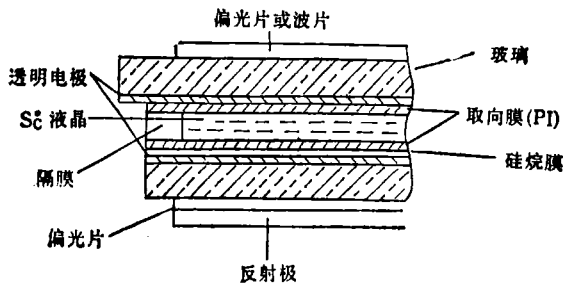


图5 铁电液晶显示器件结构

### 五、S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶的热色效应及应用<sup>[12]</sup>

S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶的螺旋结构能随温度改变。不同的螺距可供选择反射不同波长的光波，使之具有鲜艳的彩色，有极为广泛的用途。

#### 1. S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶具有比胆甾醇液晶优良的热色效应

(1) 胆甾醇类液晶的化学和光化学稳定性很差，而 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶相当稳定。

(2) 胆甾醇类液晶由于甾醇来源不同，难于提纯，因此每批产品的性质差别较大。S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶化学纯度很高 (>99.9%)，物理化学性质也比较稳定。

(3) 胆甾醇类液晶在微胶囊化保护后性质仍然会有变化，而 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶微胶囊保护后其色彩/温度性质基本上不变，因此使用寿命长。

(4) 胆甾醇类液晶混合物容易晶析，难于得到低于 0℃ 以下的热敏混合物，亦难于得到高于 65℃ 以上的热敏混合物；而 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶不

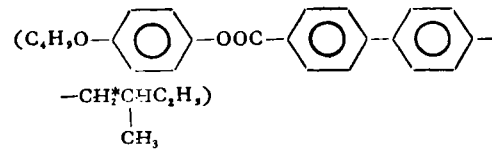
物理

难调制出高于 150℃、低于 -30℃ 时不结晶的热敏混合物。

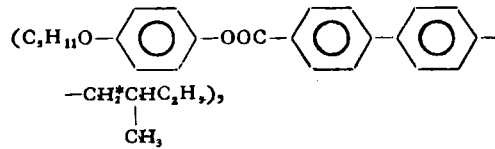
#### 2. S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相液晶相变特征及性质

在手征性液晶的相变序列中出现 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相和胆甾相结构的液晶，它具有奇异的热色效应，例如手征性联苯酯液晶的混合物：

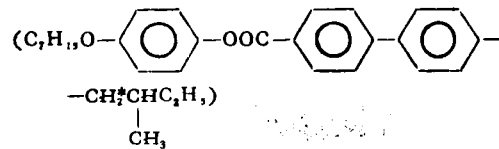
40%的4-正丁氧基苯-4-(2'-甲基丁基)联苯甲酸酯



加 31%的4-正戊氧基苯-4-(2'-甲基丁基)联苯甲酸酯



再加 29%的4-正庚氧基苯-4-(2'-甲基丁基)联苯甲酸酯



混合。其彩色和温度关系见表4。

在 S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相，随着温度升高，反射波长从短波

表4 液晶彩色随温度变化

选择性反射	温度(°C)
蓝色	50.0
青色	57.0
绿色	59.0
黄色	66.5
桔黄色	67.2
红色	68.2
转变为胆甾相	72
红色	72.5
黄色	72.8
绿色	74.0
青色	83.0
蓝色	84.5
蓝/紫色	92.0
转变为各向同性	163.3

(下转第452页)