

液晶奇异的光学性质讲座

第一讲 光学各向异性的液体

王新久

(清华大学物理系)

一、液晶的混浊外观——强烈的光散射

在一百年前,奥地利植物学家莱尼茨尔首先发现了液晶,他在一封通信中写道:“这种物质(胆甾醇苯酸酯)具有两个熔点,在 145.5°C 时,它熔化成为一种雾状的液体;在 178.5°C 时则突然全部变成清亮的.冷却时先出现紫蓝色,但很快自行消失,物质又呈浑浊状液体,进一步冷却,紫蓝色再度出现,不久即固化成为白色的结晶块.”现在的知识告诉我们,胆甾醇苯酸在 145.5°C 和 178.5°C 之间呈液晶态,第一次出现紫蓝色对应于蓝相,第二次则是胆甾相.现在已经发现有数千种物质呈液晶态,已知的液晶相不下数十种,蓝相和胆甾相只是其中的两种.

上面一段话在谈到液晶发现这一重要历史事件的同时,也涉及了液晶的一个重要性质——外观呈浑浊状,即具有强烈的光散射特性.当初就是因为有这一奇异性质,人们才将它与普通的各向同性液体区分开来.这封信引起德国著名物理学家莱曼的强烈兴趣,经过系统的研究后,将这一物质正式命名为液晶.从而在人们传统的认识上,在气、液、固三态中,加进了一个液晶态.由于其结构介于液体和固体之间,所以又被称为中间相.

迄今已发现具有液晶态的材料在几千种以上,它们呈现的结构也五花八门,有数十种不同的液晶相,而且随着新材料的出现,液晶家族在扩大,液晶相的类型也在增加.可以形成液晶的化合物分子一般呈长棒状,但也可以是盘状、碗状,或者是高分子聚合物.它们的结构的位

置有序性比晶体低,除向列相以外,一般都比液体的位置有序性高^[1].但是,它们有共同的特点:具有取向有序性.液晶分子的长轴方向(棒状化合物)或法线方向(盘状和碗状化合物以及相应的聚合物)倾向于彼此平行排列,这个从优方向称为指向矢,一般用单位矢量 n 表示.所有分子沿指向矢排列的规则程度称为有序参数,记为 S .如果用 θ 表示单个分子与指向矢的夹角,则 S 表示为

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

该式只对单轴液晶成立,一般情况下 S 是张量. $S = 1$ 表示分子彼此完全平行, $S = 0$ 对应于分子互相无规排列,即为各向同性相.

图1中列出了几种主要的液晶相的结构.向列相只有取向有序,而完全没有位置有序,是迄今应用最广泛的一类液晶.胆甾相分子躺在层内,层与层之间逐渐扭曲形成螺旋结构,在层内分子排列与向列相类似.近晶相是结构非常广泛的一类液晶,它们皆形成层状结构,在层内分子竖直或斜立,根据层内分子的位置有序性和层间关联的不同,又细分为近晶A, B, C, ...相.图1中只画出了近晶A相和C相.近晶A相和手征性的近晶C相(表示为 C^* 相,手征性指该分子的左和右不具有镜象对称性)也在显示工业中得到广泛应用.近晶D相是一个例外,它并不形成层状结构,当初只是因为有一些材料的相序中它出现在近晶A相和C相之间而被归为近晶相的^[2].

盛在容器中的液晶,外观上的突出特征是它呈浑浊的乳白色.与其形成对照的是,普通

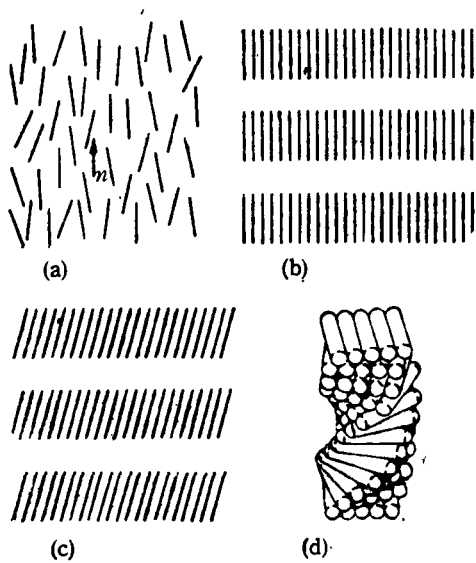


图1 几种主要液晶相的结构示意图
(a) 向列相; (b) 近晶A相; (c) 近晶C相;
(d) 胆甾相(细棒代表棒状液晶分子)

液体(不包括悬浮物、乳液、胶体等)例如水却是相当清亮透明的,加热到各向同性相的液晶物质也是如此。其原因在于光散射显著不同。

物质的光散射一般是由于折射率(或介电常数)的涨落引起的。对于普通的各向同性液体,光散射是由于局域的压缩和膨胀引起密度涨落,从而引起折射率变化所致。

液体的介电常数可以表示为

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 + \varepsilon' \cdot \varphi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

这里 $\varphi(\mathbf{r})$ 是体膨胀率。光散射截面 σ_1 表示为

$$\sigma_1 \propto \varepsilon'^2 \langle |\varphi(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (3)$$

$\varphi(\mathbf{k})$ 是 $\varphi(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换, $\langle \rangle$ 代表平均值。计算给出

$$\langle |\varphi(\mathbf{k})|^2 \rangle = \frac{Qk_B T}{B}, \quad (4)$$

式中 Q 是样品体积, B^{-1} 是等温压缩系数。

液晶是各向异性介质,取向不同,折射率或介电常数也显著不同。向列相光学上是单轴的,有强烈的双折射,一般情况下其折射率各向异性, $\Delta n = n_e - n_o \sim 0.1$, 这里 n_o 和 n_e 分别代表寻常光和非寻常光折射率。由于取向涨落,折射率出现强烈的局域涨落,这一项远比密

度涨落项大,更何况液晶中还存在大量类似多晶一样的畴区。液晶分子光轴的旋转会改变折射率,该旋转基本上是均匀的,而且旋转的弹性系数 K 很小,所以取向改变的能量很小,从而常温下的取向涨落很大,光散射很强。

液晶的介电常数是二阶张量,表示为

$$\varepsilon = \varepsilon_{\perp} \bar{I} + \varepsilon_{\parallel} \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

这里 $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, ε_{\parallel} 和 ε_{\perp} 分别表示液晶与指向矢平行和垂直方向的介电常数。有取向涨落时,

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}_0 + \delta \hat{n}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

液晶的光散射截面 σ_N 可以表示为与(3)式类似的形式

$$\sigma_N \propto \varepsilon_{\parallel}^2 \langle |\delta \hat{n}(\mathbf{k})|^2 \rangle, \quad (7)$$

$\delta \hat{n}(\mathbf{k})$ 是 $\delta \hat{n}(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换。进一步的计算可以得出

$$\langle |\delta \hat{n}(\mathbf{k})|^2 \rangle = \frac{Qk_B T}{Kq^2}, \quad (8)$$

式中 q 是入射光和散射光波矢之差。

比较(3)式和(7)式,可以得出

$$\frac{\sigma_N}{\sigma_1} = \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon'} \right)^2 \cdot \frac{B}{Kq^2}. \quad (9)$$

粗略估计给出 $\varepsilon' \sim 1, \varepsilon_{\parallel} \sim 1, K \sim Ba^2$ (a 是分子线度,约 10 \AA). $2\pi/q$ 为光波长量级,数于 \AA . 所以,

$$\sigma_N/\sigma_1 \sim 1/(qa)^2 \sim 10^6, \quad (10)$$

相差竟达百万倍。

外加一个较强磁场,会抑制取向的扰动,从而降低光散射。不同的液晶相的光散射也有所差别,近晶A相的光散射就低于向列相。

液晶具有一种特殊散射——动态散射。

将普通的液体装在有电极的盒内,如果电极处有电荷注入,则会引起菲利西不稳定性。当采用低频电压驱动时,就可以排除电极影响,抑制该不稳定性。

液晶则不然,即使采用低频电压驱动,也会产生电流体不稳定性。将介电各向异性 ε_{\parallel} 为负的向列相液晶夹在间隔数十微米的两块内表面镀有透明导电电极的玻璃片之间,玻璃内表面经过适当处理,例如定向磨擦或斜蒸镀 SiO_2 , 使

表面处液晶分子沿玻璃表面定向排列。如果液晶的电阻率不非常高,当加上一定电压后,原来透明的液晶会出现一排排均匀的黑条纹,这就是液晶不稳定的一种形式,被称为威廉斯畴。如果上下液晶分子原来彼此平行,则条纹与分子取向垂直;如果上下表面分子相交 90° ,则条纹与其相交 45° 。实际上,盒内流动的液晶分子的排列呈现某种周期性,它们相当于一系列圆柱状透镜。这些平行条纹彼此间隔数十微米,可以用作光栅,当激光入射时,会产生规则的衍射斑,它们还具有偏振性。改变外加电压,还可能改变光栅周期。

进一步提高电压(20V上下),盒内液晶不稳定性加强,出现湍流,从而产生强烈的光散射,透明的液晶盒变混浊了,这一现象称为动态散射。

上述现象的解释比较复杂^[3],实质上是由于该液晶性质相反的介电性和导电性竞争的结果。它的介电各向异性 ϵ_e 为负,在电场作用下要垂直于电场排列;它的导电各向异性 σ_e 为正,则要沿着电场排列。在少量杂质的参与下,就出现了复杂的不稳定现象。

动态散射的发现(海尔迈耶,于1967年发现)在液晶发展史上有着重要的意义。液晶虽然发现于1888年,但是由于没有在工业领域安营扎寨而沉寂了大半个世纪。动态散射的发现促进了第一块液晶手表的诞生。随着大批研究人员的介入和大量资金的投入,液晶显示事业迅速兴旺发达起来了。不过后来,当初的“开国功臣”——动态散射却被一些后起之秀淘汰下来了,只是在一些特殊领域保留着一隅之地。

二、电控双折射

当我们通过方解石、石英一类晶体观察物体时,通常会看到两个象,这个现象就是所谓双折射效应。

如果将液晶充入两块保持一定间距的平行玻璃片内,使液晶分子与玻璃表面垂直,我们同样可以观察到双折射现象。一般向列相液晶的

双折射($n_e - n_o$)在0.1以上,它随材料和温度的不同而异。方解石的($n_e - n_o$) = -0.172,石英为0.008。将它们放在偏光显微镜下观察,会看到单轴晶体所具有的典型锥光图——一组同心圆和十字消色线。如果盒内液晶分子彼此平行并且与基片平行,则会看到典型的两组双曲线。

有很多液晶相是双轴的,例如近晶C相、I相、F相、E相,……,它们在偏光显微镜下的锥光图与云母类似^[1],云母是双轴晶体。

还有几类液晶相光学上各向同性,没有双折射现象,这就是近晶D相(现在称为D相)和蓝相。

固体必须是单晶方可观察到上述现象,然而单晶生长工艺并不是那么轻而易举的,而且要定向切割,此外还不能太薄以保持一定的机械强度。对于液晶却是另外一回事了,单畴的向列相的获得要容易得多,经济得多。采用不同的表面处理方法,可以获得几乎任意的光轴取向。所以,很多晶体光学的实验都可以用液晶取代。

更为有趣的是,如果在液晶盒内的透明电极上加一定的电压(10V以内),可以轻而易举地将平行光轴改为垂直光轴,它的锥光图就从双曲线变成同心圆了。如果采用 $\epsilon_e < 0$ 的液晶,则可以轻易地将垂直光轴改为平行光轴。这一现象说明,液晶盒的光轴可以用外电场改变,从而使液晶具有远比晶体灵活多变的电光性质。这一效应称为电控双折射。

下面介绍一下液晶的F转变^[4](参看图2)。

如图2(a)所示,当不加磁场或磁场较小时,液晶仍然保持平行排列状态;当磁场增大超过某一阈值后,它将发生畸变,它是由展曲和弯曲形变组成的。磁场大小不同,畸变程度也不同。这是边界对分子的锚迫作用产生的弹性恢复力和磁场力平衡的结果。将形变角记为 θ ,显然 θ 是位置 z 和磁场 H 的函数,即 $\theta(z, H)$,而非寻常光折射率 n_e 又是 θ 的函数,因此光

1) A. Ekachai, Dissertation of Ph. D., Kent State Univ., (1980).

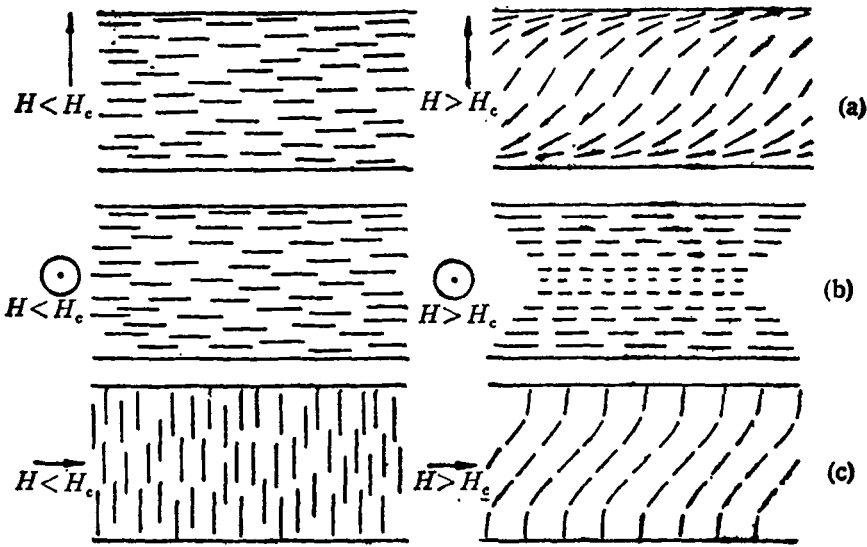


图2 三类F转变

(a) 展曲-弯曲型; (b) 扭曲型; (c) 弯曲-展曲型

线通过液晶盒后的位相差也将是外磁场 H 的函数,在液晶盒前后适当放置偏振片,显然出射光的强度或颜色将受到外磁场的调制。该磁场的阈值为

$$H_{c,i} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\chi_a}}, \quad (11)$$

$i = 1, 2, 3$ 分别对应于图2所示的三类F转变。 $K_{ii} (i = 1, 2, 3)$ 分别表示液晶的展曲、扭曲和弯曲弹性系数; χ_a 是磁化率各向异性,为正值, d 是液晶盒厚。 H_c 一般为几千高斯,这是因为液晶的 χ_a 很小,约为 $10^{-7}(\text{cgs.esu})$ 。只须作一简单换算 $E = \sqrt{4\pi\chi_a/\epsilon_a} \cdot H$, 上述式子即可化为电场情况。由于 ϵ_a 一般较大,外电场可以小得多,相当于几伏电压即可,因而得

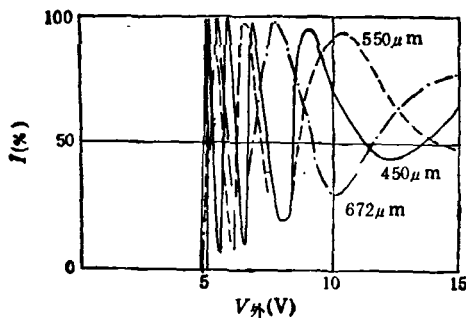


图3 DAP型液晶盒对三色光的透射特性

物理

到广泛应用。实际中经常使用的电控双折射效应有图2中的(a)和(c),它们分别称为平面型(Planar)、垂直排列相畸变型(DAP)。经常采用的另一种电控双折射效应称为混合排列型(HAN),其液晶分子在上、下两片基板上分别垂直和平行,它的优点是色分离高。

图3给出了DAP型液晶盒三色光的透射特性。

三、扭曲向列相的旋光性

液晶光学性质很复杂,有的液晶相只有双折射而无旋光性(向列相、近晶A相等),有的只有旋光性而无双折射(蓝相),有的既有双折射又有旋光性(胆甾相),有的既无双折射又无旋光性(D相)。然而当它们充入液晶盒后,情况就又不一样了,这里介绍的扭曲向列相(TN)液晶盒就具有旋光性,而且无色散。

将 $\epsilon_a > 0$ 的向列相液晶充入盒厚为 $10\mu\text{m}$ 以内的、上下表面皆作了平行处理的盒内,并且使上、下表面处的液晶分子互相垂直。在平衡时,盒内的液晶分子自上而下逐渐扭曲。然后在上、下玻璃外表面贴上线偏振片,使偏振方向沿着相邻液晶分子的取向。这就构成了TN液

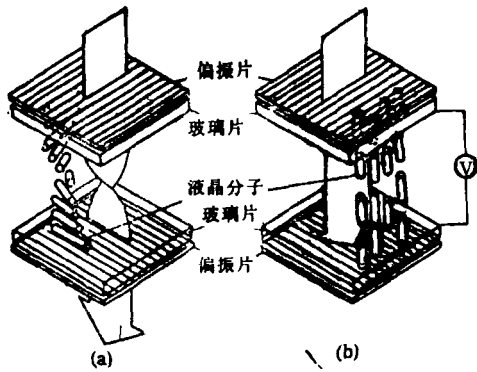


图4 TN型液晶器件
(a) 无电场,亮态; (b) 有电场,暗态

晶盒,如图4所示。

当入射光为一束白光时,光经起偏器后成为线偏振光,该偏振光的偏振面随着光在液晶中传播而顺从液晶分子的扭曲而旋转,当到达液晶盒底部时,偏振面正好沿着检偏器的偏振方向,从而无阻挡地出射,即所有波长的光皆旋转 90° ,外视场呈亮态。当加上一定电压(约几伏)后,液晶分子除边界处的少部分外都竖直起来,入射的偏振光没有改变,当到达底部时被检偏器阻挡,外视场呈暗态。这种TN型液晶显示由于驱动电压低,功耗小,对比度高而得到广泛应用,液晶手表、计算器和仪表显示多采用这种方式。

四、液晶的彩色效应

可以实现彩色显示的液晶效应很多,前面介绍的电控双折射效应(ECB)皆可以实现彩色显示。在TN型液晶盒的玻璃片内、外制备彩色滤光膜,也能显示彩色。但是,下面将要介绍的是另一种液晶的彩色效应——宾主效应。

有一类材料,只吸收入射光束中两个正交的线偏振分量中的一个,而具有二向色性。二向色性染料对吸收的光分量还与波长有关。

如果将二色性染料少量地掺入液晶中,并均匀混合起来,由于二色性染料往往呈长条状,处在液晶分子中它们将顺着液晶指向矢方向排列。液晶分子因受外场的作用而改变取向,将会使网络中的染料也改变方向,从而使透射光

的光谱发生变化,从而实现彩色显示。因为染料少,而且以液晶方向为准,故为“宾”,液晶则为“主”,得名“宾主”效应。

由于染料有正性和负性之分,它们分别对光矢量平行和垂直染料分子长轴的光线吸收强。而且液晶也有正性($\epsilon_e > 0$)和负性($\epsilon_e < 0$)之分,液晶更有多种电光效应,所以宾主效应的方式很多,可以显示各种绚丽多彩、鲜艳夺目的图案。

宾主效应的彩色质量取决于二色性染料的有序参数及二色性比,它们越大,则越容易与液晶分子同步排列,对不同偏振光和彩色分量的吸收差异越大。

图5为向列相液晶的一种宾主效应——海尔迈耶方式的示意图。胆甾相也能构成多种宾主效应。

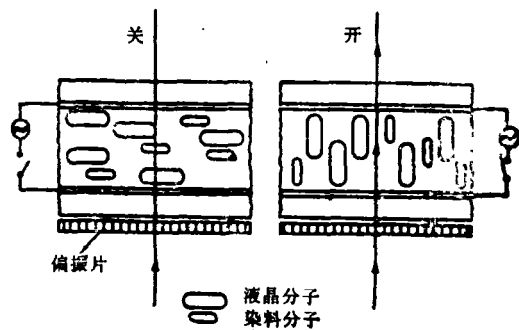


图5 向列相液晶的宾主效应

五、液晶的磁光和电光效应

由于液晶的强烈的非线性,它具有很多高阶的磁光效应和电光效应,如磁光效应中的磁致双折射(Cotton-Mouton效应)和磁致旋光(法拉第效应)。前者表示双折射性随着磁场强度而改变,后者表示在磁场作用下物质具有了旋光性。例如,液晶PAA在清亮点之上的磁致双折射远大于普通液体,而且随温度的变化很剧烈,愈靠近清亮点愈大。液晶MBBA在几千高斯的磁场作用下,可产生近 0.1° 的旋光性。

液晶的克尔效应非常强,一般电光晶体的半波电压 V_λ 很高,例如KDP晶体对波长

(下转第636页)