

液晶奇异的光学性质讲座

第二讲 胆甾相液晶的特殊光学性质

王新久

(清华大学物理系)

这一讲主要介绍胆甾相液晶的一些特殊光学性质。上一讲中的图 1(b) 已经描述了胆甾相液晶的螺旋结构,螺旋的周期称为螺距 p 。这类材料主要来自胆甾醇的衍生物,故因此而得名。在向列相中如果掺入一定的手征性(手征性是指分子左和右不具有镜象对称性)化合物也能获得胆甾相,所以有时也称它为手征性向列相。它具有不同于一般液晶的光学性质,如选择反射、圆二色性、强烈的旋光色散以及电光和磁光效应等。

一、胆甾相液晶的选择反射

将不及头发丝 1/5 直径厚的胆甾相液晶充入玻璃盒内,在白光照射时会看到液晶盒呈现非常鲜艳的彩色。从不同角度观察,它的彩色也不同;温度改变,彩色也随之改变。这就是胆甾相液晶的重要性质之一——对可见光的选择反射。

选择反射显然不同于厚度为光波长量级的薄膜的干涉,而类似于晶体的布拉格反射。如果 a 是晶格间隔(一般为数个 \AA),则当一束 X 射线入射时,将出现著名的布拉格反射,其一级谱的公式为

$$\lambda = 2a \sin \varphi, \quad (1)$$

φ 是 X 射线的掠射角, λ 是 X 射线的波长。胆甾相的本征螺距一般为数千个 \AA ,与可见光的波长相当,所以会出现可见光的布拉格反射(即出现彩色),反射峰的波长位置为

$$\lambda = p \bar{n} \sin \varphi, \quad (2)$$

这里 $\bar{n} = (n_e + n_o)/2$ 。而峰的宽度为

$$\Delta \lambda = |\Delta n| \cdot p \cdot \sin \varphi, \quad (3)$$

$\Delta n = n_e - n_o$ 。峰的位置和宽度可以用分光光度计准确测量出来。对于螺距大的胆甾相,峰会出现在红外波段,分子振动、转动等的跃迁光谱会使测量变得复杂起来,这时可以利用液晶中的向错(向错是液晶分子取向的缺陷),采用劈状盒来测量。

对于一个在空间具有随意螺旋轴取向的胆甾相液晶畴(图 1),情况要复杂一些。如果入射角和出射角分别为 i 和 r ,则反射光的波长为

$$\lambda = \bar{n} p \cos \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin i}{\bar{n}} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{\sin r}{\bar{n}} \right) \right]. \quad (4)$$

如果在液晶盒背面镀一层铝或者铬,则反射波长为

$$\lambda = \bar{n} p \sin \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin i}{\bar{n}} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{\sin r}{\bar{n}} \right) \right]. \quad (5)$$

如果 $i = -r$,则

$$\lambda = p \sin i. \quad (6)$$

它与 \bar{n} 无关,显然应用该式测量胆甾相的螺距有其方便之处。

二、胆甾相的圆二色性

上一讲曾提到二向色性,指的是材料吸收两个正交的线偏振光分量中的一个。如果材料选择吸收或反射光束的两个旋向相反的圆偏振

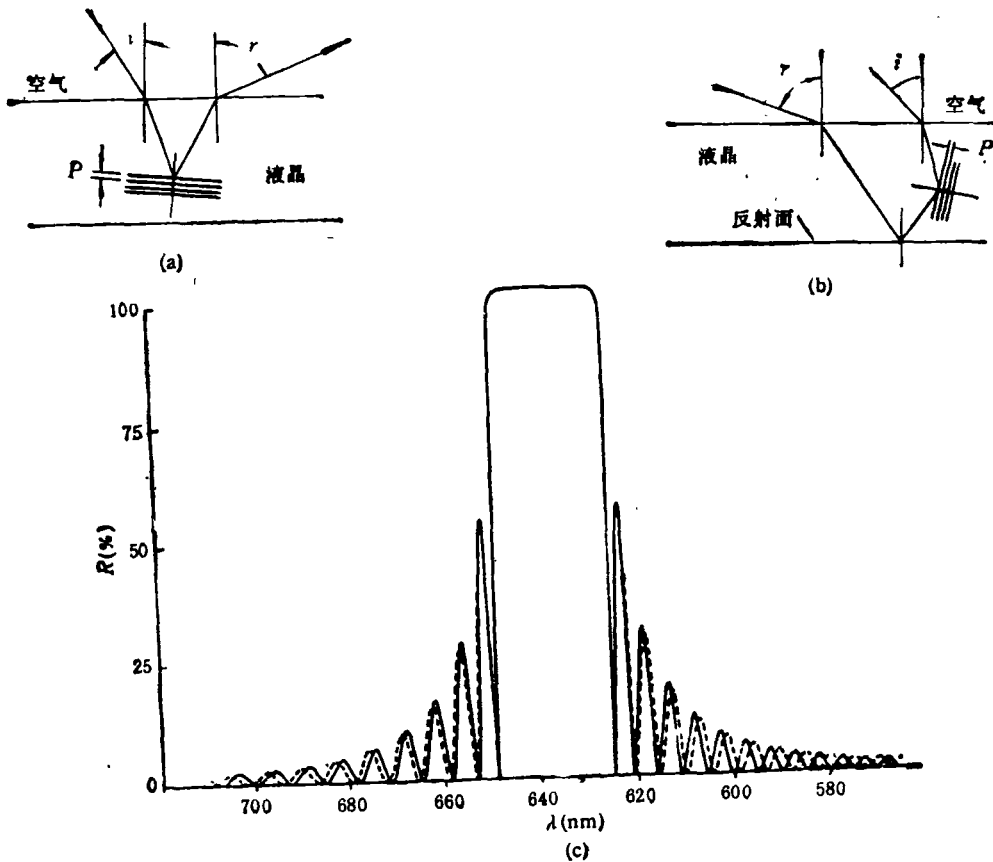


图1 胆甾相选择反射示意图
(a) 平面结构; (b) 焦锥结构; (c) 垂直入射时平面结构的选择反射

光分量中的一个, 则称为圆二色性。

如果是圆偏振光入射到胆甾相液晶盒上, 则更加有趣。这里假定入射光的波长位于选择反射带内。如果胆甾相是右手螺旋, 当左旋圆偏振光入射时, 几乎没有反射光, 光线皆穿堂而过; 当右旋圆偏振光入射时, 则几乎没有透射光, 光线皆“选择”反射而回。可见, 选择反射不仅只对波长而言, 还与旋向有关。这就是胆甾相的圆二色性, 这个性质是非常罕见的。如果线偏振光入射, 则一半透射过去, 一半反射回来, 这是因为线偏振光可以分解为强度相等的两个圆偏振光。

如果说选择反射来源于胆甾相结构的周期性, 则圆二色性要归因于其螺旋结构。下面作一理论解释^[1]。

光反射的情况可以用散射振幅 α 来描述,

$$\alpha = f \cdot \epsilon(q) \cdot i, \quad (7)$$

这里 f 和 i 分别代表反射光(波矢量为 k_r)和入射光(波矢量为 k_i)的偏振方向, 散射矢量 $q = k_i - k_r$, $\epsilon(q)$ 是介电张量 $\epsilon(r)$ 的傅里叶变换。因为是垂直入射, k_i, k_r 和 q 都平行于 z 轴。 $\epsilon(r)$ 由第一讲的(5)式表示。下面的计算皆忽略常数项。

指向矢 \hat{n} 可以表示为 ($q_0 = 2\pi/p$)

$$\hat{n} = (\cos(q_0 z), \sin(q_0 z), 0). \quad (8)$$

于是 $\epsilon(q)$ 的 (xx) 分量为

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx}(q) &= \epsilon_s \int dr \cos^2(q_0 z) e^{iqz} \\ &= \epsilon_s \int dr \frac{1}{4} (e^{i2q_0 z} + e^{-i2q_0 z}) \\ &\quad \cdot e^{iqz}. \end{aligned} \quad (9)$$

有意义的非零解为 $q = 2q_0$, 即

$$k_0 = -k_1 = q_0. \quad (10)$$

这实际就是选择反射的(2)式的 $\varphi = \pi/2$ 的情况。于是

$$\epsilon_{xx}(2q_0) = \frac{1}{4} \epsilon_s V, \quad (11)$$

V 是样品体积。类似处理, $\epsilon(2q_0)$ 在 XY 平面上的矩阵表示式如下:

$$\begin{aligned} \epsilon(2q_0) &= \frac{1}{4} \epsilon_s \cdot V \begin{pmatrix} 1 & j \\ -j & 1 \end{pmatrix} \\ &= A \begin{pmatrix} 1 & j \\ -j & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (12)$$

于是反射光的偏振 f 与入射光的偏振 i 的关系为

$$\begin{pmatrix} f_x \\ f_y \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} 1 & j \\ -j & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_x \\ i_y \end{pmatrix}, \quad (13)$$

即

$$\begin{aligned} f_x &= i_x + j i_y, \\ f_y &= j i_x - i_y. \end{aligned}$$

这样我们立即可以得到几个重要的结论:

- (1) $f_y = j i_x$, 即反射光是圆偏振光。
- (2) 当 $i_y = j i_x$ 时, 即入射光为右旋圆偏振光时, 没有反射; 相反, $i_y = -j i_x$, 即入射光为左旋圆偏振光时, 反射最强。
- (3) 垂直入射时没有高级反射。

三、胆甾相液晶的旋光色散

很多物质具有旋光性, 而且因波长而异, 例如石英、葡萄糖、果糖、松节油等。由于旋光的方向不同而又分为左旋物质和右旋物质。

胆甾相液晶的旋光性远比上述物质高得多, 而且具有色散性。可采用矩阵光学方法^[2]对其旋光率作定量讨论, 结果可以表示为

$$R = -\frac{\pi(\Delta n)^2 p}{4 \lambda^2}, \quad (14)$$

其中 $\Delta n = n_o - n_e$, p 是螺距, 负号表示旋光的符号, 与胆甾相的螺旋符号相反。当 $\lambda = 5893 \text{ \AA}$, $p = 4000 \text{ \AA}$, $\Delta n = 0.2$ 时, 旋光率 R 为 $-2000^\circ/\text{mm}$; 在同样的入射光情况下, 石英的

旋光率仅为 $21.7^\circ/\text{mm}$, 两者相差 100 倍。即使液晶盒仅有 $10 \mu\text{m}$ 厚, 都可以看到可观的旋光性 ($\sim 20^\circ$), 显然这样的液晶盒可以用作旋光器件。

胆甾相液晶的典型旋光色散特征见图 2, 图 2 中还表示了圆二色性与波长的关系 (如虚线所示。)

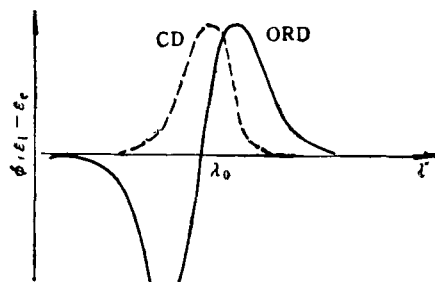


图 2 胆甾相液晶的旋光色散 (ORD) 和圆二色性 (CD)

四、胆甾相的螺距与温度、电磁场等的关系

胆甾相的螺距 p 是一个非常重要的参数, 几乎对所有的物理性质皆有影响, 例如选择反射、旋光色散、圆二色性等。然而 p 又极易随外界条件的改变而变化, 例如温度、电场、磁场、化学气氛、压力、声波和各种辐射场 (红外、微波) 等。

图 3 是一种胆甾相液晶的最大反射波长与温度的关系的典型曲线。这一特征使液晶在热色显示中起着重要作用, 例如用来检查人体皮肤的温度以诊断各种癌症, 检查集成电路中的疵点、热点等, 还可以制成温度计和各种醒目的温度警戒显示器。图 4 就是一些显示实例, 原图是非常鲜艳的彩色图案^[3]。

图 5 为电场作用下, 胆甾相螺距 p 随电场强度 E 的变化, p_0 是本征螺距。当电场达到 E_c 时, 螺旋结构解体了, 即螺距无穷大。在磁场作用下, 情况类似。

为了获得不同的螺距, 可以通过将不同的胆甾相材料按不同比例混合, 或者将胆甾相与

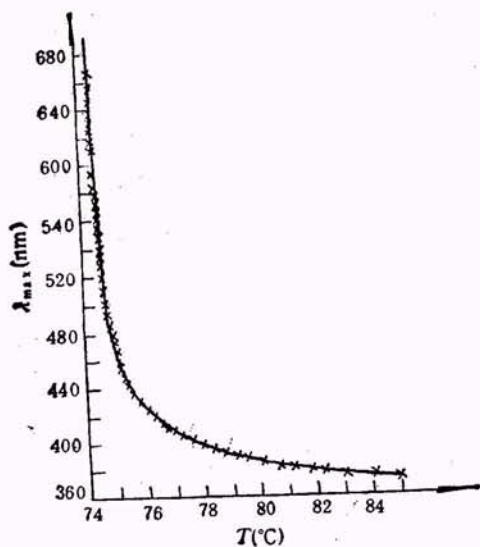


图3 胆甾醇壬酸酯的最大反射波长 λ_{max} 与温度 T 的关系



图4 胆甾相热色显示的图案

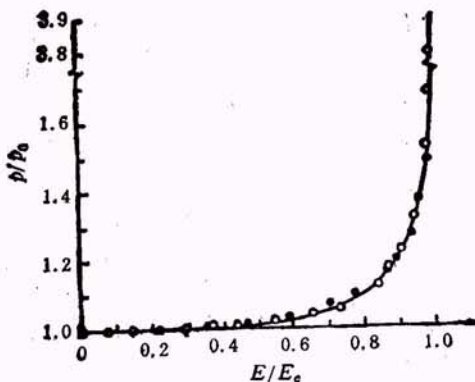


图5 胆甾相 PAA/CA 的螺距 p 随外加电场 E/E_0 的变化 (p_0 是本征螺距, E_0 是阈值电场)

向列相材料混合。化学杂质对螺距也有强烈影响,这些都可以实际中获得应用。

五、胆甾相液晶的电光效应

胆甾相的电光效应颇多,下面分别介绍相变效应、方格栅效应、存贮效应和彩色效应。

1. 相变效应

此效应的全称为胆甾相-向列相转变效应(参见图5)。当电场小时, p 只是逐渐增大;但是当电场增大到某一阈值 E_0 时,螺旋就解体了。该阈值为

$$E_0 = \frac{2\pi^2}{p_0} \cdot \sqrt{\frac{\pi k_{22}}{\epsilon_a}} \quad (15)$$

该过程变化较快,从而在一些场合下得到应用,该阈值电场较高。

2. 方格栅效应

有时当没有达到上述阈值之前,会出现另一种形式的畸变,即胆甾相的层面出现周期起伏,而且是在两个相互垂直的方向上叠加出现,从而可以观察到方格栅图案,如图6所示,彩色图案非常漂亮。这种效应一般是在螺距比较大(\sim 数个 μm) 时出现。

该效应也存在阈值,它表示为

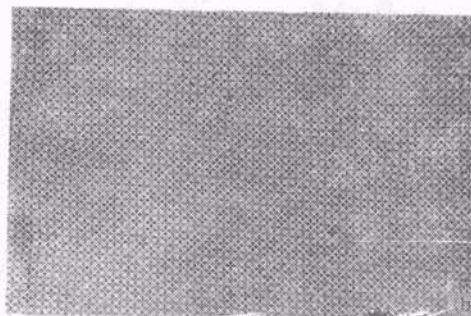
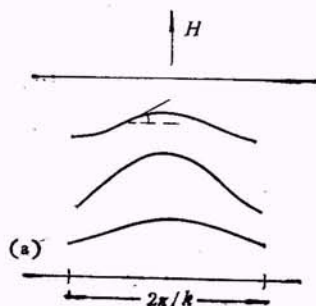


图6 胆甾相的方格栅效应
(a) 胆甾相层面的周期畸变; (b) 方格栅图案

$$E_H^2 = \frac{4\pi^2}{d\rho\epsilon_s} \sqrt{6K_{22}K_{33}}$$

3. 存贮效应

存在两类胆甾相的存贮效应：一是负性存贮型^[4]，其材料的 $\epsilon_s < 0$ ，要掺入少量导电杂质，是电流型显示；另一种是正性存贮型^[5]，其材料的 $\epsilon_s > 0$ ，是介电型显示，功耗甚小。两者的驱动电压皆较高。

图7是负性存贮型显示的工作原理图。起初呈亮态，当施加一直流或低频电压后，由于导电和介电性的竞争而出现动态散射，从而呈暗态。去掉电压后这一状态可以保持数日、数月，甚至数年。这一特点使它在某些显示领域极具优势。当加一高频电压后，由于 $\epsilon_s < 0$ ，会立即回复到初始的亮态。

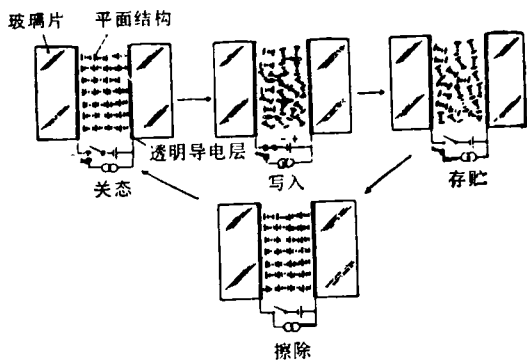


图7 胆甾相负性存贮显示的工作原理

如果采用 $\epsilon_s > 0$ 的胆甾相材料，不要掺杂，适当表面处理后可以实现正性存贮显示。图8为透过率与外加电压的关系。可以看出，撤掉电压，透过率曲线出现两条路径；快速关闭电压，透过率曲线出现两条路径；快速关闭电压

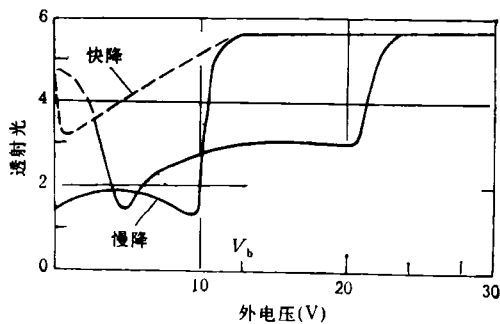


图8 胆甾相正性存贮显示的工作方式

物理

压，透过率仍呈亮态；缓慢撤除电压，透过率将成为暗态。上述状态会长期保留而实现存贮显示。

上述两种存贮显示还具有视角广这一优点，这在信息板、广告板等显示场合优点突出。

4. 彩色效应

几乎胆甾相液晶的所有性质都可以用来来实现彩色显示，图9只是以旋光色散为例的彩色显示的例子。欲显示的彩色可以由两个偏振片之间的夹角确定。加上电压后，则液晶转变为向列相，旋光性消失，透射光仍是白色或者黑色。

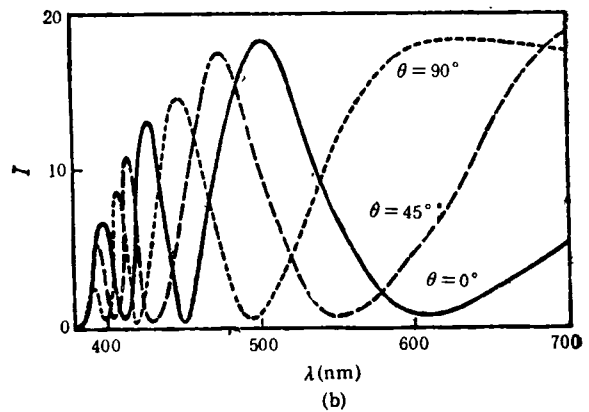
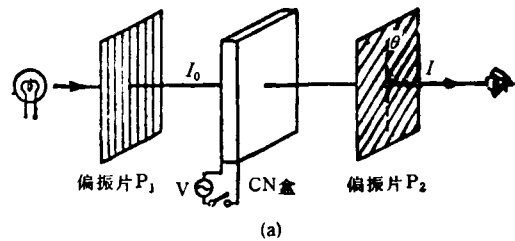


图9 胆甾相的旋光色散型彩色显示
(a) 原理示意图；(b) 透射光I与波长λ的关系

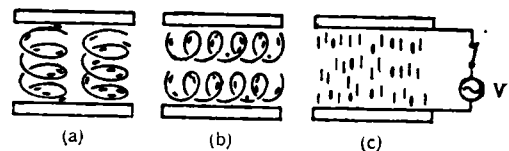


图10 胆甾相的宾主效应
(a) 平面织构；(b) 焦锥织构；(c) 加电场后
(下转第696页)