

# 液晶小体系物理和 PDLC 显示材料<sup>1)</sup>

杨玉良 严 栋

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

**摘要** PDLC (polymer dispersed liquid crystal) 材料是一种新型的电光材料, 其基本工作单元是液晶液滴. PDLC 材料不仅具有重大的应用前景, 而且因其特殊的结构而引发了关于液晶小体系物理的研究. 文章简单介绍了液晶小体系的指向矢构型、相变和动力学特性.

**关键词** 液晶液滴, 指向矢构型, 相变, 动力学特征

液晶材料是一种介于液态和固态之间的物质, 它既具有液体的流动性, 又具有晶体的有序性, 这种有序性赋予了液晶许多独特的电光效应. 利用液晶独特的电光效应可制作各种液晶的电光器件. 图 1 是传统的 TN (twist nematic) 显示器的构造和原理图. 在 TN 液晶盒的前后导电玻璃上, 贴有互为正交的薄膜偏振片. 当不施加外电场时, 盒内的液晶分子受盒基板表面的影响而呈扭曲排列, 并使入射光的偏振面(上偏振片的偏振方向)在经过液晶层后旋转了  $90^\circ$ , 即与下偏振片的偏振方向相同, 从而使入射光通过下偏振片, 液晶盒呈透明态; 而当施加高于阈值的外电场时, 盒内的液晶分子沿外场方向取向(设液晶的介电各向异性  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$ ), 入射光经过液晶层后不发生偏转而不能通过下偏振片, 液晶盒呈不透明态. 这就实现了液晶盒的电光开、关效应.

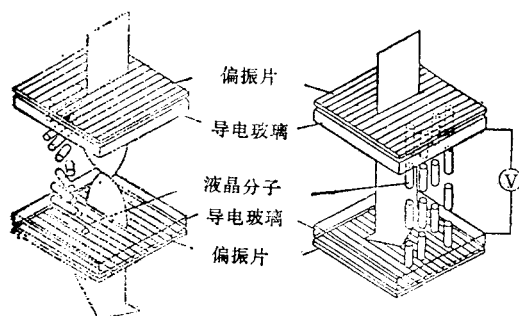


图 1 TN 液晶显示器的构造和工作原理

凡使用过面积稍大的液晶显示器的人大都有这样的经验: 当用手指在液晶显示屏上稍用

力一按就会出现彩虹样条纹, 显示内容变得模糊不清. 显然, 这是因为外力改变了局部液晶层的厚度所导致的光干涉条纹和电场不均匀性的结果. 当液晶屏的面积很大时, 仅因重力作用即可产生上述结果. 克服这个困难并制作大面积的显示屏的方法之一是采用固态显示物质. 1986 年, Ferguson<sup>2)</sup> 提出将液晶包埋在固态高分子材料中来作为显示介质. 其后, 在包埋方法和高分子材料的选择等方面有了很大的进展<sup>[2-4]</sup>, 并将其称为 PDLC (polymer dispersed liquid crystal) 材料. PDLC 一般是将向列型液晶以直径为  $0.1-3\mu\text{m}$  的尺寸的液晶液滴均匀分散在高分子基质中制成, 在显示原理上属静态散射型显示, 原理如图 2 所示. 简言之, 在未施加外电场时, 由于液晶分子自身的各向异性性和液晶液滴的对称轴取向的无规, 液晶液滴折光指数与高分子的折光指数  $n_p$  不匹配, 因而形成强烈的散射态, 这时 PDLC 膜呈乳白色; 在外加电场后, 液晶液滴的对称轴均沿外场方向取向(设  $\Delta\epsilon > 0$ ), 这时若使液晶液滴的  $n_o \approx n_p$ , 则 PDLC 膜呈高透明态, 从而实现开关和显示功能. 与 TN 显示器相比, PDLC 显示器无需使用薄膜偏振片, 无液晶泄漏问题, 因而其制作工艺简单, 成本低廉. PDLC 显示器

1) 国家自然科学基金委员会和上海市科学技术委员会资助项目.

2) J. L. Ferguson, U. S. Patent (美国专利), 专利号为 4,616,903, (1986).

1993 年 11 月 15 日收到初稿, 1995 年 2 月 25 日收到修改稿.

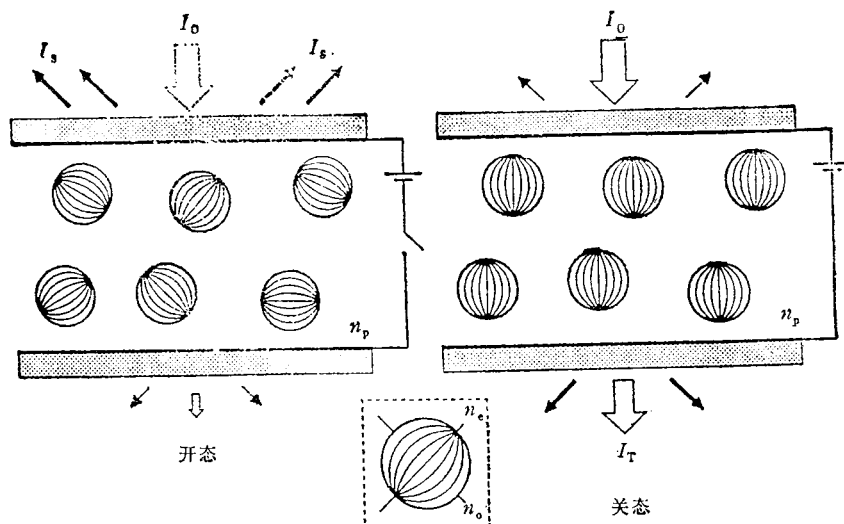


图2 PDLC 显示器的构造和工作原理

的响应速度和投影亮度均比 TN 显示器高 1—2 个数量级。由于有固体高分子材料的支撑，PDLC 易于制作大面积的显示器。尤其是当采用导电涤纶薄膜作电极时，还可以制作可弯曲的柔性显示器。

PDLC 材料不仅具有广泛的应用前景，而且也因其独特的内部自组装结构而引发了关于液晶小体系物理的研究。下面对此作一简单介绍。

### 1 液晶液滴的指向矢构型

当液晶以球状液滴均匀分散在高分子基质中时，液晶与高分子之间的界面相互作用使得液晶分子以特定的方式锚泊在界面上。又因液晶分子具有强烈的分子自组装性质，限制在球状边界内的液晶可呈现形式多样的指向矢构型（即液晶分子的排布方式）。若将液晶体系视为各向异性的弹性连续介质，指向矢构型的计算可通过对 Frank 弹性自由能<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2} \int [k_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + k_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
 & + k_{33}(\mathbf{n} \cdot \nabla \cdot \mathbf{n})^2] dV \\
 & + \frac{1}{2} W_0 \int \sin^2(\vartheta - \vartheta_0) dA \quad (1)
 \end{aligned}$$

在合适的边界条件下求变分极小值获得。式中  $\mathbf{n}$  为指向矢量， $k_{11}$ 、 $k_{22}$  和  $k_{33}$  分别为展曲、扭曲和弯曲弹性系数， $W_0$  为表面锚泊能， $\vartheta_0$  为锚泊角。（1）式的求解十分困难，Zumer 等<sup>[6]</sup>采用单一弹性系数近似，即令  $k_{11} = k_{22} = k_{33} = k$ ，得到了不同锚泊条件下液晶液滴的各种指向矢构型。此外，陆建明<sup>[7]</sup>采用更为细致的分子场理论研究了液晶液滴的指向矢构型并得到了蒙特卡罗模拟的验证。理论和模拟预言的四种最典型的指向矢构型见图 3。研究表明，当液晶分子沿面锚泊时，指向矢构型为 Bioplar 型和

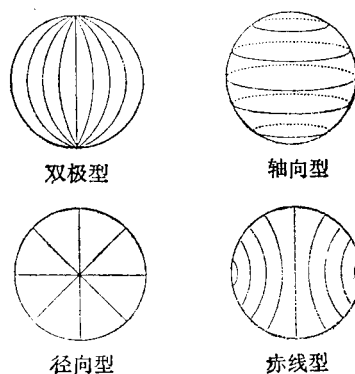


图3 四种典型指向矢构型沿对称轴的剖面图

1) 陆建明、杨玉良等，第三届全国高分子液晶学术会议论文集，济南，(1991)。

Axial 型,其间的转变取决于各 Frank 弹性系数的相对大小;当液晶分子垂面锚泊时,指向矢构型为 Radial 型或 Equitorial 型,其间的转变除与 Frank 弹性系数的有关外,还取决于温度和外场。在温度低并为强锚泊时取 Radial 型。当 PDLC 膜受拉伸而致使液滴呈椭球状时,指向矢构型的对称轴总是与椭球长轴相平行。

指向矢构型的实验研究在液晶液滴尺寸较大时可采用偏光显微镜方法来研究,而当液晶液滴的尺寸较小时则可采用 SALS(small angle light scattering) 方法来研究。丁建东等<sup>[7,8]</sup>建立了格栅模型来计算液晶液滴的双折射图案,结果与实验观察十分一致。对于小尺寸的液晶液滴,丁建东等<sup>[9,11]</sup>计算了不同指向矢构型液晶液滴的 SALS 图案并进行了实验验证。由于指向矢构型大都为柱对称性(除 Radial 构型外),因此,其 SALS 散射图案会因其轴取向不同而不同。

液晶液滴的光散射不仅可以用来研究指向矢构型、液晶液滴的取向以及指向矢场的涨落,而且它还是计算不同指向矢构型、对称轴取向与 PDLC 显示膜的反差间关系的理论基础。若对施加外电场的 PDLC 膜进行实时跟踪, SALS 方法亦可用于研究外场作用下液晶液滴指向矢构型的转变过程和撤去外场后的自由弛豫过程。

## 2 液晶液滴的相转变

液晶体系均会发生温度相变。对于 Nematic (向列型)液晶而言,当温度达到  $T_{NI}$  时体系发生 N(nematic) 相到各向同性相 I (isotropic) 的一级相转变。一个十分有趣的问题是:当液晶被限制在一个直径为亚微米或微米的球体中并具有特定的指向矢构型时,相变行为有何种特点? Sheng<sup>[10]</sup>曾在 Landau-de Gennes 理论的框架内处理了平板表面锚泊液晶薄层的相变行为。结果表明,当表面锚泊较强时,液晶薄层的相变温度  $T_{NI}$  略有升高,当进一步增强

表面锚泊能时, N-I 相变由一级相变逐步蜕变为连续型相变。而当液晶膜较厚时,离锚泊表面较远处的液晶则与本体液晶基本相同。陆建明等<sup>[11]</sup>和张红东等<sup>[12]</sup>则采用基于 Lebwohl-Lasher 模型的分子场理论和蒙特卡罗模拟,进一步研究了平板表面锚泊液晶薄层的相转变,分子场理论计算与蒙特卡罗模拟结果均证实了 Sheng 的理论预言。

液晶液滴与一般的表面锚泊体系的差别在于锚泊表面是一个封闭的球面,但其基本行为与平板锚泊体系相似。以与界面垂直锚泊的 Radial 构型液晶液滴为例, Landau-de Gennes 理论和分子场理论的计算均表明,其序参量在球内是不均一的<sup>[7,13]</sup>。与本体液晶相比,在液滴内部的液晶的有序度与本体液晶没有明显差别。当温度升高至  $T_{NI}$  时,液滴内部的液晶已发生无序化转变,而靠近界面附近的液晶层因较强的界面锚泊能而处在 BLN(boundary layer nematic) 相。进一步升高温度, BLN 相逐渐减少直至整个液滴为各向同性态。一般在液滴

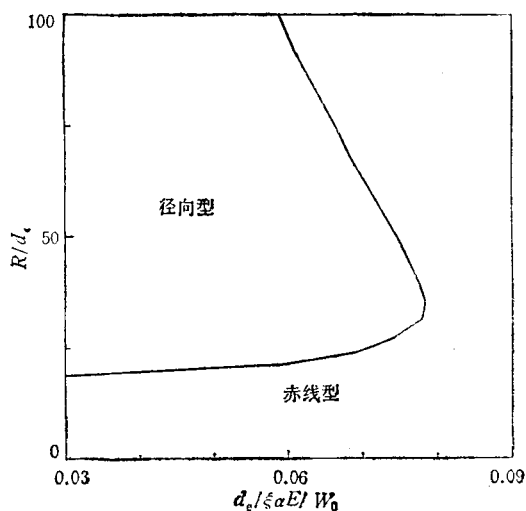


图4 径向(radial)构型与赤道(equatorial)构型转变的 Landau-de Gennes 理论计算结果(这里  $E$  是外场强度,  $W_0$  是表面锚泊能,  $R$  是液滴半径,  $d_e = K/W_0$  被称为表面外推长度,这里  $K = (k_{11} + k_{33})/2$  为赤道构型的平均 Frank 弹性常数)

1) 丁建东, 杨玉良, 中国化学会高分子学术报告论文集, 长春, (1992).

尺寸较大、锚泊较弱时,  $I \rightarrow BLN$  和  $BLN \rightarrow N$  的相变为一级相变;反之,在液滴尺寸较小且锚泊较强时,  $I \rightarrow N$  为连续相变. 这些结果与实验观察<sup>[6]</sup>是吻合的. 液晶液滴相变的另一个有趣的问题是各种指向矢构型间的转变. 其中最典型的是 Radial 构型至 Equatorial 构型的转变. Erdmann 等<sup>[17]</sup>曾用 Landau-de Gennes 理论进行计算,其理论转变相图见图4. 由图可见,液滴的指向矢构型取决于液滴的半径  $R$ , 表面外推长度  $d_s$ , 温度  $T$  和外场强度  $E$ . 实验结果与图4十分吻合. 然而,至今对沿面锚泊的液晶液滴, Axial 和 Bipolar 型的构型转变问题尚不清楚.

### 3 液晶液滴构型转变动力学

在 PDLC 材料中,液晶液滴是基本的显示单元. 在足够强的外场作用下,不管何种指向矢构型均将转变为基本沿外场取向(设  $\Delta\epsilon > 0$ ) 的构型. 然而,具有不同指向矢构型的液滴在转变前后的光学反差是不同的. 更具有实际意义的是其转变所需的外场强度及其动力学有很大差异,并直接关系到 PDLC 显示材料的反差度、阈值电压的响应时间等,但人们对此尚知之甚少.

由于在实际体系中液滴总是存在一定的形变,而 Bipolar 型的液滴对微小的形变十分敏感. 当液滴略显椭球状时, Bipolar 构型的主轴总是沿椭球的长轴方向. 这一特点为计算 Bipolar 型的外场响应动力学带来了方便. Wu 等<sup>[18]</sup>在单一弹性常数的近似下,用各向异性连续介质理论得到椭球型 Bipolar 液滴的临界外场为

$$V_{th} = \frac{b}{3a} \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 2 \right) \left( \frac{k(l^2 - 1)}{\Delta\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

这里  $\sigma_1$  为高分子基质的电导率,  $\sigma_2$  为液晶的电导率,  $k$  为 Frank 弹性常数,  $a$  为椭球的长轴,  $b$  为椭球的短轴,  $l = a/b$ . 并且得到其开、关时间分别为

$$\tau_{on} = \frac{\gamma}{\Delta\epsilon E^2}; \quad \tau_{off} = \frac{\gamma a^2}{k(l^2 - 1)} \quad (3)$$

这里  $\gamma$  是液晶的粘滞系数. 然而,这些结果在定性和定量上均与实验结果存在着较大差异. 或许, (2)式和(3)式只能代表响应或弛豫过程的开始阶段.

事实上,实验结果表明,指向矢随外场强度的变化情况和在撤去外场后的情况以及自由弛豫情况都是复杂的. 陆建明采用蒙特卡罗模拟方法的研究表明<sup>[7]</sup>, 对于椭球状双极型液晶液滴的指向矢构型随外场的构型转变已非寻常,见图5,而其自由弛豫的情况则更为复杂,并预示其与 Frank 弹性常数有着强烈的依赖关系. 总之,对响应过程中的指向矢构型变化和动力学问题还需进行更深入的研究.

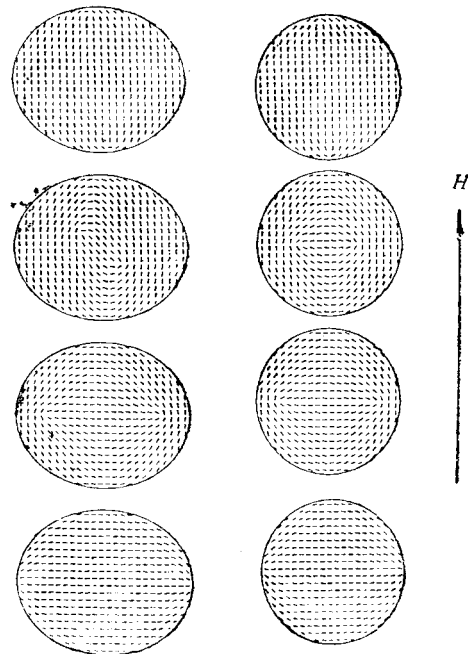


图5 双极型(bipolar)液晶液滴的指向矢构型随外场的构型转变

综上所述, PDLC 不仅是一种新型的电光显示材料,而且其基本显示单元——液晶微液滴展示了错综复杂的物理现象. 当前,关于液晶小体系物理研究还仅仅是开始,但已有实验显示,当近晶型(smectic)和胆甾型(cholesteric)液晶形成微液滴时所展现的自组装结构、动态响应过程和相应的其他物理行为更加丰富

多彩。笔者相信,研究液晶小体系的物理行为,不仅可以大大丰富液晶凝聚态物理的知识,而且也必将对正在发展的 PDLC 材料起到积极的推动作用,对发展新型的液晶电光显示材料提供新的启迪。

### 参 考 文 献

[1] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **157**(1983), 427.  
[2] 李福明、潘宝荣、杨玉良, 功能高分子学报, **3**(1990), 65; **4**(1991), 1.  
[3] 张红东、李福明、杨玉良, 功能高分子学报, **4**(1991), 265.  
[4] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **25** (1958), 19.  
[5] S. Zumer, J.W. Doane, *Phys. Rev. A*, **34**(1986), 3373.

[6] J. Ding, Y. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 2837.  
[7] 丁建东、杨玉良, 功能高分子学报, **6**(1993), 1.  
[8] J. Ding and Y. Yang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **XV**, Condensed Matter News, **2** (1993), 14.  
[9] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 1059. P. Sheng, *Phys. Rev. A*, **26** (1982), 1610.  
[10] 陆建明、于同隐、杨玉良, 中国科学(A 辑), **23**(1993), 304.  
[11] 张红东、陆建明、杨玉良, 计算物理, **9**(1992), 197.  
[12] D. W. Allender and S. Zumer, *Proc. SPIE*, **1080** (1989), 18.  
[13] J. W. Doane, A. Golemore, J. L. West et. al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195** (1988), 511.  
[14] J. H. Erdmann, S. Zumer and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990), 1907.  
[15] B. G. Wu, J. H. Erdmann and J. W. Doane, *Liq. Cryst.*, **5** (1989), 1453.

## $\beta$ 粒子极化与生物分子手性起源<sup>1)</sup>

王文清 潘宪明 盛湘蓉

(北京大学技术物理系, 北京 100871)

**摘要** 生物分子的手性均一和破缺是长期困扰科学家们的难题, 具有极性的  $\beta$  粒子被认为可能是造成均一手性分子富集的原因之一。该文对国内外这方面的工作作了一个较为全面的评述。

**关键词** 宇称不守恒, 生物分子手性,  $\beta$  粒子极化

### 1 引言

长期以来, 人们把自然规律应该在镜像反射下是对称的(左右对称)当作一条天经地义的原理, 即是说, 镜中世界也是一个可能的真实世界。在日常生活中, 左和右是有明显区别的。比如, 心脏在左侧, 肝脏在右侧。这种日常生活中的不对称性, 归结为外界环境的偶然的不对称, 或初始条件的不对称。在 1956 年底, 李政道、杨振宁发现左右对称破坏(宇称不守恒)以前, 认为自然规律在左-右变换下理所当然也是对称的。吴健雄等研究了极化钴核  $^{60}\text{Co}$  的  $\beta$  衰变。因为核是极化的, 所以它们的转动方向是互相平行的。实验由两套装置组成, 它们完全相同, 只是初始核的转动方向相反, 即互为镜

像。实验发现, 这两套装置得到的末态电子分布图并不互为镜像, 即初态是互为镜像, 但末态位形不是互为镜像的, 如在计数器上读数不同。这表示如果我们以  $\beta$  衰变源看作汽车的点火装置, 造两辆互为镜像的汽车, 汽车甲以一定速度向前行驶, 而汽车乙可以不同速度行驶, 甚至倒退。这就是发现左-右不对称或宇称不守恒的实质, 称“宇称破坏”或“P 破坏”。所以当我们说左右对称时, 其含义是不可能观测到绝对差别, 如能观测到绝对差别, 那么就有左右对称性的破坏。吴健雄的实验还确定了电荷正负号之间的不对称性。

长寿命中性 K 介子  $K_L^0$ , 不带电荷, 没有电

1) 国家科学技术委员会基础研究与高技术司资助项目, 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目。  
1994 年 4 月 4 日收到初稿, 1994 年 8 月 8 日收到修改稿。