

液晶化学

高鸿锦 著



清华大学出版社

液晶化学

高鸿锦 著

清华大学出版社
北京

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

液晶化学/高鸿锦著.--北京:清华大学出版社,2011.7

ISBN 978-7-302-25498-0

I. ①液… II. ①高… III. ①液晶—研究 IV. ①O753

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 084373 号

责任编辑:柳萍

责任校对:刘玉霞

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社总机:010-62770175

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

地址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮编:100084

邮购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

印装者:三河市春园印刷有限公司

经销:全国新华书店

开本:185×260 印张:15.75 字数:382千字

版次:2011年7月第1版 印次:2011年7月第1次印刷

印数:1~3000

定价:50.00元

产品编号:026905-01

前言

当今世界已知的化合物已超过 2000 万种,而液晶化合物的数目只不过 9.5 万种,可谓“九牛一毛”。然而,就是这不过区区几十亿美元的液晶材料工业,却撬动了近千亿美元的液晶显示大产业。使“液晶”这个名词,在现今的科技词汇里,成了普及率最高中的一个。这得益于液晶电视、手机、笔记本电脑、台式计算机、电子相框等一大批电子产品的液晶显示屏。随着这些产品,“液晶”进入寻常百姓的家庭,是人们现代生活不可或缺的。液晶在显示领域的应用到处可见。其实,液晶作为物质的“第四态”,它在非显示领域的应用,同样争奇斗艳,其作用与影响不可限量。只是不为人们所熟悉罢了。

近年来,关于液晶显示器件的书籍不少见,但全面论述液晶化学的出版物却很少。而且一般只是在介绍液晶显示器件时提及液晶材料的分子结构与性能,器件对液晶的要求,而显示领域以外的内容则是寥寥无几。1988 年,王良御老师、廖松生老师的《液晶化学》(科学出版社出版)对液晶化学有过很好、很系统的论述。但至今已有二十多年。因此,本书希望向读者尽可能多地介绍近二三十年液晶化学的最新研究成果;在重点介绍液晶对于液晶显示的重要性的同时,尽可能多地展示液晶在非显示领域应用的广阔前景,以便给读者一个关于液晶的“全景”式展示。

全书共分 10 章。第 1 章涉及液晶发展历史、分类、最基本的物理概念;第 2 章介绍热致液晶的分子结构与性质;第 3 章讨论液晶的物理性质及其测定方法。这 3 章为液晶在显示领域的应用提供基础知识、基本概念。第 4 章介绍液晶与液晶显示器;第 10 章介绍液晶与光致发光、电致发光。这两章比较集中地介绍了液晶在显示领域的具体应用,以及不同显示模式对液晶材料的要求。并且在第 9 章介绍热致液晶几个典型例子:蓝相液晶、铁电液晶和香蕉形液晶,主要内容依然离不开显示,其中诸如蓝相液晶之类的新材料如能脱颖而出,其影响将会是革命性的。由于篇幅的限制,液晶显示材料的合成及提纯等内容本书未能展开介绍。第 5~8 章分别介绍溶致液晶、盘状液晶、高分子液晶和超分子液晶。本书分别介绍这几类液晶的研究范围、分类、应用,以及关于它们的最新研究进展。

本书的出版得到了清华大学化学系、北京清华液晶技术工程研究中心和京东方科技集团许多领导和同事的支持和帮助。清华大学化学系洪啸吟、杨增家、张百哲、唐洪、王立铎、梁晓等多位老师,以及液晶中心李军主任、京东方集团公司董友梅副总裁、王大巍总监、李新国副部长、张培林高工等都对本



稿提出许多宝贵意见,并在编写过程中提供了宝贵的资料和具体帮助。《平板显示文摘》编辑部的同事也给予了许多帮助。

本书的出版还得到了诚志永华公司王奎总经理及尹环经理的大力支持和帮助。

本书的出版还得到了中科院欧阳钟灿院士的指导和具体帮助。

对于上述所有单位和有关人士的支持和帮助,在此一并表示衷心感谢!

本书的编写受本人的知识和水平所限,难免有不少错误和疏漏,恳请读者批评指正。

编 者

2010年3月

第 1 章 导论	1
1.1 液晶发展简史	1
1.2 液晶的分类	4
1.2.1 热致液晶	4
1.2.2 溶致液晶	10
1.3 主要的物理概念	11
1.3.1 序参数	11
1.3.2 连续体理论	12
1.3.3 外加电磁场所引起的 Freedericksz 转变	13
1.3.4 向错	15
参考文献	16
第 2 章 热致液晶的分子结构与性质	19
2.1 核心单元	20
2.1.1 芳香环体系的变化对向列相稳定性的影响	21
2.1.2 非芳烃环体系的变化对向列相稳定性的影响	22
2.1.3 两个端基均为烷基时, 环体系的变化对向列 相稳定性的影响	24
2.1.4 弯曲的环体系	25
2.2 末端基团	25
2.2.1 正烷基端基链	26
2.2.2 其他不同的端基链	27
2.2.3 分叉的端基链	28
2.3 中心桥键	30
2.3.1 早期桥键	31
2.3.2 常见几种桥键	31
2.3.3 桥键对液晶形态的影响	33
2.4 侧向取代基	35
参考文献	36
第 3 章 液晶的物理性质及其测定方法	38
3.1 液晶相的表征和相变温度测定	38



3.1.1	液晶相的表征	38
3.1.2	相变温度的测定	40
3.2	光学各向异性	41
3.3	介电常数与介电各向异性	42
3.4	弹性常数	44
3.5	粘度	47
3.6	电阻率	50
3.7	胆甾相的螺距	51
	参考文献	52
第4章	液晶与液晶显示器	53
4.1	动态散射液晶显示器	53
4.2	扭曲向列型液晶显示器	55
4.2.1	液晶显示的 TN 模式	55
4.2.2	TN-LCD 用液晶材料	56
4.3	超扭曲向列型液晶显示器	62
4.3.1	液晶显示的 STN 模式	62
4.3.2	STN-LCD 的向列相材料	62
4.4	薄膜晶体管液晶显示器	69
4.4.1	垂直排列	70
4.4.2	紫外光垂直排列	72
4.4.3	面内开关模式	75
4.4.4	边缘场开关模式	77
4.4.5	TN 模式	80
4.5	电控双折射模式	84
4.6	宾主模式	86
4.6.1	二色性染料——客体	87
4.6.2	向列液晶——主体	87
	参考文献	88
第5章	溶致液晶	93
5.1	表面活性剂与胶束	93
5.1.1	表面活性剂	93
5.1.2	胶束(胶团)	94
5.1.3	临界胶束浓度	95
5.2	溶致液晶的结构	96
5.2.1	层状相	96
5.2.2	六方相	96
5.2.3	立方相	97

5.3	溶致液晶的相图	98
5.4	溶致液晶与纳米材料的合成	99
5.4.1	化学模板	99
5.4.2	物理模板	101
5.5	溶致液晶与生命有机体	104
5.6	离子液体与溶致液晶	106
5.7	溶致液晶在化学反应中的应用	108
5.8	溶致液晶在采油工业和水处理中的应用	109
5.9	溶致液晶在药物载体方面的应用	110
	参考文献	111
第6章	盘状液晶	116
6.1	盘状液晶的分子结构	116
6.1.1	向列相	117
6.1.2	柱状相	117
6.2	盘状液晶的种类、结构与性质的关系	118
6.2.1	苯及芳香核为刚性中心	118
6.2.2	酞菁核为刚性中心	123
6.2.3	有机金属络合物	123
6.2.4	无硬核刚性中心	126
6.2.5	高分子盘状液晶	126
6.3	盘状液晶的合成	129
6.3.1	对烷氧基苯基苯并卟啉的合成	129
6.3.2	含二茂铁结构单元的苯并菲盘状液晶的合成	129
6.4	盘状液晶的应用	131
6.4.1	有机光电子材料	131
6.4.2	纳米材料	132
6.4.3	有机太阳能电池材料	134
6.4.4	光学补偿膜	134
	参考文献	135
第7章	高分子液晶	138
7.1	分类	138
7.2	主链型高分子液晶	139
7.2.1	溶致高分子液晶	140
7.2.2	热致高分子液晶	142
7.2.3	主链高分子液晶材料的缺陷及其对策	143
7.3	侧链型高分子液晶	145
7.3.1	结构与性能的关系	146



7.3.2	侧链高分子液晶的化学合成	151
7.3.3	甲壳型高分子液晶	153
7.4	液晶离聚物	155
7.5	高分子液晶的应用	156
7.5.1	高强度高模量材料	156
7.5.2	液晶自增强塑料	157
7.5.3	原位复合材料	157
7.5.4	液晶高分子在色谱分离中的应用	158
7.5.5	在图形显示和信息储存方面的应用	158
7.5.6	非线性光学液晶高分子	160
7.5.7	液晶高分子膜	161
	参考文献	161
第8章	超分子液晶	165
8.1	超分子化学与分子自组装	165
8.2	超分子液晶	166
8.2.1	完整结构的介晶复合物(闭合型氢键)	167
8.2.2	双亲体系(开放型氢键)	170
8.3	超分子聚合物	172
8.3.1	侧链型结构	172
8.3.2	主链型结构	173
8.3.3	混合型聚合物	174
8.3.4	网络聚合物	175
8.4	超分子液晶的应用	177
8.4.1	分子导线	177
8.4.2	超分子模板法合成具有复杂形态的无机材料	178
8.4.3	液晶物理凝胶	179
8.4.4	拓宽高分子液晶的应用范围	182
	参考文献	182
第9章	蓝相液晶、铁电液晶及香蕉形液晶	186
9.1	蓝相液晶	186
9.1.1	蓝相液晶的相态	186
9.1.2	Kerr 效应	188
9.1.3	蓝相液晶材料	189
9.1.4	第一个蓝相液晶显示器	191
9.1.5	聚合物蓝相液晶	192
9.2	铁电液晶	195
9.2.1	铁电液晶的基本性质	195

9.2.2	铁电液晶的分子结构与分类·····	196
9.2.3	铁电液晶的分子结构与性能·····	201
9.2.4	高分子铁电液晶·····	206
9.2.5	应用及展望·····	208
9.3	香蕉形液晶·····	210
9.3.1	香蕉形分子的结构特点及合成·····	211
9.3.2	香蕉形分子的液晶相·····	212
9.3.3	香蕉形液晶的分类·····	214
9.3.4	前景展望·····	217
	参考文献·····	217
第 10 章	液晶与光致发光、电致发光·····	222
10.1	光致发光液晶显示·····	222
10.2	有机电致发光领域的液晶材料·····	224
10.2.1	液晶载流子传输材料·····	224
10.2.2	作为空穴传输层的柱状液晶·····	225
10.2.3	作为空穴和电子传输层的近晶相液晶·····	227
10.3	液晶偏振有机电致发光材料·····	230
10.3.1	液晶聚合物偏振发光材料·····	230
10.3.2	低分子量液晶偏振发光材料·····	233
	参考文献·····	235
	名词索引·····	240

1.1 液晶发展简史

早在 19 世纪后半叶,各不同领域包括物理学、化学、生物学等领域的许多学者都观察到了一些化合物随温度变化表现出的奇异现象。但人们后来认定正式发现液晶的时间是 1888 年。这一年奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer^[1] 在研究胆甾醇对植物作用时,发现这种有机化合物竟然有两个熔点:在 145.5 °C 时,胆甾醇酯先熔化成一种混浊的液体;继续加热到 178.5 °C,液体成为全透明。为了弄清“两个熔点”的难题,他把这种神奇的材料寄给德国卡斯鲁尔大学物理学教授 O. Lehmann^[2]。在对这种材料充分研究后,O. Lehmann 认识到,混浊态,即介于“两个熔点”之间的胆甾醇酯所处的状态,是一种物质存在的新的状态。Lehmann 根据这类“兼有液体流动性和晶体光学各向异性的液体”的特性,建议称之为“液晶”(liquid crystal)。

成千上万的有机化合物^[3,4]和聚合物呈现液晶态。一般液晶分子的长度要比宽度大许多倍,称为棒状分子。某些盘状分子也具有液晶态^[5]。液晶的性质,包括稳定性、相变规律、电光特性,都取决于液晶分子结构。因为分子间力的微弱,液晶对外界扰动(如温度、压力、电场、磁场及外来蒸气等)十分敏感,因此,研究液晶特性与其分子结构及外力作用之间的关系,对新型液晶材料的合成和应用,都具有指导意义^[6]。

发现液晶现象之后的一百多年间,人们始终没有中断对它的研究。早期,O. Wiener^[7]等人发展了液晶的双折射理论,E. Bose^[8]提出了液晶的相态理论,V. Grandjean^[9]等研究了液晶分子取向机理及织构,等等。

为了解释液晶的弹性性质,20 世纪 20 年代瑞典科学家 C. Oseen^[10]提出把液晶作为连续体研究并获得一定的成功,这一理论后被 D. Zocher^[11]发展,并由英国的 F. C. Frank^[12]最终完成,发展为连续体理论。连续体理论讨论的是在外场作用下,液晶平衡态的变化,即液晶中指向矢的变化情况。为此,需要引进与形变有关的自由能,通过求解自由能的最小值以获得在外场作用下的弹性变形参数。这些理论在解释液晶具有各种取向形态方面取得了成功。在这一时期,理论研究中引入了序参数的概念,对于复杂的液晶系统的取向有序性给出了全面而且正确的描述,这一概念的引入对于液晶理论的研究发展起了很重要的作用,因为日后所有的理论工作都是基于这一概念来描述液晶的取向有序性。

前苏联科学家 V. K. Fredericksz^[13]最先研究了液晶分子与外场的相互作用。他发现在外场作用下,向列相液晶发生形变,并存在一定的电压阈值。1933 年,在法拉第学会的会议上,由于他在这一领域的杰出工作,人们将特定外场下液晶分子发生的形变称为 Fredericksz 转变。通常可利用形变测定向列相液晶的弹性常数。这个时期的工作还有

M. Born^[14]和 K. Lichtennecker^[15]提出的液晶介电各向异性, W. Kast^[16]建议的用正负号来区分向列相液晶等。

第二次世界大战期间各国关于液晶的研究几乎停止, 战后才得以逐步恢复。但在 1957 年之前, 对液晶的研究一直未被多数研究人员所重视。1957 年, 美国肯特州立大学 G. H. Brown^[17]在《化学评论》(Chem. Rev.)上发表论文, 系统总结了从 1888 年至 1956 年期间有关液晶 500 多篇文献的工作, 引起了科学界的强烈关注。此后, 液晶研究在世界范围内又重新活跃起来。

1958 年德国科学家 W. Maier 和 A. Saupe 发表了关于液晶的平均场理论^[18]的论文, 系统阐述了关于液晶相的微观理论, 后来人们称之为 Maier-Saupe 理论。该理论引入平均场概念, 用以定性说明从向列相液晶至各向同性液体相变时的许多重要特征。由于平均场近似略去了单个分子的行为, 而将分子间的交互作用用一个平均位能来表示, 这样使问题的处理大为简化。该理论与前文已提到的 Oseen-Frank 理论共同构成了描述液晶的两大理论体系。

在液晶研究的高潮中卷进来一大批世界一流的科学家。如美国化学家 L. Onsager^[19]、P. J. Flory^[20]、R. Williams^[21], 前苏联科学家 A. P. Kapustin^[22], 法国物理学家 P. G. de Gennes 等。1958 年 de Gennes 在巴黎大学组建液晶研究所, 这一研究机构在液晶光电效应的研究方面做出了卓越的贡献。他将 1937 年 Landau 建立的二级相变理论扩展到液晶的研究中^[23], 后来人们将这一理论称为 Landau-de Gennes 理论。与上面提到的两种主要理论不同的是, 这种理论是一种唯象理论, 即不是从基本原理出发, 而是在预先假定的基础上来说明物理现象。de Gennes 发现研究简单系统的有序现象所采用的数学模式, 可以扩展到复杂的系统, 特别是液晶和聚合物。由于在液晶研究方面的杰出贡献, de Gennes 被授予了 1991 年诺贝尔物理学奖。1973 年 de Gennes 出版的关于液晶理论的专著《液晶物理》^[24]成为这一领域的权威性著作。

与液晶理论研究的快速发展相呼应, 在 20 世纪 60 年代末期迎来了液晶科技的黄金发展期。1968 年 5 月 28 日, 美国 RCA 公司普林斯顿研究所的 Heilmeyer^[25]等展示了利用液晶动态散射模式的液晶显示器。这一成果迅速传遍世界, 震动了整个产业界, 使人们看到了液晶应用于显示器的广阔前景。此后液晶在显示方面的应用和发展大大超出了人们的预期。

1971 年 W. Helfrich 与 M. Schadt 一起, 发现了扭曲向列相液晶场效应^[26], 这一发现导致液晶显示技术工业化的实现。1984 年 T. Scheffer 发现了超扭曲双折射效应^[27], 并发明了超扭曲相列相显示技术, 这种显示在显示容量、视角等方面的改善, 克服了早期的扭曲向列向显示的某些缺点。

1980 年以来, 薄膜晶体管液晶显示(TFT-LCD)^[28]技术的发明, 使得液晶显示成为数字化信息时代显示技术的佼佼者, 出现在人们生活中的每一个角落。2000 年之后, 大屏幕液晶电视的大规模普及和发展, 更是从根本上改变了显示产业的面貌。

与自然界中生命现象紧密相连的溶致液晶在液晶的研究发展史上也经历了漫长曲折的过程。在 1933 年法拉第液晶讨论会上, 生物结构的液晶性质被正式提出。在 1965 年召开的第一届国际液晶会议上, 生物液晶已被列为正式议题。在 1974 年第五届国际液晶会议上, 人们把生物膜与溶致液晶正式联系在一起进行讨论。

人体红血球呈奇异的双凹碟形,然而为了对此做出解释,科学家们却付出了很大的代价。从20世纪60年代到70年代末,多人试图从理论上给出红血球形状的证明,但由于模型结果与实验观察到的数据不一致均告失败。直到人们将生物膜的研究与液晶联系起来,才使这一问题得到了初步解决,与此同时,生物液晶的研究才正式开始。

应用液晶基础理论,首先对红血球形状做出成功解释的是德国的 W. Helfrich^[29]。1987年欧阳钟灿和 Helfrich 从 Oseen-Frank 液晶弹性理论出发,导出的膜泡普遍方程也被称为流体膜的广义拉普拉斯方程,并在1993年给出红血球双凹碟形的解析解,尤其是1990年该方程预言了半径比为 $\sqrt{2}$ 的生物膜环形结构,并迅速得到不同实验室的证实,环形结构实际上是近晶相液晶焦锥结构的体现^[30]。这一问题的解决是一个理论指导实验,实验推动理论研究的极其生动的事例,并进一步把液晶生物膜的研究推向高潮。在这个过程中,中国物理学家欧阳钟灿与 W. Helfrich 合作,直接参与了整个过程,做出了杰出的贡献^[31]。

物理学和工程技术的每一个成就和进步,往往总是伴随着化学和材料科学的发展。它们之间相互依存又相互影响。在百余年液晶发展史册中,同样记录着化学家和广大化学工作者为液晶发展所做出的卓越贡献。

德国化学家 D. Vorlaender 等^[32]首次合成了近晶相液晶化合物,并于1908年发表文章指出,表现出液晶行为的物质其分子结构存在着的规律,即液晶态的分子都是近似直线形的分子。这一规律是对其合成的100多种液晶分子结构的总结,他的工作对实验和理论工作的影响持续了多年。1922年法国化学家 G. Friedel^[33]完成了液晶史上最重要的研究成果之一——液晶分类,即至今仍然沿用的近晶相、向列相和胆甾相。

19世纪20年代,Herdelberg 大学的 L. Gattermann 合成了氧化偶氮茴香醚和氧化偶氮苯乙醚结构的液晶,但氧化偶氮醚类物质即使在常温常压下也很容易被空气中的氧气氧化,使得这类液晶材料的稳定性不好,难以得到实际应用。直到70年代 W. Gray 等^[34]合成了具有腈基和联苯结构的向列相液晶,才得到化学性质稳定的液晶材料,其中4'-戊基-4-联苯腈(5CB)现在仍然在实验室中广泛使用。1962年, G. W. Gray^[35]的专著《液晶的分子结构和性质》出版,为后来研究和应用液晶材料打下了坚实的基础。

20世纪50年代初, Onsager^[19]和 Flory^[20]分别从理论上预测了刚性分子溶液呈现液晶相的临界条件与分子结构参数的关系,为刚刚起步的高分子研究指明方向,推动了高分子液晶的进一步发展。

1975年化学家 L. Liebert 等^[36]与物理学家 R. B Meyer 合作,合成了 S(+)-4-癸氧基苯次甲基-4'-氨基肉桂酸-2-甲基丁酯,首次发现这种非固态物质在某一温度范围内呈铁电性。1980年 Clark 和 Lagerwal^[37]发现表面双稳态铁电液晶的电光效应,使铁电液晶的基础理论研究朝实际应用向前推进了一大步。

1977年, Chandrasekhar^[38]等首次发表了关于盘状液晶分子的合成与表征的文章。此后,许多人进一步合成了其他各类盘状液晶,到目前为止已有1000多种盘状液晶化合物。

1987年中国化学家周其凤^[39~42]首先提出甲壳型液晶高分子的概念并引起液晶高分子科学界的广泛重视,现如今已成为高分子领域相当活跃的研究方向。

目前,液晶的作用和影响远超出显示领域,液晶化学已深深地渗透到化学的几乎所有分支,以致出现无机液晶、无机高分子液晶的概念和研究课题。

液晶显示产业已发展成年产值高达1000亿美元的庞大的、蓬勃发展的新兴产业。各种液



晶混合物的年产量约 500t, 产值也超过 30 亿美元。液晶显示产业的发展, 尤其是薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)产业, 带动了整个平板显示产业, 给世界信息显示带来了革命性变化。

1.2 液晶的分类

普通的无机物或有机物晶体分子在晶格结点上有序地排列, 即构成所谓的晶格点阵, 是三维有序的。这种结构使晶体具有各向异性, 如光学各向异性, 介电、介磁各向异性等。当晶体受热后, 在晶格上排列的分子动能增加, 振动加剧。在一定压力下, 达到固态和液态平衡的温度, 这就是该物质的熔点。在熔点以下这种物质呈固态, 熔点以上呈液态。在液态时, 晶体所具有的各向异性消失, 变为各向同性的液体。

某些有机物晶体熔化时, 并不是从固态直接变为各向同性的液体, 而是经过一系列的“中介相”。如胆甾醇苯甲酸晶体加热时, 出现两个温度突变点, 前一个是其熔点(mp), 为 145.5°C, 高于此温度, 晶体熔融为混浊的液体, 当到达 178.5°C 时, 转变为清澈的液体, 这个温度称为清亮点(cp)。熔点与清亮点之间的相态是一种中介相。处于中介相状态的物质, 原有分子排列位置的有序在熔化后丧失或大大减少, 但是还保留着分子平行状态。某种情况下, 分子能自由平动, 但是它们的转动总是受限制的, 可以得到分子长轴方向的某种一致取向。因此, 一方面具有像流体一样的流动性和连续性, 另一方面它又具有像晶体一样的各向异性, 这样的有序流体就是液晶。在熔点和清亮点之间为液晶相区间, 这个区间可能存在着一系列相变化。当物质从各向同性的状态中冷却时, 类似晶体的特征又恢复。这种中介相在热力学上是可逆的。

实际上, 液晶在升温时, 它在保持取向有序的同时, 不一定立刻完全丧失位置有序。所有的液晶相都具有取向有序, 但是, 除了向列相液晶外, 不同的液晶相有不同程度的位置对称性。除了以上两种基本的有序性外, 还有另一个重要的有序性——键取向有序性, 它在讨论六方相时有重要意义。这些有序性是液晶相态分类的最基本的依据。

根据形成的条件和组成, 液晶可以分为两大类, 即热致液晶和溶致液晶。前者呈现液晶相是由温度引起的, 并且只能在一定温度范围内存在, 一般是单一组分; 而溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的体系, 由两种或两种以上的化合物组成。

1.2.1 热致液晶

热致液晶可分为近晶相、向列相和胆甾相。表 1.1 列出若干有代表性的液晶化合物, 同时标明液晶相的温度范围^[43]。

1. 近晶相

近晶相液晶由棒状或条状分子组成, 分子排列成层, 在层内, 分子长轴相互平行, 其方向可垂直或倾斜于层面, 因为分子排列整齐, 其规整性接近晶体(图 1.1)。但分子质心位置在层内无序, 可以自由平移, 从而有流动性, 然而粘度很大。分子可以前后、左右滑动, 不能在上下层之间移动。因为它的高度有序性, 近晶相经常出现在较低温度区域内。已经发现至少有 8 种近晶相($S_A \sim S_H$)^[44,45], 近来, 近晶 J 和 K 相也已被证实^[46]。



表 1.1 一些热致液晶化合物

℃

结 构 式	液晶相的温度范围
向列相液晶	
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9-n$	21~47
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	117~137
$n-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	14~28
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	143~242
	401~445
胆甾相液晶	
胆甾醇酯	
	78~90
非胆甾醇, 手性化合物	
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	53~97
近晶相液晶	
近晶 A	
	121~131
近晶 B	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	77~116
近晶 C	
$n-\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	108~147
近晶 D	
$n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	159~195

结构式	液晶相的温度范围
近晶相液晶	
近晶 E <chem>C2H5OOC-C6H4-C6H4-C6H4-COOC2H5</chem>	173~189
近晶 F <chem>n-C5H11O-C6H4-C5H4N2-C6H4-C5H11-n</chem>	103~114
近晶 G <chem>n-C5H11O-C6H4-C5H4N2-C6H4-C5H11-n</chem>	79~103
近晶 H <chem>C4H9O-C6H4-CH=N-C6H4-C2H5</chem>	40.5~51

1) 近晶 A(S_A)相与近晶 C(S_C)相

S_A相是所有近晶结构中最少有序者。层状排列,分子长轴在层内彼此平行,并垂直于层面,分子可绕长轴自由旋转,层厚 d 与分子长度 l 相当。S_A相光学上是单轴,光轴垂直于层平面,在薄层中呈现假各向同性排列,因而在相互垂直的偏振片下观察时得到暗的织构。

S_C相类似 S_A相,它们在结构上的不同之处在于,S_C相的分子层与层面成同一角度的倾斜排列(图 1.2),光学上是正性双轴。因为倾斜排列,层厚 d 小于分子长轴长度 l , $d = l \cos \theta$ 。通常倾角 θ 大于 40° ,并且倾角对温度的依赖较小^[47,48]。

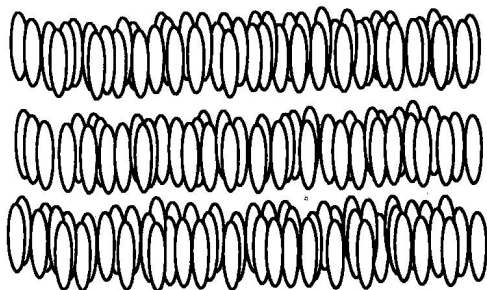


图 1.1 近晶相液晶结构

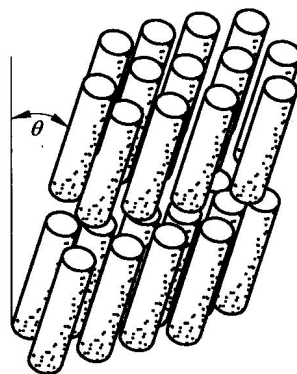


图 1.2 近晶 C 相层状结构

当液晶分子结构含不对称的手性基团时,能形成扭转的螺旋结构,具有胆甾相的光学性质,称为手性近晶 C 相,以 S_C^{*}表示。这类液晶分子结构的特征是在同一层中,分子互相平行,各层分子与层法线倾角保持不变,但分子在层面上的投影呈螺旋状排列。

在 S_C相中,对称性允许出现与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量 P_s ,所以是铁电



液晶。

2) 近晶 B(S_B)、F(S_F)和 I(S_I)相

与前一类液晶 S_A 和 S_C 相相比较,它们的分子在层内呈大致规则的六角排列,从而具有在层内的二维短程位置有序。但是位置相关长度达到 100\AA ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$) 数量级,比 S_A 和 S_C 相要大一个数量级。这些相还存在二维键取向长程有序。 S_B 、 S_F 、 S_I 常被称为六方相。

S_B 液晶的 X 射线衍射照片表明,分子在垂直于长轴平面上呈六角排列(图 1.3)。而 S_F 和 S_I 相分子在层上是倾斜排列^[49]。这种层上有序的排列使得 S_B 比 S_A 和 S_C 刚性更强。这种有序排列似乎表明 S_B 是在有限范围内的有序的软固体^[50,51],不过它的性质证明这些物质还是液晶。

3) 近晶 L(S_L)、G(S_G)、J(S_J)和 E(S_E)、H(S_H)、K(S_K)相

与前一类液晶相相比,这 6 种液晶的层与层的关联较强。相关长度约为数十至数百分子层。层与层之间的堆积方式可以是 AAA、ABABAB,或是 ABCABC 中的一种。它们非常类似真正的晶体,但又具有可观的位置和取向无序,一些实验也表明,它们与晶体有很不相同的特性。也就是说,它们三维有序但比晶体的相关性差。

S_L 相的分子与层面垂直,层内分子呈六角排列。这点与 S_B 相类似,光学上也是单轴的,其分子在层内可以比较自由地绕长轴旋转。

S_G 、 S_J 与 S_L 相的关系,与 S_F 、 S_I 与 S_B 相的关系差不多,与 S_L 相的不同在于, S_G 和 S_J 相的分子与层法线倾斜,它们也属于六方相晶系。

S_E 相的分子在层内与分子层垂直,但是分子却不能自由绕其长轴旋转,这一点已由 X 射线衍射实验所证实^[52,53]。 S_E 相的分子在层内的排列如图 1.4 所示。 S_E 相属斜方晶系。

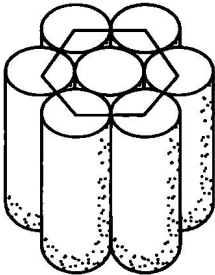


图 1.3 近晶 B 相(六边形)结构

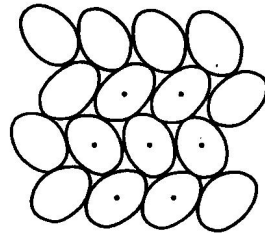


图 1.4 S_E 相分子在层内的排列

S_H 、 S_K 与 S_E 相很相似,但是它们的分子在层内与层倾斜, S_H 相向六角形的棱倾斜,而 S_K 相倒向六角形的顶点。它们都属于单斜晶系。

4) 近晶 D(S_D)相^[54~56]

只有很少的化合物呈现 S_D 相。 S_D 相光学上是各向同性的,而且若干分子组的球形单元似乎是立方排列。 S_D 相不是层状结构,因此它是否列为近晶相是有争议的。

近晶相结构及其光学性质列在表 1.2 中,织构是在偏光显微镜下观察到的图像。条纹织构是来自交点的一系列黑线(图 1.5);焦锥织构是更复杂的扇形或多边形的系列直线和曲线(图 1.6);镶嵌织构是固有倾斜的图像(图 1.7)。