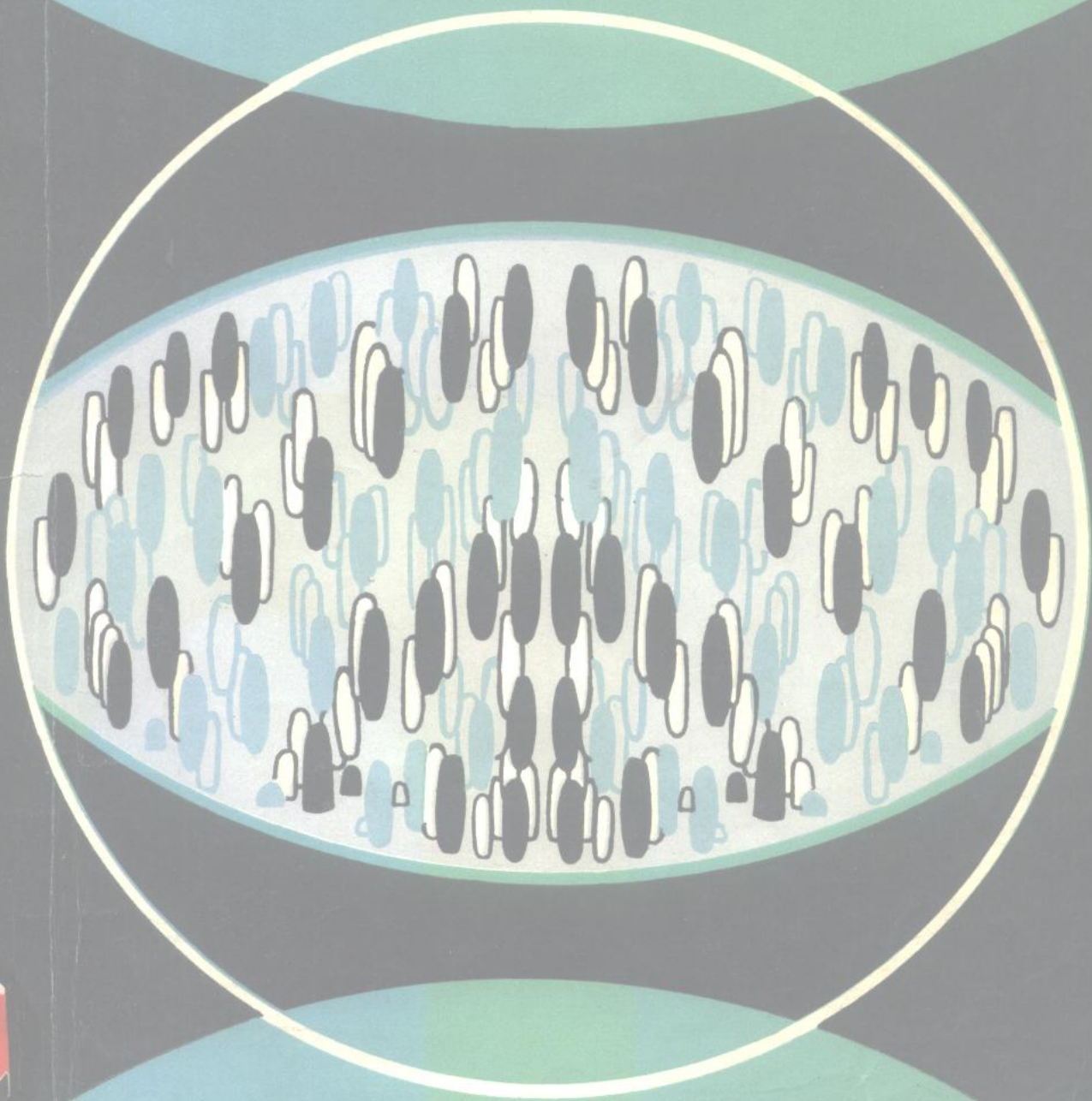


液晶的性质和应用



上海科学技术文献出版社

液晶的性质和应用

刘铸晋 主编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

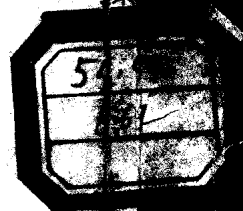
开本 787×1092 1/16 印张 6.5 字数 161,000

1981年5月第1版 1981年5月第1次印刷

印数: 1—3,800

书号: 15192·137 定价: 0.85 元

《科技新书目》186-145



前 言

为了促进我国液晶基础和应用科研的开展,我们编译了这本液晶译文集。“液晶材料及其应用的新发展”为综述文章,作为导论,此外还选择了十一篇文章,其中八篇是属于基础性的,三篇是应用研究方向性的。但总的说来偏重于液晶材料的物理和化学论述。

D. Demus 和 G. H. Brown 的两篇文章概述了液晶态的结构、性质和理论; R. T. Klingbiel 等则对液晶的介电和电导各向异性与温度的关系作了定量的描述;而 Kassubek 等的文章都是偏重于胆甾型液晶的光学研究; G. W. Gray 根据他们自己的工作讨论了一些新型中介相的液晶性质,并单独论述了联苯类液晶的合成与性质; B. H. Klanderman 等则介绍了新颖的手征向列液晶。化学反应中液晶溶剂的影响是一个新的研究领域,由 W. E. Bacon 加以论述。液晶的电-光效应及其应用是近十余年来推动液晶科技研究的动力,由 J. D. Margerum 进行了扼要的总结。在液晶显示技术方面,角田市良做了现状及发展动向的报告;而加藤嘉则等则对新型的高速存贮液晶显示器做了详细的介绍; G. Baur 等还描述了新近开发的荧光活性液晶显示技术。

液晶研究在我国仅八、九年的历史,虽然在应用研究方面已取得了初步的成绩,但由于理论基础比较薄弱,独创性的工作还不太多。我们希望这本译文集对有关的科技工作者能提供一些有用的参考。

本书由中国科学院上海有机化学研究所十一室液晶科研小组的同志参加译校。并承上海医药工业研究院 朱善钧 同志校阅,谨志谢意。

刘铸晋

80年12月



1109549

目 录

一、液晶材料及其应用的新发展·····	(1)
二、液晶的性质、理论与分子结构·····	(10)
三、物质的液晶态的结构和性质·····	(24)
四、几种液晶材料的介电及电导率各向异性与温度的关系·····	(35)
五、胆甾型液晶中格郎德让平面的光学研究·····	(45)
六、一些新型中介相的液晶性质·····	(49)
七、关于手征性烷基-氰基联苯类化合物的合成及其性质·····	(59)
八、新颖稳定的手征性向列(胆甾)液晶·····	(69)
九、化学反应中液晶溶剂的影响·····	(72)
十、液晶的电-光应用·····	(79)
十一、液晶显示及其发展动向·····	(91)
十二、荧光活性液晶显示·····	(98)

液晶材料及其应用的新发展

刘 铸 晋

液晶作为一种科学技术中使用的材料,不过十多年的历史,它的应用范围,包括各种类型的显示和光阀,以及无损探伤、医学诊断、气体层析、波谱分析、场强探测(激光和微波)、温度检测和空气污染监测等许多方面。本文仅就近十年来用于显示的液晶材料作一简单的述评。

一、显示用液晶材料的发展

十年来,随着人们对液晶材料特性与显示技术要求的认识不断加深,新设计的、性能更加完好的材料逐步取代了显然不能适应使用要求的旧材料。例如在表1所列举的六种类型的商品液晶材料中,最早开发、并曾风行一时的苄叉苯胺型(1),由于在工作寿命上暴露了致命的弱点,作为显示材料来说,正在走上被淘汰的道路(虽然作为其他液晶基础科研的工作材料还有一定的用途);继之而起的氧化偶氮苯型(2)也因为对光敏感和色泽带黄而用途日益缩小;同样,二苯乙炔型(3)也由于类似的缺点而未被广泛使用。目前在以全电子手表和微型计算器为代表的液晶显示器中使用的液晶材料,多是以物化性能比较稳定、电光性能好和色泽洁白的芳酯类(4)、氰基联苯类(5)和苯基环烷己类(6)化合物为主。当然,这后面几类材料也都各自有其缺点,单独使用时都还未能完全满足显示的要求。

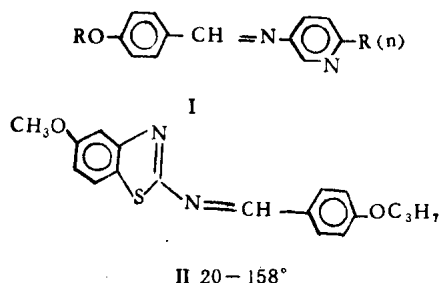
目前,人们仍然在努力寻求一些性能更加完善的液晶品种,希望它们有更长的使用寿命(如10年以上),并能在更低的温度(如

-20°C以下)和更低的驱动电压(如1.5伏)下工作,还要能够适应不同程度的多路驱动的要求。这就对液晶材料的物化稳定性、相变温度范围、介电各向异性、粘度、双折射率、阈值温度系数和阈值锐度等一系列参数提出了更加严格的要求。虽然,人们深知目前或在最近的将来,要找到这样理想的单个液晶材料,希望并不太大,但材料科学家们仍在从各个方面努力进行探索。当前努力的方向,大致有下列几种化学类型:1.杂环类;2.环己烷类;3.双环类和4.新型芳酯类。

综观以上各种新的类型,1~3类都是不含桥键结构的,而4类则是含有稳定桥键的芳酯,足见在新型液晶材料的设计中首先考虑的还是分子结构的物化稳定性。现将几种新型材料的发展情况简述如下:

杂环类

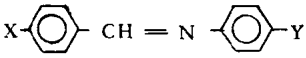
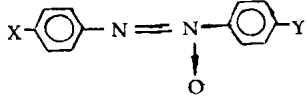
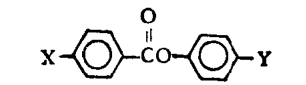
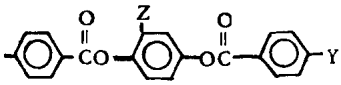
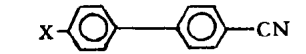
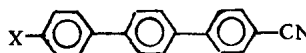
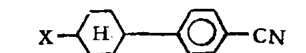
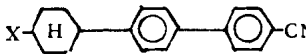
过去曾有人将吡啶环或噻唑环代替苄叉苯胺类型(1)中的一个苯环,如式I^[7]及式II^[8],虽然I有熔点较低,II有熔点低、相变温度范围广的优点,但这种类型仍然未能避免其桥键的化学不稳定性。最近几年来,杂环类液晶研究主要集中在苯基嘧啶(对应于联苯)和二苯基嘧啶类(对应于三联苯)等无桥键氮杂环液晶方面^[9,10](IIIa~IIIId)

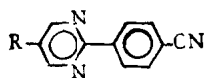


1109549

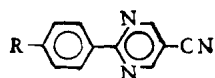
• 1 •

表 1

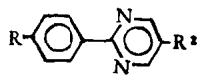
序 号	结 构 类 型	典 型 代 表	备 注
(1)	苄叉苯胺类 	$\begin{cases} \text{MBBA: } 20\sim 47^\circ \\ \text{X}=\text{CH}_3\text{O}, \text{Y}=\text{n-C}_4\text{H}_9 \end{cases}$	西德 Hoechst 公司 ^[1] (1969)
(2)	氧化偶氮苯类 	$\begin{cases} \text{MBAB: } 43\sim 76^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_4\text{H}_9, \text{Y}=\text{OCH}_3 \end{cases}$	西德 E. Merck 化学公司 ^[2] (1971)
(3)	二苯乙炔类 ^[3] 	$\begin{cases} \text{PHT: } 41\sim 63^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}, \text{Y}=\text{n-C}_7\text{H}_{15} \end{cases}$	法国 Thomson-CSF 公司曾经使用
(4)	芳 酯 类 a.  b. 	$\begin{cases} \text{a. BBPB: } 49\sim 58^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_5\text{H}_{11}, \text{Y}=\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{b. } \begin{cases} \text{X}=\text{Y}=\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{O} \\ \text{Z}=\text{Cl} \\ 81\sim 170^\circ \end{cases} \end{cases}$	许多欧、美液晶制造公司都有这方面的专利 ^[4]
(5)	氰基联苯类 ^[5] a.  b. 	$\begin{cases} \text{a. } \begin{cases} \text{PCB: } 24\sim 35.3^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_6\text{H}_{11} \end{cases} \\ \text{b. } \begin{cases} \text{PCT: } 131\sim 240^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_6\text{H}_{11} \end{cases} \end{cases}$	英国 BDH 化学公司 商品 BDH-K15 商品: BDH-T15
(6)	苯基(及联苯基)环己烷类 a.  b. 	$\begin{cases} \text{a. } \begin{cases} \text{CPPCH: } 62\sim 85^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_6\text{H}_{11} \end{cases} \\ \text{b. } \begin{cases} \text{CBIPCH: } 94\sim 219^\circ \\ \text{X}=\text{n-C}_6\text{H}_{11} \end{cases} \end{cases}$	西德 E. Merck 化学公司 ^[6] (1977) 同上



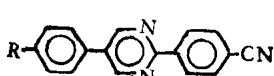
IIIa



IIIb



IIIc

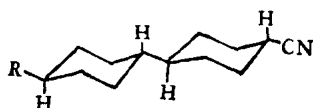


III d

这类苯基嘧啶化合物具有与联苯或三联苯相似的物化稳定性,但还未发现作为液晶显示材料有什么特殊优点。同时,合成比相应的联苯类更为困难。因此,除 IIIc 类材料在显示方面有所开发外^[9],其他都还未见实际应用。

环己烷类

西德 E. Merck 化学公司在开发苯基环己烷类液晶(6)取得成功之后,继续从事环己烷结构液晶的研究^[11]。值得注意的是与联苯结构对应的联反式环己烷类型(IV)。

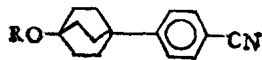


IV

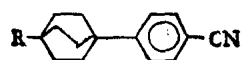
据报道,这种化合物具有负的抗磁各向异性,很低的(光谱)吸收边缘以及低的光学各向异性,而且清亮点也较对应的联苯类高。因此,人们认为:这类材料在显示技术上和波谱学研究上都有开发的前景。从结构上看,它的物化稳定性也是显而易见的。

双环类

这是英国 Hull 大学的 Gray 研究组最新开发的新型液晶^[12]。它是在氰基联苯类(5)结构中用一个双环-[2, 2, 2]辛烷骨架代替一个苯环的产物(V, VI):



V



VI

出乎人们意料的是,烷氧基衍生物 V 的液晶相估计在零下(用外延法推算)而烷基衍生物

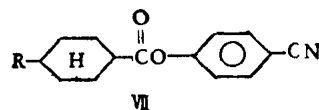
VI[R=C₅H₁₀(n)]却具有 60~100°C 的向列相区。这是和联苯类液晶截然相反的,和其他类型液晶的相变趋势也是不同的。这种反常现象现在还未得到解释。说明桥环的立体因素是值得人们注意探讨的。

从以上新类型 1~3 的情况来看,当前液晶材料化学家的主要设计思想倾向之一,是在联苯型(4)的基础之上将其中一个苯环(甚至两个苯环)用一个非苯体系的环来代替,企图借此来将联苯液晶的现有不足之处(例如相变温度较狭、即清亮点较低,粘度较大及阈值温度系数较大)加以弥补,同时又能保留其原有的优点(例如物化稳定性、无色、较大的介电各向异性等)。

新型芳酯类

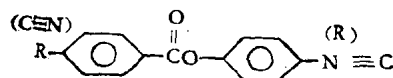
芳酯类是具有桥键的液晶结构中唯一在化学上比较稳定的类型。它的优点是无色、介电各向异性值特高、合成比较容易,而且结构变化的方式较多。缺点是液晶相区较窄,粘度较高,当然这是指单酯类型(苯基苯甲酸酯类)而言。如是双酯类,则有很宽的液晶相区,而且通过环上取代还可将熔点降低到 30~40°C 的范围^[13]。

目前,通过不同方式改变单酯结构,例如环的修改(用环己烷羧酸代替苯甲酸)(式 VII)^[6],改变端基(氰基改为异腈基)(式 VIII)^[14],环上取代(苯甲酸芳核上用氟取代)(式 IX)^[15]以及改变酯桥结构(COO→COS)(式 X)等^[16],证明有改进液晶粘度(VII, VIII)和扩大液晶相区(到 30° 左右)(VIII, IX, X)的明显效果。特别是 X 的 Δε 值可高达 +30 以上。

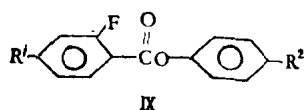


VII

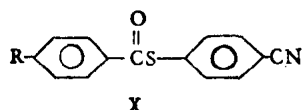
R=n-C₇H₁₅: 53~82°



VIII

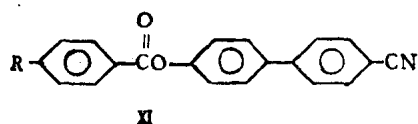


$R^1 = \text{BuOOCO}$, $R^2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$; $24 \sim 57^\circ$

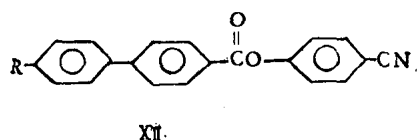


$R = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$; $76 \sim 98^\circ$

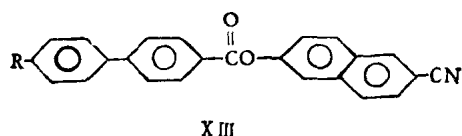
另一类修改方式是保留单酯的桥键而增加 1~2 个苯环, 或在三环单酯中引进 1~2 个环己烷环体系。这样做的结果是普遍地将液晶相区扩大到 100° 以上。在某些情况下, 还有一些突出的优点, 例如类型 XV 化合物一般具有很小的阈值电压温度依赖性^[11], 这对多路驱动是有利的。有趣的是, 当在三苯环单酯中引进一个环上腈基时 (XVI), 不但液晶相区变窄 (熔点和清亮点同时大幅度降低), 而且使材料获得较大的负介电各向异性值^[17]。



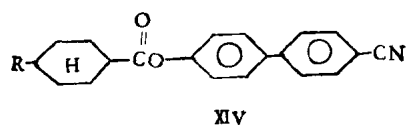
$R = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$; $92.1 \sim 224.4^\circ$



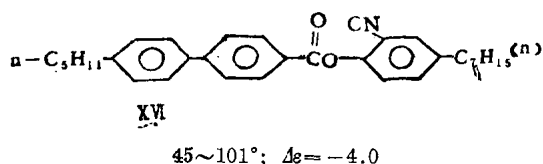
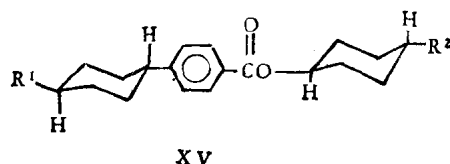
$R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $110 \sim 229.1^\circ$



$R = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$; $136 \sim 307^\circ$

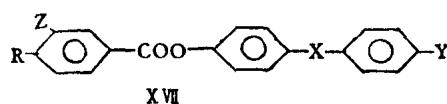


$R = n\text{-C}_4\text{H}_9$; $79.8 \sim 241.8^\circ$



$45 \sim 101^\circ$; $\Delta\epsilon = -4.0$

在这个系列中, 法国的 Thomson-CSF 公司最近还开发了以式 XVII 表示的三苯环二桥键型单酯类^[18,19]:



式 XVII 中: $R =$ 烷基或烷氧基。 $Y = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Br , CN 。 $Z = \text{H}$, Br , CN 。 $X = -\text{CH}_2\text{BH}_2-$, $-\text{OOO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2\text{CO}-$, $-\text{CO}-$

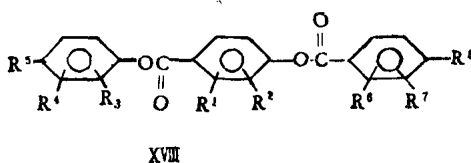
在这一新系列中, 作为显示材料来说, 以 $X = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $Y = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $Z = \text{H}$, $R =$ 正-烷基或正-烷氧基时最为引人注目。

$R = \text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 正烷基时, 为纯向列相, 典型相区为 $33.5 \sim 106.5^\circ\text{C}$ 。

$R =$ 正烷氧基时, 生成近晶相, 相区在 $70 \sim 125^\circ\text{C}$ 。

$Y = \text{CN}$ 时, 向区较宽。 $Z = \text{Br}$, CN 时, 澄清点较低。

在双酯类型的开发中, 以 Eastman-Kodak 公司的工作较为深入。他们报道了以通式 XVIII 表示的一系列双酯液晶^[20]:

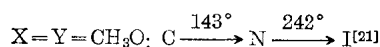
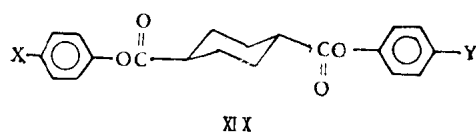


式 XVIII 中: $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , CN 或卤素; $R^5, R^8 =$ 烷基, 烷氧

基, 烷硫基, 烯基, 烯氧基, 烯硫基, CN, NO₂ 或卤素。

通过取代基的适当搭配, 获得了熔点为 34~79°C、澄清点为 100~180°C 的无色稳定向列型液晶, 适宜于作显示材料。

此外, 在 1, 4-环己烷二羧酸苯酯方面 (式 XIX), 也有人做了一些工作^[21, 22]。但作为显示材料来看, 目前还看不出这一系列有什么突出的优点。



二、液晶材料的分子结构与性能的关系

要得到理想的显示用液晶材料, 必须深入了解液晶分子的化学结构与其物化性质和电光显示性能之间的密切关系, 并据此来设计新的液晶材料。但是, 看来这将是一项长期的、艰巨的工作。不过, 实用的液晶材料一般都是由多种液晶组分配制而成的。虽然目前单个液晶化合物还很难完全满足显示方面的要求, 但经过混合配方后就能够取长补短、相辅相成, 做到同时能够满足工作温度、工作寿命、和电光性能等几方面的要求。

关于显示用液晶 (一般是向列型液晶) 分子结构与性能的关系, 至今还未能全面总结出精确的定量概念。由于一些初步的、近似的定量关系式还不能解决实际的问题, 目前仍然只得依靠一些定性的经验规律性, 作为设计具有特定性能的液晶分子时的参考。液晶的分子结构与其物化稳定性, 相变温度, 介电各向异性, 粘度、极化度和双折射率等有直接的关系, 而与其各种电光性能则有间接的联系。

液晶的物化稳定性与分子结构

实践经验证明, 由芳环与桥键组成的液晶分子中, 大部分桥键 (CH=N, N=N,

$\overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{\text{N}}}=\text{N}$, C=C, C≡C) 都在不同程度上表现出化学或光化学、电化学不稳定性。目前证明

比较稳定的桥键是芳酯 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO—}$) 及亚乙基 ($\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$)。当然最稳定的结构还是没有桥键的联苯类和苯基环己烷类、苯基芳杂环类、联反式环己烷类等。液晶分子的物化稳定性直接影响到液晶显示器件的可靠性和工作寿命。

液晶的相变温度与分子结构

从 Maier-Saupe 理论可以导出向列液晶澄清点 (T_{NI}) 与分子的极化度各向异性 ($\Delta\alpha$)、克分子容积 (V) 以及电离势 (I) 之间的近似定量关系式 (1)^[23]。

$$T_{NI} = \frac{1}{4.54} \times \frac{4\pi^2}{135} \times \frac{(\Delta\alpha)^2 I}{KV^2} \quad (1)$$

但在液晶分子的设计中要利用这样的近似关系式来估计液晶清亮点是不切合实际的^[24]。目前在液晶分子设计中经常用到的相变温度趋势估计是基于一些定性的经验规律。总的说来可以归纳为以下几点^[24]：

1. 不产生向列液晶相的因素：在二苯环体系分子中包括短而大的极性端基, 短链烷基端基, 环上取代, 以及桥键和端基的非线性。

2. 产生单轴向列相的因素：在二苯环体系分子中包括端基的分支度、极性和相对位置, 柔性的桥键和末端烷基的长度。

3. 构成互轴向列液晶的有利结构因素：在二苯环体系分子中除要尽量避免上述几种不利因素外, 还要注意桥键和末端取代基的适当搭配, 分子的长宽比要大于 4~5:1。

4. 构成低熔、宽相区向列相的因素：在分子中引进不对称因素和适当长度的正烷

基,适当缩小分子的长宽比(例如环上取代、端基分支等),可以降低熔点。同时又可以采取升高亮点的措施以扩大向列相的区间(例如增加分子的几何各向异性和通过共轭效应来增加分子的极化度等)。

液晶的介电各向异性与分子结构

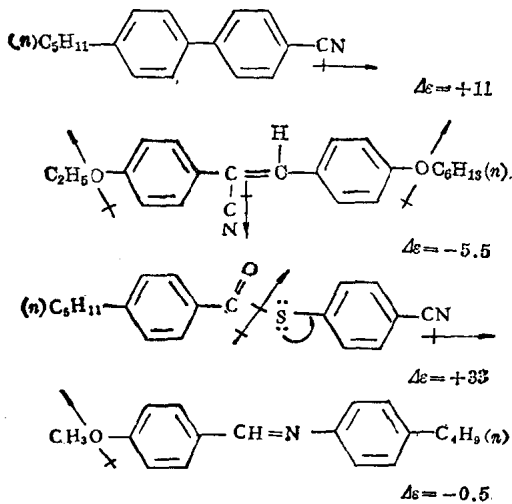
液晶的介电各向异性($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$)主要取决于分子永久偶极矩的大小和方向,当然还有其他许多复杂的因子。从理论计算来看, $\Delta\epsilon$ 可用下式(2)来表示^[25]:

$$\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} = Nhf \cdot S \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2KT} (1 - 3 \cos^2\beta) \right\} \quad (2)$$

式(2)中: N =与 Loschmidt 数值及密度、克分子质量有关的系数; S =序参数; $\Delta\alpha$ =极化度各向异性; h, F =相应于内场的 Onsager 理论的因子; μ =永久偶极矩; K =波尔兹曼常数; T =温度($^{\circ}\text{K}$); β =永久偶极矩与分子长轴之间的夹角。

由式(2)可以看出:永久偶极矩 μ 及其方向 β 是决定 $\Delta\epsilon$ 值的主要因素,当然极化度各向异性 $\Delta\alpha$ 也是重要的。

从定性角度来看,以下几例似乎也能说明一些问题:



化合物c中 $\Delta\epsilon$ 之所以特别大,可能是由于硫原子的存在而引起分子的极化度各向异性大大增加之故。

液晶分子的介电各向异性在液晶的电光性能中主要是对阈值电压和响应时间产生影响[式(3)及式(4)]^[26]

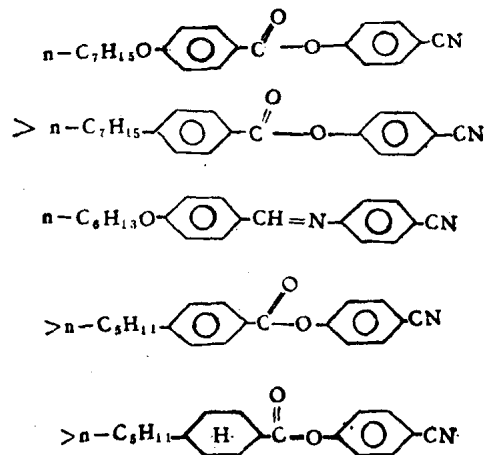
$$V_{th} = \sqrt{\frac{4\pi K_t}{\Delta\epsilon}} \quad (3)$$

$$\tau_r = \frac{4\pi\eta d^2}{\Delta\epsilon V^2 - 4\pi^3 K_t} \quad (4)$$

上二式中: V_{th} =阈值电压; K_t =弹性常数; η =粘度; τ_r =响应时间; d =液晶层厚度; V =驱动电压

液晶的粘度与分子结构

向列液晶的粘度一般与苯环上取代基的极性及各向异性以及分子中 π 电子体系的数目和共轭程度呈正比关系^[27],例如下列的粘度顺序:



粘度对液晶电光性能的影响主要在响应时间 τ_r [式(4)],和衰减时间(余辉)(τ_d)方面[见式(5)]

$$\tau_d = \frac{C\eta d^2}{K_t V^2} \quad (5)$$

式(5)中: C 为液晶物质的特性常数; η, d, K_t 意义同式(4)。如所周知,粘度是随温度而变的,所以 $\eta(0^{\circ})$ 这一参数目前也是液晶材料的重要技术指标之一。

液晶的极化度与分子结构

液晶分子的极化度各向异性($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$)主要取决于分子的诱导偶极以及分子的共轭程度和几何构型。分子中有苯环存在时,则

沿苯环平面方向的 α_t 要比垂直于苯环平面方向的 α_r 大得多。因此,分子中两个苯环的共平面性也是很重要的。一般说,分子长宽比值大的和共轭程度高的, $\Delta\alpha$ 也愈大^[23(b)]。

$\Delta\alpha$ 这一物理参数不但是与液晶的相变澄清点有关[见式(1)],而且对于解释相变温度-碳原子数曲线中的奇偶效应也是重要的。不过,应当指出:分子的极化度目前还是通过测量分子折射率推算出来而不是直接计算出来的。

液晶的双折射率与分子结构

液晶的双折射率 Δn 与液晶的所有光学性质有关,而 Δn 又与极化度各向异性、密度及序参数等有依赖关系,因此,比较液晶的双折射率应在低温下进行。已经总结出来的定性规律中较为肯定的是:在同系物中双折射随烷基链长的增加而减小^[28]。虽然有人认为 Δn 与 $\Delta\alpha$ 也可能有正比的关系(通过 $\Delta n \propto T_{NI} \propto \Delta\alpha$),但是例外的情况不少。一个明显的例子是苯基环己烷系列与相应的腈基联苯系列相比较时, Δn 降低了,但 T_{NI} 却升高了,因此,可以看出 Δn 与 $\Delta\alpha$ 并不一定存在正比关系,液晶材料的 Δn 值与液晶显示器件的视角有一定的依赖关系^[29]。

液晶材料的阈值锐度、阈值温度系数以及液晶材料的优值(figure of Merit)^[30]。

近来,在用于微型电子计算器的扭曲向列液晶器件中,为了适应多路驱动和低温、低电压工作的要求,对液晶材料提出了三个重要的指标。即:

1. 阈值锐度(Threshold Sharpness): 这是指 V_{sat}/V_{th} 的比值 [V_{sat} =饱和电压($T=90\%$),而 V_{th} 是阈值电压($T=10\%$, T 是透光率)]。这个数值越小,则电光曲线愈陡,有利于在多路驱动的器件中避免交叉效应,增加对比度。这个比值最好能接近于1,即在扭曲型显示器件中要设法使 V_{th} 增加到2伏左右(因为 ΔV 一般是在2伏左右)。这可以通过掺入 $\Delta\epsilon$ 近于0的液晶组分而达到目

的。

2. 阈值的温度系数(Temperature dependence of threshold): 这是指 $\partial V_{th}/\partial T$ 这个比值,即温度每变 1°C 时阈值电压的变化值(毫伏)。这个数值是液晶物质的特性参数,与液晶分子的化学结构直接有关,它也是鉴别液晶材料低温性能的重要指标之一。目前对用于三路驱动器件的液晶材料来说,要求 $\partial V_{th}/\partial T$ 值在11毫伏/ $^\circ\text{C}$ 以下。

3. 液晶材料的优值(M): 国外许多生产实用液晶配方的企业,过去规定的技术指标大致分为理化性质[色泽、液晶相范围、色谱纯度、含水量(ppm)、粘度、双折射率等]和电气、电光性能[电阻率、阈值电压、饱和电压,工作电流、响应时间、余辉和对比度(这些都要说明测试条件)]二类。近来为了适应多路驱动和低温、低电压驱动的要求(例如计算器的动态驱动和矩阵显示器的多路驱动),又增加了上述的阈值锐度和阈值温度系数两个指标。但为了简化起见,已经建议用一个数值(即材料的优值 M)来表示上述1、2两项指标以及包括视角特征的公式(6)和(7)(英国BDH化学公司使用):

$$M_{20^\circ} = \frac{\text{饱和电压(正面看, } 20^\circ\text{C)}}{\text{阈值电压(从 } 45^\circ\text{ 角看, } 20^\circ\text{C)}} \quad (6)$$

式(6)只包括阈值锐度和视角因素二个指标。

$$M_{0\sim 40^\circ} = \frac{\text{饱和电压(正面看, } 0^\circ\text{C)}}{\text{阈值电压(从 } 45^\circ\text{ 角看, } 40^\circ\text{C)}} \quad (7)$$

式(7)中已包括了阈值锐度、阈值温度系数和视角因素等三个指标。目前对 n 路驱动的 M_{20° 优值要求如下:

n	2	3	4	5
M_{20°	2.24	1.92	1.73	1.61

由上可见,显示用液晶材料的技术指标是很严格的。

三、液晶材料在显示方面 应用的新发展

向列型液晶材料在显示技术上的应用已有十年以上的历史。这些年来,液晶显示器件(LCD)与其他显示元件曾经历了一场激烈的竞争。LCD作为一种被动式的显示器件,具有低电压、低功耗、显示图案灵活性强、可以投影放大等优点,但同时又有响应速度较慢,黑暗中不能显示,工作温度有一定的限制等缺点。至于工作寿命,则介乎其他显示器件之间,基本上是可以接受的。十年来,通过开展科研,一方面充分发挥了LCD的优点;另一方面千方百计设法克服了它的缺点;此外,还大力开发了液晶显示的新领域;结果不但使LCD在市场上通过了竞争的考验,今天已经成为一种大规模生产的工业,而且新的应用领域还在不断扩展,有的已经接近成熟阶段。因此,总的说来,发展前景是令人乐观的。目前产量最大的两个使用LCD的产品是全电子石英手表和微型电子计算器(年产量均以千万计)这是充分发挥了LCD低电压、低功耗特点的典型(驱动电压:3伏,功耗:2~3微瓦/厘米²)。此外,使用LCD的数字仪表产量也不小,而特大型的LCD已在公共场所的国际时钟上正式使用。日本东芝电气公司的松本正一最近绘制了一幅“液晶应用树”图^[31],用果、花、蕾分别表示已经成熟使用、正在积极开发并接近成熟,以及初露苗头、尚待开发的液晶应用科研成就,可谓琳琅满目。

下面再就液晶显示应用的最新发展作一简述:

低电压、低功耗 LCD 的进一步发展

目前努力的目标是能在1.5伏电压工作的LCD。研制成功后不但能使器件的功耗比现在减少一半,而工作寿命也会有相应的增加。而且将使驱动电路简化。同时,电子

手表和微型电子计算器的厚度可以更薄更美观。为了达此目的,正在寻求介电各向异性值更大、弹性常数更小的液晶材料,并在器件制造工艺上下功夫(例如预倾角的探讨等),看来前景是光明的。

低温工作的 LCD 的探讨

迄今为止,这是一个十分棘手的问题。目前的LCD在室温(25°C)工作时性能是令人满意的,但到0°C时响应速度及余辉已延长到数百毫秒,作为一般数字显示,这是没有多大问题的。但当温度降到-10°C以下或更低时,响应时间和余辉都将延长到秒级,这对于大多数数字显示仪表(包括电子手表)都将带来困难。目前对这一问题除了采用加温方案以外,还没有更好的解决办法。看来要从液晶材料上取得突破,还得要进行大量的艰苦的工作。首先是要解决液晶的低温粘度问题。

大规模字符显示的 LCD

随着大型计算机终端显示的日益普及以及匹配其中所用的大规模集成电路,矩阵式多路驱动的LCD看来是比较理想的方案。目前日本的几个工厂(夏普、日立、东芝)已在研究室中试制成功这样的大规模字符显示,可以同时显示几百个字符。所用的电光效应有动态散射和扭曲向列二种。这一应用研究中,除了复杂的周边电路的精心设计外,对液晶材料的要求也是比较严格的,特别是对阈值锐度要求更高。

活动图象显示的 LCD

这一研究领域的最终目标看来是袖珍式平板电视。去年日本松下公司已在东京的技术展览会上展出一台这样的微型平板电视样机。日立公司也制成了类似的样机。从显示技术上讲,除了周边驱动电路设计比上述大规模字符显示LCD更为复杂外(图象是由几十万个像素组成),如何克服交叉效应,提高对比度,以及进一步提高图象分辨率和灰度级,特别是如何获得满意的响应速度和余辉,

都还是有待解决的问题。看来这这也是一个材料、工艺和驱动方式相结合的综合问题。该公司声称两、三年后可以商品化。

彩色 LCD 问题

在利用宾主效应的单色彩色显示中, 显示器件的色彩和工作寿命已达到比较满意的水平, 这主要是从染料的二色性、物化稳定性和对液晶的相容性上进行改进的结果。以胆甾-向列相变效应为基础的宾主作用, 导致了能在自然光下产生的彩色 LCD。由于不用暗色的偏振片, 彩色更加鲜艳。日本东芝公司和三菱电机公司利用液晶的电控双折射效应, 已获得多色的 LCD 显示, 可以是静态的, 也可以是动态的。这将为彩色液晶图象显示(包括彩色液晶平板电视)开拓道路。当然, 要做到商品化的多色液晶显示, 特别是微型彩色液晶平板电视, 还有待于进一步努力, 但为时恐也不会太远了。

除了上述几种往高、精、尖方向的发展外, 液晶显示还在向着家用电器的普及应用方向发展, 例如用于汽车仪表的条状显示, 用于照相机内部的微型数字显示以及收音机、录音机上的数字显示等, 而且正朝着多功能显示的方向发展。

参 考 文 献

- [1] H. Kelker, B. Scheurle, *Angew. Chem. (Intl. Ed.)* **8** (11) 884~5, (1969); *Ger. Pat.* 1,928,242 (1970)
- [2] R. Steinsträsser, L. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, No. 22, 1921~1924 (1971); H. Kelker, B. Scheurle, R. Hatz, W. Bartsch, *Angew. Chem. (Intl. Ed.)*, **9**, 962 (1970); E. Merck, Darmstadt W. Germany, data Sheets on Nematic Phases 4, 5, 5A and 6
- [3] Thomson-CSF US 3, 928, 399 (231275)
- [4] H. J. Deutscher et al., *Ger. Pat.*, 2, 123, 175 (1971); J. P. Van Meter et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **22**, 271 (1973); R. Steinsträsser, *Angew. Chem., (Intl. Ed.)* **11**, 633~634 (1972)
- [5] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.*, **9**, 130 (1973); British Ministry of Defence, French Pat, 2, 207, 758 (1973)
- [6] R. Eidenschink, S. Erdman, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.*, **89**, 103 (1977); *Phys. Lett.*, **60A**, (5) 421, (1977)
- [7] R. A. Champa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19** (3~4), 233 (1973)
- [8] N. Matsumura, *Japan Kokai*, **72**, 39, 070 (1972)
- [9] H. Zschke, H. Schubert, F. Kaschel, F. Dinger, D. Demus, *E. Ger. Pat.*, 95, 892 (1973)
- [10] A. Boller, M. Cereghetti, M. Schadt, H. Scherrer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **42**, 1225 (1977)
- [11] R. Erdman, D. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **90** (2), 133 (1978); L. Pohl, R. Eidenschink, J. Krause, G. Weber, *Phys. Lett.* **65A** (2), 169~172 (1978)
- [12] G. W. Gray et al., *Angew. Chem. in Press.*; "Advances in Liquid Crystal Materials For Applications" (July, 1979) p. 30
- [13] J. P. Van Meter, A. K. Seidel, *J. Org. Chem.*, **40** (20), 2998~3000 (1975)
- [14] Hoffman La Roche Inc; *U S Pat.*, 3, 925, 444 (1975)
- [15] T. Gunjima, Y. Masuda, *Jap. Kokai*, 74, 55, 579 (1974)
- [16] E. Merck, Darmstadt, W. Germany, data Sheets on Licristal S 1016
- [17] E. Merck, Darmstadt, W. Germany, data Sheets on Products Such as Licristal S 1011, S 1012, S 1013 and S 1014
- [18] Nguyen Huu Tinh, A. Zann, J. C. Dubois, Abstract of the 7th International Liquid Crystal Conference (Bordeau, 1978) AP 18
- [19] 同上, AP 19
- [20] J. P. Van Meter, B. H. Klanderman, *French Pat.*, 2, 181, 943 (1974); *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (2), 626 (1973)
- [21] L. Verbit, R. L. Tuggey, «*Liquid Crystals and Ordered Fluids 2*» p. 307~314 (1973)
- [22] M. J. S. Dewar, A. C. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (23), 6662~6 (1975)
- [23] (a) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturf.* **14a**, 882 (1959); **15a**, 287 (1960); (b) W. H. De Jeu, J. Van der Veen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40** (1~4), 1~17 (1977)
- [24] 刘铸晋, 有机化学, **1979** (4), 13~26
- [25] (a) W. Maier, G. Meier, *Z. Naturf.* **16a**, 262 (1961); (b) D. Demus in «Nonemissive Electrooptic Displays» ed. by A. R. Kmetz and F. K. Von Willisen, (BBC Ltd., Baden Switzerland, Symposium, 1975), Plenum Press, New York 1975, p. 98
- [26] 见[25](b) p. 113
- [27] 见[25](b) p. 107~108
- [28] G. Pelzl, R. Rettig, D. Demus, *Z. Phys. Chem.* **256**, 305, (1975)
- [29] G. W. Gray, «*Advances In Liquid Crystal Materials For Applications*» (July, 1979) p. 30~31
- [30] 同上, p. 25~26
- [31] «*Electronic Applications of Liquid Crystals*», ed. by A. Sasaki, (1979)

液晶的性质、理论与分子结构

Dietrich Demus

引言

液晶虽然还不能算作化学的一个专门领域,但它和化学的关系是相当密切的。液晶材料一般都属于有机化学范畴,因此它的合成是制备化学的一个有趣的和多方面的课题,特别是当物理研究或实际应用需要给定性质的时候更是如此。过去十年,在化学分析中的一系列应用的可能性已为人所知,所以液晶对化学的其他分支也同样是具有重要意义的。

为了向化学工作者介绍热变型液晶的当前重要问题,本文在解释最重要的性质和理论之后,对分子结构和液晶性质之间的关系作了综述。最后展望关于液晶的最重要的一些应用。

液晶态的界限

液晶(也叫液态晶体,晶状液体,介晶液体或中介相)通常是指这样一种结构,它的有序状态介乎各相同性液体和晶体之间。由于液晶和各相同性液体相反,总是具有结构上的远程有序性,以及除少数例外,具有光学和其他性质的各向异性,所以区别液晶和各相同性液体是容易的。

与此相反,区分液晶和固态晶体的界限就碰到严重的困难。在有机化学领域内,时常会碰到具有各向异性、可进行塑性形变的物质,在简单的形态学研究的基础上把它们鉴别为近晶型液晶或是塑晶是不可能的。

塑晶可看作是晶态的特例,在近似球形的晶格结构单元情况下,它呈现立方结构,并且由于晶格结构单元全部转动自由度的激发而容易发生机械形变。有长链分子的物质,例如碳原子多于二十的正烷烃,由于晶格结构单元绕分子长轴的转动激发也出现塑晶态。这种塑晶也呈现各相异性,和液晶有一定的关系*。各相异性塑晶和液晶的出现似乎是和分子结构确定的共同性有关。这表现在很多同系列中,在某些同系物上看到的是塑晶**,而在其他同系物上看到的是液晶。

按照一个由 Bernal 所发展的体系,晶体以及塑晶具有一种三维的平移周期性,而液晶则只有一种二维的或一维的远程有序性。塑晶的比较高的粘滞性从这个意义上来说是一个对分类并不重要的性质。所以,晶态和液晶态的明确界限只有通过详细深入的结构研究才能加以区分。

液晶的分类

液晶分为两类

热变型液晶,在一定的温度范围之内纯物质中存在;在混合物中也能出现。

溶变型液晶,在一定的浓度和温度范围之内,通过极性物质(如正羧酸的碱金属盐)和特定的溶剂(水,酒精,氯仿)的相互作用而产生。在纯物质中不存在。

* 例如 Zocher 就把某些正烷烃的混合物叫做液晶。

** 把这种情况鉴别了塑晶仅仅是建立在形态学观测的基础上。现在不能排除详尽深入的结构研究将会这种证实情况属于有序程度更高的液晶态。

下面只讨论热变型液晶。

按结构可分为：

向列相液晶，特点是杆状分子广泛的平行排列，(图 1，线条表示分子长轴)沿纵向容易移动。

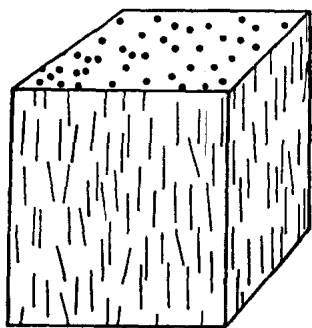


图 1 向列相结构

胆甾相液晶，作为向列相的变种，只有在有旋光性的物质中出现。它的结构(图 2)是由相互重迭的“向列相”平面堆积而成，在由一层过渡到最近邻的一层时，平面的主方向改变一个固定的角度。由此产生的扭曲结构具有特殊的光学性质，如特别高的旋光性，对圆偏振光有选择性的反射。

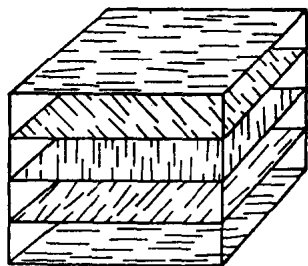


图 2 胆甾相结构

近晶相液晶，除了分子有明显的平行排列以外，还具有更进一步的有序性。

现在已经知道有各种不同类型的层状近晶相液晶。在近晶相 A 型(图 3a)中，层内的分子呈统计分布，分子长轴和层面垂直，而层面可以是平面，也可以是曲面。在近晶相 B 型(图 3b)中，层内的分子处于六方交叉晶格中，分子长轴相对于层面或是垂直，或是倾斜。近晶相 C 型的结构和 A 型非常相似，区

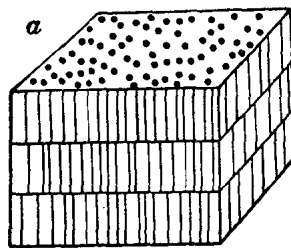


图 3a 近晶相 A 型结构

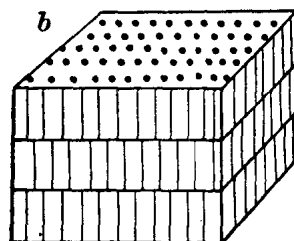


图 3b 近晶相 B 型结构

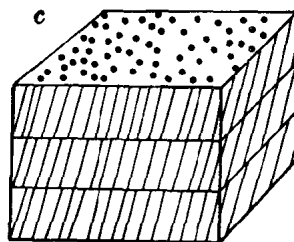


图 3c 近晶相 C 型结构

别在于层内分子的长轴是斜的(图 3c)。

近晶相 D 型是非层状结构：通常由更多的分子形成结构单元，排列成准立方空间晶格。

还有一些其他类型的层状近晶相液晶，但是关于它们的结构还没有可靠的报道。研究液晶在二元系中的混溶性是区分液晶的一种好方法。大量的混溶性研究成果可以概括为如下的混溶性选择定则：在二元系相图中通过无间隙的混溶区联系在一起的所有的液晶相可无矛盾地赋予一个共同的特性。无矛盾意味着在液晶相之间无间隙的混溶关系中观察不到不同的特性。按照这个定则到目前为止已找到 7 种不同的近晶相(近晶相 A, B, C, D, E, F, G)，向列相和胆甾相共同形成了更广泛的一类。按照混溶性属于同一类的液晶具有同样的，至少是相近的同类结

构(见上面所举例子), 它们的光学、热力学、电学和磁学性质有很多共同之处。

液晶的光学性质

绝大多数液晶都呈现光学各向异性, 即它们都有双折射性质。

所有向列相和一部分近晶相液晶具有正单轴光学特性。光学性质可以通过两个主折射率来描述, 其中非常光折射率(n_e)比寻常光折射率(n_o)要大。双折射率 $\Delta n = n_e - n_o$ 随着温度的升高而减小, 一个向列相和一个近晶相 A 型的例子如图 4 所示。

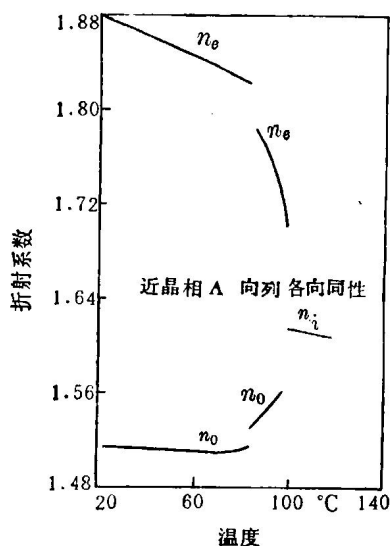


图 4 4-[4-乙氧苄叉氨基]- α -甲基肉桂酸正丁酯的折射系数

在胆甾型液晶中 $n_o > n_e$, 呈现负单轴光学特性。这是由扭曲结构产生的, 它具有极强的旋光性, 旋光度高达每毫米层厚 50000 度。旋光性呈现鲜明的旋光色散, 并在一个转化波长 λ_0 处改变符号。在 λ_0 周围的光谱区可以观察到圆偏振光的选择性反射, 这赋予胆甾型液晶以相应的光谱区的颜色。因为 λ_0 的位置、颜色和温度与试样的成分以及电磁场的作用有关, 由此出现很多实际的技术应用的可能性。

光学的单轴性是以多重旋转对称轴为前提, 而在近晶相 C 型中由于分子相对于层面是倾斜的, 所以不具有这种对称性。因此, C 型液晶, 如最近几年才知道的那样, 光学上是双轴的。现在也知道一些光学上各向同性的液晶, 如近晶相 D 型, 一些胆甾相的变种以及某些不含水的盐在一定温度下的熔融物。缺乏双折射可以很容易地澄清液晶的特性, 这种特性在上面提到的例子里存在于结构上的远程有序性之中。

纹理组织

液晶的特殊光学性质不仅仅在折射系数的测量中显现出来, 而且也以一种非常独特的方式在所谓纹理组织中表现出来, 这种纹理组织可在偏振光下对薄层作显微观察时看到。液晶只是在通过周围器壁或外场处于某种特殊的定向条件下才具有单晶的特性; 通常情况下它没有一个统一的主方向。光轴方向在空间连续变化是很多种液晶的特征, 在纹理组织中也反映出来, 因此纹理组织通常用来识别液晶相以及对不同变型进行特殊的分类。

图 5 表明向列相液晶的最重要的纹理组织是条状组织。它的特征, 暗点及由暗点发出的暗条现在已经成为深入研究的主题。自从向列相液晶的连续性理论有了显著的进展以来, 向列相纹理组织又引出了大量的工作, 从实验上和理论上阐明了它们的特征类似于



图 5 向列相条状纹理

固态晶体的结构缺陷。

在向列相薄层中,常常可以看到所谓大理石纹理(图6)是由或多或少个面的镶嵌结构所组成,在内部,物质通过四壁的作用而统一定向。在由一个面过渡到另一个面时,光轴改变方向。可以把这种现象理解为固体表面上的外延,因此借助于向列相液晶可以检验固体材料表面的均匀性。

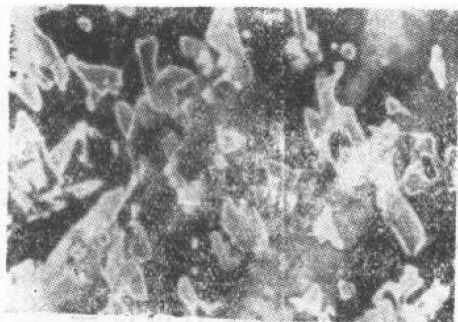


图6 向列相大理石纹理

胆甾相液晶尽管在结构上和向列相液晶有相同点,但具有基本上不同的光学性质和完全不同的纹理组织。所谓平面纹理,其光轴垂直于界面,在用白光照射时,呈现出上面已谈到过的选择性反射和很强的旋光性。胆甾相液晶也能形成焦锥纹理或镶嵌花纹状的纹理,因此容易和近晶相液晶混淆,因为这些纹理组织在近晶相液晶里是很多的。

近晶相A型是在冷却时由向列相或各向同性液体中产生的,多半呈现焦锥纹理组织,大多数是扇叶状纹理的变形(图7)。在焦锥纹理中出现的双曲线和椭圆呈共焦排列,这一现象的观察和解释使Friedel有可能在X线结构分析应用之前就推导出一个至今仍旧适用的关于近晶相液晶的结构图象。正如在大多数类型的液晶中一样,近晶相A型也有很多不同的纹理组织。

图8所示的镶嵌纹理对近晶相B型液晶是很典型的。在这种纹理中,正如在向列相液晶的大理石状的纹理中一样,不同的着色平面代表方向不同的单晶状组织。通常B型作为近晶相A型扇叶纹理的同质异晶而出

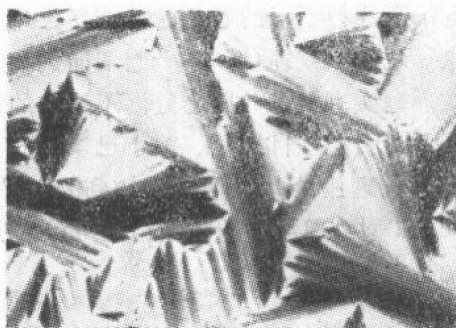


图7 近晶相A型的扇叶状纹理

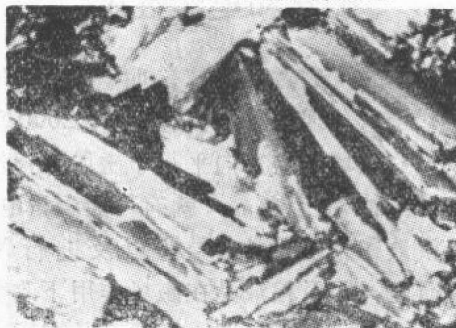


图8 近晶相B型的镶嵌纹理



图9 近晶相C型的破裂的扇叶状纹理



图10 近晶相C型的条状纹理

现。在某些材料中也看到它们具有条状纹理。

近晶相A型和C型之间存在着密切的关系。首先表现在C型由于相似的结构同样能形成焦锥纹理。破裂的扇叶状纹理如图9所示。和A型纹理的根本区别在于有一些无