

“十三五”全国高等院校光电子类系列规划教材

Liquid
Crystal Photonics

液晶光子学

罗丹 主编

Liquid Crystal
Photonics



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

“十三五”全国高等院校光电子类系列规划教材

液晶光子学

罗 丹 主编

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书主要介绍国内外液晶光子学领域的最新研究动态,特别是液晶光子学材料及器件在新型显示技术和新型光子学器件方面的应用。本书共 10 章,内容包括液晶光场调控技术、蓝相液晶材料、蓝相液晶显示器、液晶激光器、铁电液晶、增强现实显示技术及液晶器件的应用、液晶液滴与壳的光子学应用、液晶等离激元光子学、液晶光通信和太赫兹调控元件等。

本书作为高等院校专业教材,可供相关专业师生参考,也可供液晶光子学领域的工程技术人员阅读。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

液晶光子学/罗丹主编. —北京:电子工业出版社,2018.6

“十三五”全国高等院校光电子类系列规划教材

ISBN 978-7-121-34255-4

I. ①液… II. ①罗… III. ①液晶—光子—高等学校—教材 IV. ①O572.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 106111 号

策划编辑:米俊萍

责任编辑:杨秋奎

印 刷:三河市鑫金马印装有限公司

装 订:三河市鑫金马印装有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编:100036

开 本:787×1092 1/16 印张:17.75 字数:443 千字

版 次:2018 年 6 月第 1 版

印 次:2018 年 6 月第 1 次印刷

定 价:49.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zllts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: mjjp@phei.com.cn。

编 委 会

主 任：罗 丹

委 员：郑致刚 胡 伟 魏冰妍 陈 鹏 陆延青

李 萧 马红梅 孙玉宝 郭 琦 赵慧洁

李 燕 刘澍鑫 陈鹭剑 刘言军 肖 栋

葛士军 段 薇

前 言

自 19 世纪末以来，液晶广泛应用于平板显示领域。一方面，液晶显示在信息显示工业中扮演着重要的角色，是当前平板显示技术的主流，其应用领域从小尺寸的手机、计算机，到大尺寸的液晶电视和投影电视；另一方面，随着 21 世纪初液晶技术的革新及蓬勃发展，液晶光子学材料和器件在快速响应显示技术、增强现实、光场调控衍射光学器件、等离激元、光通信等方面展现出蓬勃的生机。目前，人们对液晶的研究正从显示领域扩展到光子学领域。

本书主要介绍近年来液晶光子学领域国内外的最新研究动态，特别是液晶光子学器件和技术的前沿发展。本书内容安排如下：第 1 章绪论，第 2~6 章介绍了液晶光场调控技术、蓝相液晶材料及其显示器、液晶激光器、铁电液晶等器件的工作原理和性能，第 7~10 章介绍了液晶光子学在增强显示、液晶液滴、等离激元、光通信和太赫兹调控元件等新兴领域中的应用。

希望本书能够帮助读者了解液晶光子学最新进展和前沿动态。本书作为高等院校专业教材，可供相关专业师生参考，也可供液晶光子学领域的工程技术人员阅读。

非常感谢本书的共同编著者，本书的顺利完稿与大家的努力是分不开的。各章节撰写者如下：第 1 章，华东理工大学郑致刚；第 2 章，南京大学胡伟、魏冰妍、陈鹏、陆延青；第 3 章，华东理工大学郑致刚、李萧；第 4 章，河北工业大学马红梅、孙玉宝；第 5 章，南方科技大学罗丹；第 6 章，北京航空航天大学郭琦、赵慧洁；第 7 章，上海交通大学李燕、刘澍鑫；第 8 章，厦门大学陈鹭剑；第 9 章，南方科技大学刘言军、肖栋；第 10 章，南京大学胡伟、葛士军、段薇、陆延青。感谢各个课题组的研究成员提供的帮助，感谢我们的同事和朋友关于本书的有益讨论，感谢南方科技大学提供的经费支持。最后，感谢我们的家人在本书完成过程中给予的鼓励、支持和理解。

由于作者水平所限，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

罗 丹
于南方科技大学
2018 年 1 月

目 录

第 1 章 绪 论

郑致刚

1.1 液晶的概念及其分子结构	2
1.1.1 液晶的概念	2
1.1.2 液晶的分子结构	2
1.2 液晶的分类	3
1.2.1 按呈现液晶态的方式分类	3
1.2.2 按分子几何外形分类	4
1.2.3 按相对分子质量(分子尺度)分类	5
1.3 液晶的典型相态与结构	6
1.3.1 向列相	6
1.3.2 近晶相	7
1.3.3 手性液晶相	9
习题	13
参考文献	13

第 2 章 液晶光场调控技术

胡 伟 魏冰妍 陈 鹏 陆延青

2.1 光场调控	15
2.1.1 涡旋光束	15
2.1.2 矢量光束	17
2.1.3 艾里光束	18
2.1.4 贝塞尔光束	19
2.1.5 光场调控的方法	20
2.2 基于倾角控制的液晶调光技术	21
2.2.1 原理	21
2.2.2 实例	22
2.3 结合方位角控制的液晶调光技术	28
2.3.1 原理	28
2.3.2 液晶取向技术	30

2.3.3 实例	32
2.4 讨论和展望	43
习题	44
参考文献	44

第3章 蓝相液晶材料

郑致刚 李 萧

3.1 蓝相液晶材料简介	49
3.2 聚合物稳定的蓝相液晶材料	50
3.3 弯曲形分子诱导形成的蓝相液晶材料	52
3.4 掺杂纳米粒子的蓝相液晶材料	53
3.5 氢键稳定的蓝相液晶材料	55
3.6 外界刺激响应的蓝相液晶材料	57
3.7 蓝相液晶材料器件	60
3.7.1 相位光栅	60
3.7.2 透镜	62
3.7.3 激光	63
3.7.4 相位调制器和可调光衰减器	65
3.8 本章小结	66
习题	66
参考文献	67

第4章 蓝相液晶显示器

马红梅 孙玉宝

4.1 引言	72
4.2 蓝相液晶显示器相关参数	78
4.2.1 蓝相液晶显示器的结构及临界电场强度	79
4.2.2 光学阈值电压和光学饱和电压	82
4.2.3 其他结构 BPLCD 的驱动电压与驱动电场强度	89
4.2.4 小结	93
4.3 蓝相液晶显示器的模拟计算	93
4.3.1 理论模型与相关理论	94
4.3.2 蓝相液晶的等效弹性常数	96
4.3.3 蓝相液晶的动力学响应	99
4.3.4 蓝相液晶的旋光特性研究	102
4.3.5 小结	107
4.4 本章小结	107

习题 107
 参考文献 108

第 5 章 液晶激光器

罗 丹

5.1 引言 113
 5.2 液晶激光器的基本原理 114
 5.2.1 光子晶体 114
 5.2.2 激光器的不同类型 116
 5.2.3 液晶形成的光子禁带结构 116
 5.3 带边型激光器 117
 5.3.1 胆甾相液晶激光器 118
 5.3.2 蓝相液晶激光器 120
 5.3.3 全息聚合物分散液晶激光器 121
 5.4 缺陷型激光器 127
 5.5 调谐特性 129
 5.5.1 电场调谐 129
 5.5.2 温度调谐 130
 5.5.3 光场调谐 131
 5.5.4 机械力调谐 131
 5.5.5 空间调谐 132
 5.6 应用前景 133
 习题 133
 参考文献 133

第 6 章 铁电液晶

郭 琦 赵慧洁

6.1 对称性和极化 141
 6.1.1 近晶相的对称性 141
 6.1.2 铁电液晶的自发极化 143
 6.1.3 铁电液晶的关键参数 145
 6.2 典型光电模式 148
 6.2.1 表面稳定型铁电液晶 149
 6.2.2 螺旋形变型铁电液晶 151
 6.2.3 电致解旋型铁电液晶 154
 6.3 铁电液晶的取向 156
 6.3.1 铁电液晶的缺陷与结构 156

6.3.2 铁电液晶的光控取向	158
6.4 铁电液晶显示器件及光子器件	160
6.4.1 铁电液晶光开关	160
6.4.2 场序彩色显示	160
6.4.3 电控光栅	162
6.5 本章小结	163
习题	163
参考文献	164

第 7 章 增强现实显示技术及液晶器件的应用

李 燕 刘澍鑫

7.1 人眼视觉因素	170
7.1.1 人眼视觉模型	170
7.1.2 深度暗示	172
7.1.3 调焦-辐辏矛盾	174
7.2 增强现实技术及产品	174
7.2.1 虚拟现实技术	175
7.2.2 增强现实技术	176
7.2.3 增强现实主要产品	177
7.2.4 AR 眼镜三维成像机理	180
7.3 头戴式增强现实显示系统	181
7.3.1 头戴式显示系统参数	181
7.3.2 增强现实图像源	183
7.3.3 接目光学系统	184
7.3.4 问题与挑战	186
7.3.5 无视觉疲劳增强现实三维显示方法	186
7.4 基于液晶器件的 AR 应用	190
7.4.1 基于液晶透镜	190
7.4.2 基于聚合物稳定液晶散射片	192
7.4.3 基于液晶偏振旋转器	193
习题	194
参考文献	195

第 8 章 液晶液滴与壳的光子学应用

陈鹭剑

8.1 引言	198
8.2 基础理论	198

8.2.1	向列相液晶液滴与壳的构型	199
8.2.2	胆甾相液晶液滴与壳的构型	199
8.3	液晶液滴与壳的微流控制备技术	201
8.3.1	玻璃毛细管微流控	201
8.3.2	界面稳定与液晶取向的控制	202
8.3.3	基于渗透压的壳尺寸控制	203
8.4	液晶液滴与壳的光子特性与应用	203
8.4.1	液晶液滴的回音壁模式激光发射	204
8.4.2	胆甾相液晶与壳的带边激光发射	206
8.4.3	胆甾相液滴与壳的选择性光反射	209
8.4.4	化学与生物传感	212
8.4.5	液晶弹性体执行器	215
8.5	展望	217
	习题	217
	参考文献	217

第 9 章 液晶等离激元光子学

刘言军 肖 栋

9.1	引言	223
9.2	等离激元光子学和液晶基础	224
9.2.1	表面等离激元	224
9.2.2	液晶	226
9.3	基于液晶的有源等离激元光子学器件	228
9.3.1	电场驱动方法	228
9.3.2	光驱动方法	230
9.3.3	表面声波驱动方法	232
9.3.4	热驱动方法	234
9.3.5	磁场驱动方法	235
9.4	本章小结	236
9.4.1	当前的挑战	236
9.4.2	未来的需求	236
	习题	237
	参考文献	237

第 10 章 液晶光通信与太赫兹调控元件

胡 伟 葛士军 段 薇 陆延青

10.1	液晶光通信元件	240
------	---------	-----

10.1.1 光通信器件背景及应用	241
10.1.2 独立液晶光通信元件	244
10.2 液晶太赫兹器件	254
10.2.1 液晶太赫兹元件	254
10.2.2 液晶太赫兹相移器	255
10.2.3 液晶太赫兹波片	258
10.2.4 液晶太赫兹滤波器	260
10.2.5 液晶可调太赫兹吸收器	264
习题	267
参考文献	268

第 1 章

绪 论

郑致刚

华东理工大学

理学院/材料科学与工程学院

日常生活中，人类所接触到最为广泛的信息主要是声音和图像，通过亲耳所听（获取声音信息）、亲眼所见（获得图像信息）更加清晰地认识事物的现象与本质，从而“消除了随机不确定性”。声音可以在除真空以外的介质中传播，其载体是多种多样的。图像信息的直观性使人们对其依赖比对声音的依赖更强。图像的载体也有很多，古埃及人使用羊皮绘图，我国古代使用的动物甲骨、青铜、竹简，乃至主宰信息社会千年之久的纸张。随着社会高速发展，信息量呈现级数式增长，传统的图像载体已经不能适应人类的基本生活需求，因此具备动态、清晰、色彩绚丽的图像显示器件应运而生。液晶显示器是一种典型的液晶光子学器件，其体积小、质量轻、低辐射、低能耗。自 1995 年夏普开发了全球第一款 20in 液晶电视后，液晶显示器逐渐取代了传统基于阴极射线管的显示器。我国在这方面的起步较晚，但近十年发展突飞猛进。据不完全估计，2017 年我国液晶显示面板的总出口量将达到 9300 万平方米，2018 年中国的面板供应量将位居全球第一。

液晶自 19 世纪末被发现以来，历经了 20 世纪前叶的沉寂、20 世纪中叶的兴起、20 世纪末及 21 世纪初的全面技术革新与蓬勃发展，正在继续谱写新的篇章，迎接新的辉煌！

液晶显示器件作为液晶光子学器件的一类，其优势已深入人心；但显示应用仅代表了液晶光子学应用领域的冰山一角；通过近 20 年的研究，科学家们逐渐发现，除显示器件外，液晶可以非常便利地应用于衍射光学器件、电磁波位相调谐器、光纤传感器、纳米光子器件、微流控器件，乃至高效的激光辐射器；液晶对光的振幅、位相、偏振态的调制，使其还能应用于智能调节玻璃窗，甚至虚拟现实（VR）与增强现实（AR）光学系统；还有些液晶材料具有特殊的光学、电学或动力学效应，表现出传统液晶无法比拟的优势，从而得到了广泛应用。例如，具备光学各向同性特征的蓝相液晶，介电各向异性依赖于信号频率的双频液晶（介电各向异性在低频呈现正值，在高频呈现负值），以及分子具有自发偶极、

响应时间低至几十微秒的铁电液晶。对液晶的研究正在从最初的显示领域扩展至更加广泛的光子学领域。

1.1 液晶的概念及其分子结构

▶▶ 1.1.1 液晶的概念

自然界存在 3 种常见的物质状态——固态、液态和气态。固态物质的原子或分子间距较小，排列紧密，通常满足最密堆积条件，分子排列结构呈现规则的晶格结构，因而其对应 X 射线衍射图案呈现规则的光斑，物理性质上由于其有序性而表现出显著的各向异性。自然界约 98% 以上的物质属于固态，排列表现出一定的晶格结构（晶态），如常见的食盐、糖、雪花等。晶态物质在受热条件下，分子偏离平衡态，晶格结构瓦解，分子间距相应增加，分子呈现无规则的随机排列，物理性质各向同性，物质呈现流动性，即形成液态；进一步加热分子排列仍然无规则，但分子间距大幅增加，即形成气态，因而物质气态时的体积通常远大于其液态和固态时的体积。若一种物质在某一状态时呈现液体的流动性，同时，分子排列一定方向上有序，呈现类似晶态物质的特性，我们称这类物质同时保持液体的流动性和晶体的各向异性，即呈现液晶态；具有液晶态的物质通常称为液晶材料。因此，液晶是一种物质状态。通常，为了叙述便利，也将液晶材料统一简称为液晶。在无特殊说明的情况下，本书中“液晶”均指液晶材料。

▶▶ 1.1.2 液晶的分子结构

液晶的最初发现得益于其特殊的物理性质，即在晶态和各向同性液态之间存在一个流动的类似晶体的状态。但事实上，Reinitzer 在发现液晶态时，乃至后续他与 Lehmann 的通信中都不清楚液晶这种物质的化学结构究竟如何。直到人工合成第一种室温液晶 N-(4-甲氧基苄叉)-4'-正丁基苯胺 [MBBA, 见图 1.1 (a)] 时，人们才对液晶的分子结构有了一些模糊的了解。MBBA 的合成比较简单，但分子内所含的甲亚胺基团易水解，导致液晶相不稳定。随着在液晶化学方面研究的不断深入，1973 年英国化学家 Gray 合成了室温下结构稳定的液晶 4-正戊基-4'-氰基联苯，即熟知的 5CB [见图 1.1 (b)]。为了获得更加稳定的液晶，拓宽液晶相的温度范围，德国 Merck 公司开发了以氰基联苯类液晶为主要成分的混晶材料 E7 [见图 1.1 (c)]，将液晶的商业应用化提上日程。

液晶分子的化学结构通常包含两个部分，一是刚性主干，二是柔性尾链；通常还会在刚性主干的一端引入极性基团以此增加分子的偶极强度。可以用如图 1.1 (d) 所示的结构通式表达一个液晶分子，结构中 X、Y 两个基团可以全部为苯基，或其中一个为苯基另一个为环己基，也可以是含有硫、氧、氮等元素的杂环；连接刚性环 M 和 N 的基团由氢直接连接，或者由 $-\text{CH}=\text{N}-$ ， $-\text{N}=\text{N}-$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $-\text{COO}-$ 等刚性桥键，以保证分子主干的刚性；也可省略，即以联苯、苯基环己基等作为刚性主干。分子末端基团的选择很多，可以是柔性的烷基、烷氧基长链，甚至是含有手性结构的烷基长链；烯烃基也可以作为末端柔性基团，但考虑材料的稳定性通常不采用这类不饱和基团。末端可以对称也可以非对称，通常会会在其中一端引入极性基团增加分子偶极强度，如 $-\text{F}$ ， $-\text{NO}_2$ ，

—C≡N 等。合成上一般采用 Suzuki 偶联反应，配合傅里德-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应获得目标产物，但这不是本书的重点，因此不做详细展开。

液晶的化学结构不仅是其呈现液晶态的直接原因，而且还决定了其物理性质。长共轭刚性主干是其呈现各向异性的主要原因，而且还在一定程度上使液晶保持着排列的有序性；柔性链调节分子之间的相互作用程度，决定材料液晶态的存在与否及材料的黏度等动力学性质。以末端为烷基或烷氧基为例，当碳原子的个数为奇数时材料一般呈现液晶态，当个数为偶数时一般不呈现液晶态，这个特性在液晶化学中也被称为奇偶效应。末端取代基链长应在一定范围内，过长或过短均会导致液晶态的消失。在此范围内，链长与材料黏度成正比，且影响分子排列；一般末端基团链长，液晶呈现近晶相的概率较高，如 4-正庚基-4-氰基联苯 [7CB，见图 1.1 (e)] 和 4-正辛氧基-4-氰基联苯 [8OCB，见图 1.1 (f)]；链短则呈现向列相，如大家比较熟悉的 5CB、MBBA 等。分子的各向异性，包括光学、电学、动力学等方面，取决于分子刚性主干共轭长度与末端基团的对称性。一般而言，较长的共轭分子对提高各向异性程度具有正向作用，但同时也会导致分子刚性过强，液晶态消失；而对称的末端基团则导致各向异性程度下降；刚性主干侧向位置接入取代基，则会导致各向异性程度减弱；从另一方面看，在刚性主干中适当引入杂环也是提高各向异性的有效方法，而且不会提高液晶黏度。由此可见，通过合理的分子设计，结合大量化合物的合成，总结目标产物的性质与分子结构的内在联系就能探索出一套有效的液晶分子设计手段，指导生产实践。

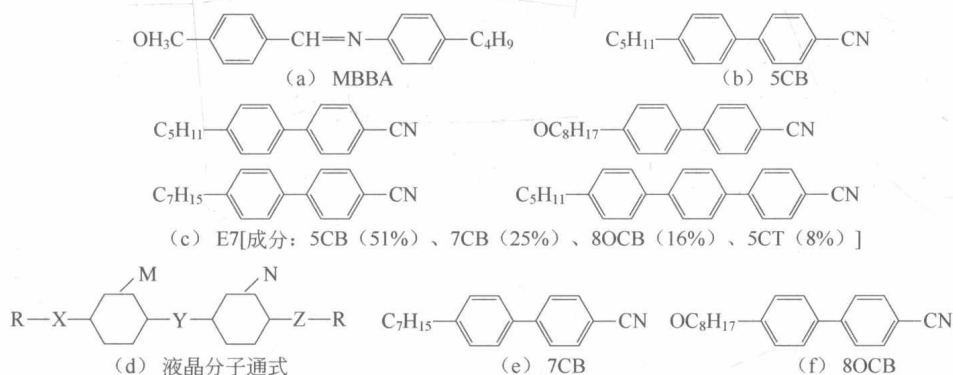


图 1.1 液晶分子化学结构

1.2 液晶的分类

液晶的传统分类方式很多，每种分类都蕴含着液晶成因、分子尺度、外形、排列结构等方面的特征。一般情况下，液晶的分类大致可以归纳为如下几种。

▶▶ 1.2.1 按呈现液晶态的方式分类

按物质呈现液晶态的方式，即液晶态的成因，可分为热致液晶与溶致液晶两大类。

热致液晶是应用最为广泛的一类液晶，广泛应用于包括液晶显示器在内的各类商用器件中。目前所发现的液晶，热致液晶大约占 90% 以上，其液晶态依赖于温度，仅在一定的温度范围内呈现液晶性质，即液晶相的温度区间。例如，MBBA 液晶相的温度为 21~47℃，

5CB 液晶相的温度为 $24\sim 35.5^{\circ}\text{C}$ 。

溶致液晶在商用器件中并不常见，但它广泛存在于生命体内，如细胞膜。溶致液晶一般由溶质与溶剂构成，溶质一般是具有两亲性的分子，溶剂一般为水；其液晶态存在于一定的浓度范围内，不同的浓度所呈现的分子排列结构不同。当两亲性物质的浓度为 $80\%\sim 85\%$ 时，分子排列呈现层状结构 [见图 1.2 (a)]，分子长轴与层法线平行，分子疏水基彼此紧靠，亲水基朝向层表面，层与层之间为水相；当两亲物质的含量为 20% 时，分子排列成柱状胶束，疏水基位于胶束内部，亲水基朝向胶束表面，柱状胶束彼此平行排列，进一步组装成六方堆积，呈现六方相 [见图 1.2 (b)]；当两亲性物质的浓度为 $60\%\sim 75\%$ 时，分子排列成球状胶束，疏水基位于球内，亲水基团朝向球表面，球状胶束按照密堆积方式排列成面心立方结构，形成立方相 [见图 1.2 (c)]。通常在高浓度情况下（一般两亲物质浓度大于 90% ）会呈现反六方或反立方相，表现为疏水基团朝向表面，而亲水基团则位于内部。依据溶致液晶的特性，其一般作为化学模板，提供纳米材料合成所需的反应空间，即纳米反应器；或作为物理模板引导无机纳米粒子或软物质颗粒的有序组装^[1-3]。

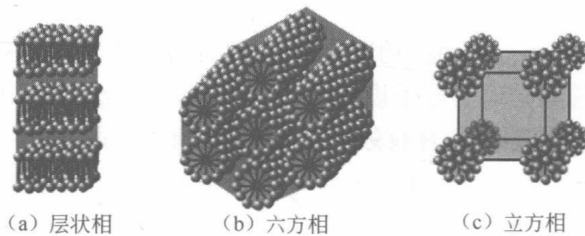
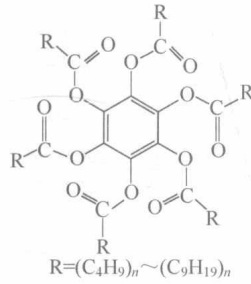


图 1.2 溶致液晶分子结构^[4]

►► 1.2.2 按分子几何外形分类

按分子几何外形一般可分为棒状液晶与盘状液晶两类。目前几乎所有的商用液晶均为棒状液晶，其分子结构具备 1.1.2 节所述特点，一般具有刚性、长共轭结构作为分子主干，末端为柔性链。若棒状液晶分子刚性主干长度为 L 、宽度为 D ，则定义该分子的长径比 L/D 。对于液晶分子，通常要求 $L/D > 5$ ^[3]。1973 年，de Gennes 在其《液晶物理学》中通过理论方式预言过盘状液晶^[5]。4 年之后，印度拉曼研究所的 Chandrasekhar 合成了第一种盘状液晶（见图 1.3）^[6]。盘状液晶的分子结构以刚性平面芳香环为核心，围绕此核心连接柔性链或通过柔性链桥接其他芳香基团。这样其盘面直径通常可达到几纳米，而盘面厚度仅为 1nm 。因而无论是棒状液晶还是盘状液晶，都存在这样一根轴，在轴的方向上分子表现出各向异性的特点。不同于棒状液晶在商用显示器等光子器件中广泛应用，盘状液晶通过分子间的 π - π 作用自发排列形成柱状结构，盘面之间的间距一般约为 0.4nm （由分子结构决定），这样的结构赋予这种液晶在沿着柱状结构的方向上具有较高的电荷传输效率，载流子迁移率达到 $0.1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的量级，通过特殊的分子结构设计可以进一步提高到 $1\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 甚至 $10\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的量级^[7]，因而盘状液晶在光伏器件与分子导线方面的应用研究近几年受到科学界的大量关注。此外，基于盘状液晶特殊的分子结构，日本富士公司也在考虑将盘状液晶用于棒状液晶显示器的位相补偿膜^[8]。

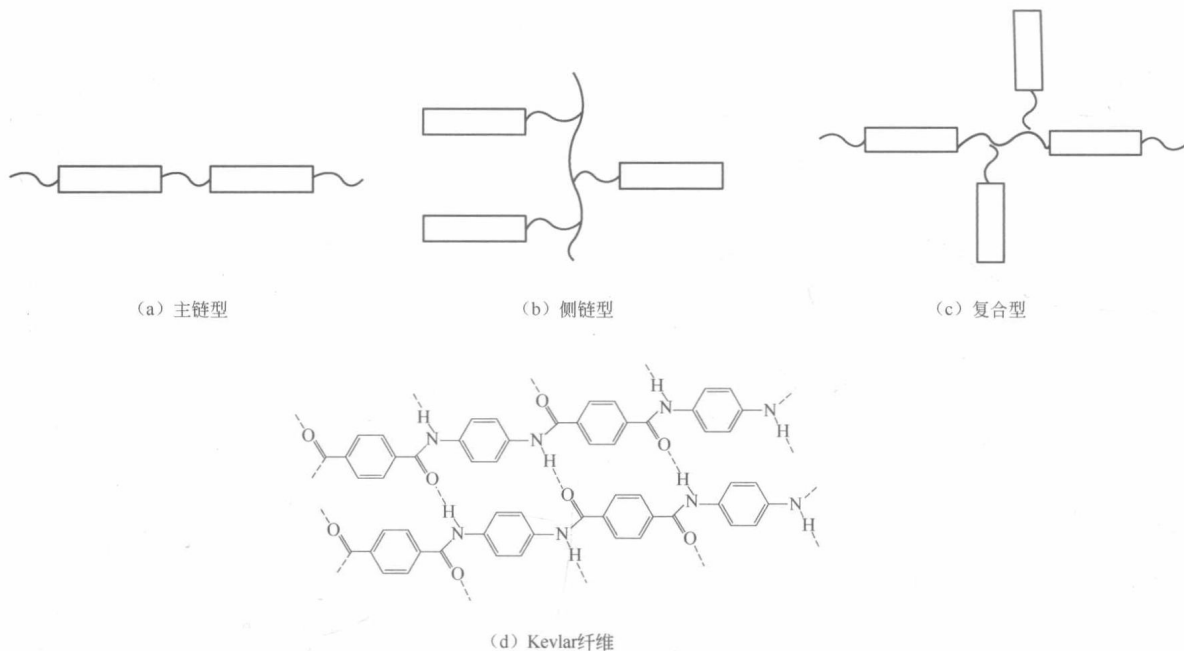
图 1.3 第一种盘状液晶分子结构式^[6]

▶▶ 1.2.3 按相对分子质量（分子尺度）分类

按相对分子质量大小可以分为小分子液晶和高分子液晶。

小分子液晶在显示器件及其他光子器件中较为常用，其相对分子质量小，分子旋转自由度高，因而在相对弱的外场作用下可以产生分子排列上的变化，光学效应随之改变。例如，前述 MBBA、5CB 都属于小分子液晶。从应用的便利性看，一般要求小分子液晶具有比较稳定的液晶态，液晶相温度区间大且覆盖室温范围。MBBA、5CB 等单成分小分子液晶通常无法满足上述要求，因此商用化的小分子液晶通常需要将各类单成分液晶混合，平衡各方面参数，如光学、电学各向异性率、液晶相区间及呈现液晶态的温度等，前述提到的 E7 就是 Merck 公司为了早期无源液晶显示器而开发的混合小分子液晶材料。

早在 1923 年，德国化学家 Vorlaender 就认识到高分子体系内可能存在液晶态。1953 年，Flory 通过格子模型和排除体积理论预言了棒状高分子的液晶相，并很快得到了证实。通常小分子液晶基元通过热、光或催化方式键合，在一定温度下（通常高于室温）呈现液晶相的物质称为高分子液晶。根据液晶基元在分子链内的位置，高分子液晶可以进一步分为 3 类：①主链型高分子液晶，液晶基元处于高分子主链上 [见图 1.4 (a)]；②侧链型高分子液晶，液晶基元悬挂在高分子主链上，主链通常是柔性链 [见图 1.4 (b)]；③部分高分子液晶的主链和侧链上都含有液晶基元，称为混合型高分子液晶 [见图 1.4 (c)]。高分子液晶的基元可以是棒状，也可以是盘状；同样，如前所述，高分子液晶既可以是热致液晶，也可以是溶致液晶。高分子液晶分子之间可彼此交联，产生高分子液晶网络，在外界应力作用下会产生显著的弹性形变。高分子液晶材料独特的分子结构与构象使其展示出相比其他高分子更高的机械强度。1972 年，美国杜邦公司开发了国际上第一款大规模工业化的溶致高分子液晶——聚对苯二甲酰对苯二胺纤维，即熟知的 Kevlar 纤维 [见图 1.4 (d)]，其模量达到 60~140GPa，强度高达 2~3GPa，是铸钢的几倍甚至几十倍，然而质量却远低于钢铁等合金材料，因此是防弹衣、风帆及航空、宇航装备的首选材料^[9]。1976 年，美国柯达公司又开发了基于芳香族共聚酯的第一款热致高分子液晶，该材料可以非常便利地注塑成高强度的工程结构型材，由此引发了高分子液晶在建筑工程领域的新应用。近年来，有关高分子液晶的研究持续升温。通过在高分子液晶基元中引入诸如偶氮等光敏基团，在光刺激作用下发生光致异构化，从而导致液晶高分子的宏观几何结构发生光致变化，使非接触式驱动的光动力机械成为可能^[10,11]；同样，采用液晶高分子共聚物，通过光学全息技术可在其表面产生与光波尺度相当的周期性表面浮雕光子器件^[12]。

图 1.4 高分子液晶^[9]

1.3 液晶的典型相态与结构

物质中都存在平移有序性和取向有序性，当从各向同性液态进入液晶态时，分子的取向有序性逐渐形成，根据有序性的差异，可分为向列相、近晶相、胆甾相。同时，在近晶相里还保持了平移有序性，从而导致其区别于向列相的特殊排列方式。排列结构的差异导致各相态对应的光学织构具有显著的差异；同时，X射线衍射的结果也不同，据此为液晶相的判别提供了比较可靠的光学手段。

▶▶ 1.3.1 向列相

向列相 (Nematic, 以 N 表示) 是目前最常见和应用最广泛的液晶相, 是最基本和最重要的相态。前述的 MBBA、5CB 及混合液晶 E7 的液晶态都属于向列相。向列相液晶的分子排列一维有序, 但分子质心无序, 即不存在平移有序性 [见图 1.5 (a)]。该有序方向为分子指向的热力学统计平均结果, 定义为一单位矢量, 称为指向矢, 以 n 表示, 且 $|n|=1$ 。对于棒状液晶而言, 分子指向定义为其长轴方向; 对于盘状液晶而言, 分子指向定义为其分子盘面的法线方向。在无外场刺激作用下, 无论棒状还是盘状液晶分子不呈现偶极效应, 因此指向矢的正向和反向是等价的。通常分子排列的有序性指液晶分子长轴沿着指向矢方向排列的程度。为了对这种有序性进行定量化的描述, 将分子长轴与指向矢夹角 θ 余弦的统计平均的二阶勒让德多项式定义为有序度 S , 即

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1.1)$$

向列相这种分子排列形式在正交状态偏光显微镜下呈现黑色丝状纹理, 黑丝的两端由分