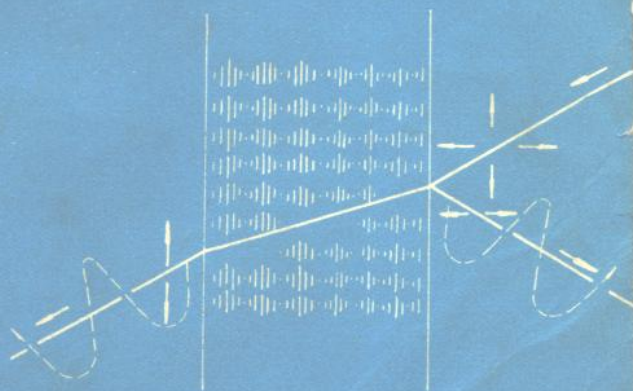


国外

液晶及其应用



上海科学技术情报研究所

国外液晶及其应用

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

*

1971年10月出版

代号: 1634028 定价: 0.50元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路,跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规,尽量采用先进技术,在一个不太长的历史时期内,把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们的方针要放在什么基点上?放在自己力量的基点上,叫做自力更生。

对于外国文化,排外主义的方针是错误的,应当尽量吸收进步的外国文化,以为发展中国新文化的借镜;盲目搬用的方针也是错误的,应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化。

54.251
348

2006/50
(21476/59)

前 言

在无产阶级文化大革命伟大胜利的大好形势推动下，为赶超世界先进水平，我们遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，编译了这本《国外液晶及其应用》，以供读者参考。

液晶(液态晶体)是一种有机化合物。在一定温度范围内，它呈现出介于液体和晶体之间的状态，既具有液体的流动性又具有晶体的光学特性，而其颜色或透明度随温度、电场、形变、吸附气体等条件的变化而变化。液晶的这些独特性能受到了各方面的注意。

至今，液晶已可应用于诸如：温度指示、微波测量、无损探伤(包括医学上癌症、灼伤等的检查)、钟表显示、电子录象、电视显示和核磁共振研究等方面。上述这些应用，一些业已实用化，一些日趋实用化，还有一些目前尚在研究和探索阶段。

本书所选的文章述及液晶的典型合成方法、基本特性以及各个领域中的应用。其中较多地介绍了液晶在显示应用方面的研究情况。

在编校过程中，承有关单位大力协助，纠正了不少错误。但由于我们认真学习毛泽东思想不够，业务水平有限，对液晶又不熟悉，书中缺点和错误一定不少，谨希读者批评指正。

《国外液晶及其应用》编译组

目 录

1. 液晶及其应用	1
2. 液晶的合成	20
3. 向列相液晶的宾主相互作用	36
——一种新型的电光效应	
4. 液晶在显示方面的应用	39
5. 反射式液晶电视显示	51
6. 温度效应显示装置	57
7. 场效应显示装置	64
8. 液晶矩阵显示装置	78
9. 液晶在摄影机方面的应用	84
10. 液晶在无损伤探测方面的应用	90
11. 液晶热显示在宇宙航行工业中的应用	99
12. 液晶在钟表方面的应用	107
13. 液晶在微波测量方面的应用	113
14. 采用液晶薄膜显示声场图	120
15. 用于电子束记录的液晶介质	122
16. 液晶中光谐波的发生	136
17. 液晶在其他方面的用例	147

09876

1. 液晶及其应用

自从1888年莱尼茨尔 (F. Reinitzer) 发现液晶, 随后由雷蒙恩 (O. Lehmann) 从事了大量研究工作以来, 人们对液晶的兴趣达到了最高峰。到1915年, 雷蒙恩对这一工作化了25年时间, 并写了四本书。然而, 由于当时人们普遍把液晶看做是实验室的珍品, 并无科学或实用价值, 致使液晶的发展大受阻碍。

我们现在应用的所有特性, 均为雷蒙恩所首先发现。他在那本有关液晶的最后著作中, 曾提出过液晶的许多应用 (基本上根据功率转换)。然而, 他的看法被证实是不切实际的。

在雷蒙恩之后十几年里, 液晶没有被实际应用, 直至二十世纪三十年代, 当约翰·特雷尔 (John Dreyer) 发现了液晶受摩擦时能在表面上排列成行, 他找到了一种由挥发性溶剂和二色性染料混合而成的特殊类型的物质, 在溶剂蒸发后成为线偏振器。线偏振器至今仍是以这种方法制造的。

当时, 液晶的独特性能尚未使用在最终的成品中, 而仅使用在制造过

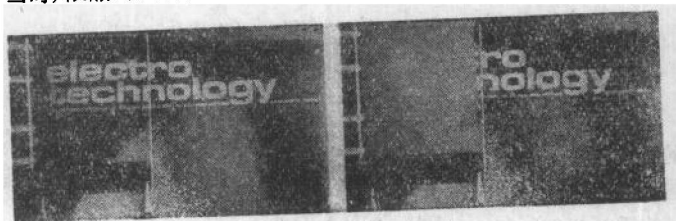


图1 动态散射显著地影响光的透射

左: 不加电场时, 正常取向的向列相液晶

右: 液晶盒上加40伏电压使图面被遮, 盒厚25微米

程中。直至五十年代才对液晶的应用作了尝试。第一个应用是用胆甾相液晶作热图形测量,即1963年发表的专利,它利用了胆甾相液晶的独特温度灵敏性。雷蒙恩曾察觉到胆甾相液晶随温度变化而改变其颜色,但他并未指出这种液晶可用作温度计或温度记录器。

约在同一个时期,在德国的弗莱堡,从二十世纪二十年代以来一直在另行进行着液晶的研究。特劳尔·恩格勒脱(Derald Englert)和阿尔弗莱德·沙波(Alfred Saupe)发现:非液晶的分子,在溶于液晶物质中时就会和溶剂处于一样状态,溶质分子就排列成行,并且分子的性质可以测定。

1967年,美国无线电公司(RCA)的礼查·威廉姆斯(Richard Williams)发表一个专利,叙述了动态散射并介绍了现有的各种结构。雷蒙恩已经知道了液晶在电场中的性质,但在那时,计算机、电视机、固态器件对他来说还是遥远的将来的事,故还不能想象到将液晶用于低功率显示。

开始,雷蒙恩把液晶划分成两大类:晶状液体和液态(或流动的)晶体。后来,弗利特尔(G. Friedel)又把它们分成三类:即向列相,胆甾相和近晶相。向列相和胆甾相是具有光学特性的液体。近晶相则是处于晶体和液体之间的真正的中间状态,其分子以层状排列,故只在特定的方向流动。至今还未发现近晶相的应用。然而它具有不同的和独特的性能,而这些特性想必会造出令人向往的器件。

本文仅考虑向列相和胆甾相液晶及其物理性质与至今业已实现的应用的关系。

一、向 列 相

1. 正光学特性

一般来说,液晶物质是各向异形的有机分子,且由长度比横截面长得多的分子所组成。因此,尽管长度和横截面的比和分子的线度变化很大,这些分子大体上呈雪茄烟状。

物质的液晶状态是通过一级相变,从固体和各向同性液体中分离出来的。当材料自各向同性液体中冷却而形成向列相时,就呈现混浊状(一整块样品成为一个胶悬体)。从仔细的观察中得知,混浊不是由于(如在

胶体中的)离散粒子的散射,而是由于折射率的连续变化。

向列相具有长程有序结构,其邻近分子的长轴的平均方向几乎是平行的。在整个材料体内,长轴的平均方向以连续形式变化,机械畸变对排列的影响可用弹性模数来描述。

在最低自由能以外的状态下,排列中会存在奇异点,从而引起光的不连续性,在偏振光里出现暗线。这就是“向列相”一词的来源,此词在希腊语中是“线”的意思。这就是由于排列和折射率之间的连续变化——对应,因此引起了向列相出现混浊。这种光学各向异性是向列相最显著的(和有用的)特性。

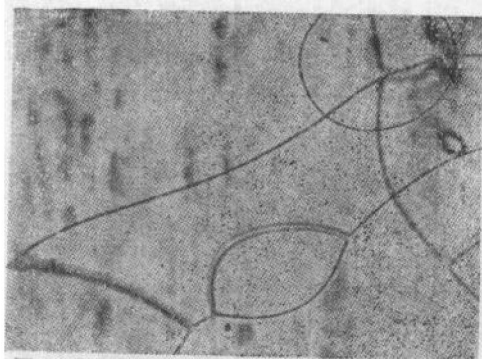


图2 线状的网纹(暗线)是向列相液晶名字的来源

首先考虑形成向列相的一种普通材料,例如:4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯。这种长共轭形向列相材料的极化率平行于长轴时比垂直于长轴时要高。光速为 $\sqrt{1/\mu\epsilon}$,其中: μ 是磁导率, ϵ 是介电常数。可立即看出,电矢量平行于分子轴这一方向的光速最小。

但电矢量取向垂直于分子长轴时,光速最大。因此,如果分子排列成行,分子的长轴就可决定一个方向,对此方向,平行于长轴的光线传播将具有最大速度而与偏振无关。

对这样排列的分子系统,当光和长轴方向成一个角度入射时,光就以具有不同速度的两个波传播,它们叫做寻常光和非寻常光,这一现象称为双折射。当光的传播方向平行于长轴时,不发生双折射,在晶体光学

中,这一方向称做光轴。

按晶体光学来讲,这种材料是单轴的并且是正光性的(传播的最大速度方向是平行于光轴的)。在这种情况下,就得到一个其特性方向平行于光轴的向列相。一般讲,这一重要的方向(导向)不一定是光轴。有许多材料不一定是正光性的。

2. 在偏振光中的特性

通常是在偏光镜或偏光显微镜中用偏振光来观察这种特性的。在偏振光中,如插入第二个偏光器(检偏器),光的透射就取决于检偏器与起偏器之间的角度。光的强度可用马吕定律: $I = I_n \cos^2 \theta$ 来描述,式中 I 是透射光强, I_n 是来自起偏器的光强, θ 是检偏器与起偏器之间的夹角。

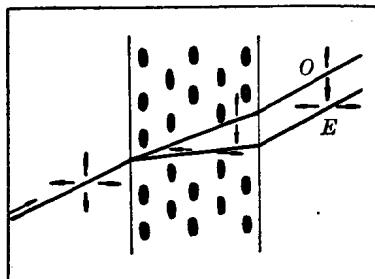


图3 向列相液晶内的双折射,将入射光分裂成二束光线(E 与 O)

如在偏光镜中插入一单轴液晶,使其光轴平行于光传播方向,则看不到任何效应。但如果光轴的任何分量不处在由电矢量和传播方向所确定的面内,或不在由此平面的法线和传播方向决定的平面上,就发生偏振变化。

若光轴在垂直于线性偏振波传播方向的平面内,光入射到液晶时,就被分成偏振平面相互垂直的二个分量。一个分量($E_{\parallel}$)平行于光轴,另一分量($E_{\perp}$)垂直于光轴。这两个分量可写成为:

$$E_{\parallel} = E_0 \sin \phi \exp[-i(\omega t + 2\pi n_o Z/\lambda)]$$

$$E_{\perp} = E_0 \cos \phi \exp[-i(\omega t + 2\pi n_e Z/\lambda)]$$

式中: ϕ 代表入射光的偏振方向与光轴垂直线之间的夹角; E_0 为入射光振幅; ω 为光的角频率; Z 为晶体的厚度; n_0 和 n_e 各为寻常光折射率和非常光折射率; λ 为波长。

如取其分量之比

$$(E_{\parallel}/E_{\perp}) = \tan \phi e^{i\delta}$$

式中

$$\delta = (2\pi/\lambda)(n_e - n_0)Z^*$$

因此, 光在通过液体时发生变化, 不是改变振幅值, 而是改变相位关系, 如 $\delta = n\pi$, n 为整数, 就有

$$(E_{\parallel}/E_{\perp}) = (-1)^n \tan \phi$$

或者从液晶中再次出现有线性偏振波。

如 $\phi = 45^\circ$, $(\Delta n Z/\lambda) = 1/4$, 则 $(E_{\parallel}/E_{\perp}) = \exp(-i\pi/2)$ 或两个分量互为直角和大于 90° 的相位差。因此, 合成的一个矢量, 其角度随空间和时间而旋转, 这种情况称做圆偏振。如 $(\Delta n Z/\lambda) = 3/4$, 再次获得圆偏振, 但旋转方向相反。 δ 的其他值为椭圆偏振。

如在两个交叉的偏振器之间放一液晶, 可发现所观察到的光强 I 值为:

$$I = E^2 = E_0^2 \sin^2 2\phi = \sin^2(2\pi Z \Delta n/\lambda)。$$

当光轴平行或垂直于偏振器时就无光透射。在这些消光位置之间, 45° 时可观察到最大光强。

我们所要决定的物理量是相对折射率和导向取向。在交叉偏振片之间用偏光显微镜所观察到的特征图形是由折射率和导向取向所决定。这些光学图形叫做网纹(texture), 更普通些叫做液晶形态。

3. 薄层中的可见效应

在向列相中寻常光和非常光的折射率很不相同, 平均相差 0.2 或更大些。这种特别高的双折射使光学效应可在相当薄的薄层中观察到。例如, 4, 4'-二甲氧基氧化偶氮苯材料, 对于绿光的四分之一波长厚度(取决于样品的温度)约为 $1/2$ 微米。

向列相另一有趣的性质是线偏振光的二向色性, 即择优吸收一个方

* 原文 Z 漏掉了。(译注)

向的偏振光,此方向平行于光轴或垂直于光轴。

如用一简单化合物,例如 4, 4'-二己氧基偶氮苯,可发现对电矢量平行于光轴偏振的绿光有相当强的吸收。这一性质用来决定线偏振光的二向色性材料的光轴或导向方向。

在某些场合下,还有另一叫做旋光性的光学性质,这是指样品中偏振面的旋转。这一效应可用右旋和左旋圆偏振光传播速度不同来描述。对这两个方向相反但振幅相等的圆偏振光分量来说,两者的含量往往就是一个线偏振波。

当观察一液晶时,已提到的特性都起作用。当使用白光观察时,双折射 Δn , 对某些波长来说, $\sin^2 2\pi \Delta n Z / \lambda$ 将是零。因此,这一波长就消失,而看到和消失波长有关的彩色。

因此,从光学观察中能决定相对的双折射、导向的方向以及二向色性的轴(如存在的话)。在我们考虑的所有情况中,液晶是单轴的而光轴平行于导向。

4. 视觉效应所表示的性质

用偏振光或不用偏振光观察液晶能在向列相的肉眼观察与其力学、

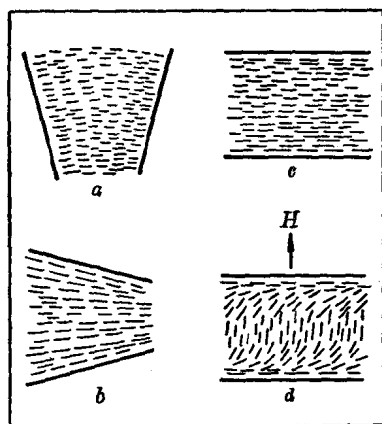


图4 取决于盒的几何形状以及电磁场的向列相液晶内的畸变

电学和磁学特性之间提供直接的关系。因此在熔融大块向列相时，就可见到由于光轴方向变化所引起的散射。把这种材料放于偏光显微镜载物台上，可见到由于光轴方向变化而产生的图形。

通过偏光显微镜，我们能推断出许多液晶相的性质。首先，从光学上的观察，能确定有许多光轴方向急速变化的线状区域，但是表面的光轴方向则不然。其次，看到材料易于流动，趋向于在正光轴方向定向。因此，若用机械形变将光轴方向移动，它将回复到其原来位置。

因此，液晶系统基本机械特性是：向列相是连续的，不能承受切应力。但是它和真正的液体一样，能随容器的形状而变形。若扰乱了取向的方向，它就要趋向排列成行。因而，排列的方向表示自由能最小的状态，而重排列则相似于固体内的弹力。

根据现存的平面不足和液晶在表面的定向排列，也能推断出不同方向的表面能是不同的，这和它对光轴的取向有关。从流动特性中看出粘度不再是标量函数，而与流动的方向有关。正如折射率是各向异性的一样，粘度与弹性系数也是各向异性的。

可以使向列相液体成为一薄层，致使分子的长轴方向均匀地取向。将向列相液体放在以平行方向一起摩擦过的玻璃滑板可达到上述目的。分子的长轴将沿摩擦方向而排列并具备了光轴平行于表面的单轴晶体的特性。在此情况下，材料变成透明。

向列相的显著性能是：a) 不能承受切应力；b) 有在主要方向上择优排列成行的趋向。

假设面积为 a 的均匀排列向列相材料的平面与另一平面（材料分子取向与第一平面成 ϕ 角）的距离为 Z ，则所产生的力矩是

$$T = a\phi k/Z$$

式中 k 是作用常数。

这个力矩应有的能量是：

$$E = \int T d\phi = \int (a\phi k/Z) d\phi = a\phi^2 k/2Z^*$$

* 原文式中为 $\int (a\phi k/Z) k d\phi$ ，应是 $\int (a\phi k/Z) d\phi$ 。（译注）

汉斯·查恰(Hans Zocher)首先对作用常数 k 作了计算。对 4, 4'-二甲氧基氧化偶氮苯在 120 度时从磁场数据导出 k 为 2×10^{-7} 达因。

这使我们能看清用液晶做成的检测器的本性。因为 k 极小, 即使很小的力也能影响取向。因而, 可以考察 0.1 毫米的薄片内的自由能。90 度的扭转需要 3×10^{-6} 尔格/厘米² 或 3×10^{-13} 瓦·秒/厘米²。此值远在阈效应之上。这仅可以看作是平行偏振镜之间的扩展。因而, 可以期望用 10^{-14} (瓦)/厘米² 的输入功率来调节液晶系统。

5. 向列相的电磁(场)效应

向列相液晶内的电场与磁场效应是很低的弹性系数、大的双折射、以及各向异性的磁导率与介电常数的直接结果。电场主要使液晶形变而降低总的自由能。

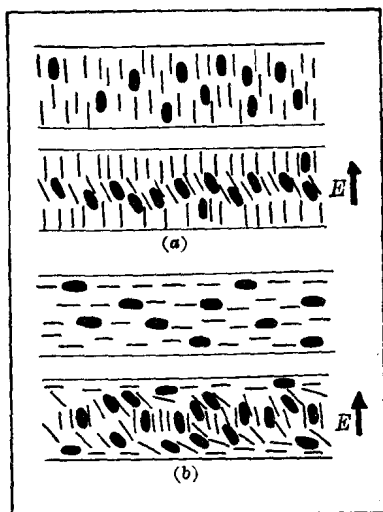


图 5 向列相薄膜内的宾-主效应。当电矢量平行于长轴时, 大的二色性分子吸收光。按原来分子排列的情况, 所加的电场可使光被挡住(a)或透射(b)

倘若取一正单轴晶体并用极细的丝吊在电场内，将发现光轴会与电场平行。若使用负单轴材料，光轴就会转离电场方向。净力矩将是电场与位移的矢积。

向列相液晶的性能与此相似，因为在细丝上的力矩相当于作用在液晶排列取向的力矩。因而在用电场扰乱液晶结构之前，必须克服取向排列的影响。此时的电场为

$$E = (\pi/d)(k/\Delta\epsilon)^{\frac{1}{2}}$$

式中： d 是电极间的距离

ϵ 是介电常数

对于平行电极，电场的阈值降为所加的电压或 $V = \pi(k/\Delta\epsilon)^{\frac{1}{2}}$ 。层厚的变化不会影响器件的均匀性。因而在向列相液晶的应用中不需严格控制两个平行电极的间距。液晶的纯粹场效应没有被广泛使用，但可用于光的调制。

已经制成这样一种型式的测试装置，这种装置呈现可变的双折射，并在 25 伏的作用下通过牛顿彩色的整个范围。对此项应用，材料的电阻率应尽可能高。

将这种效应用作检测器或电路中的元件时，为要获得高的灵敏度，加在液晶上的偏压必须高于阈电压。进行过加磁场使阈扰乱的试验并已于检测光中的电场强度。这项应用的意义，在于电矢量是直接检测的，而不在于它具有有一极高灵敏度。

6. 场效应的新应用

使用正电性材料，已有几种排列成行原理的新应用。加进一对偏振光择优吸收的二向色性染料，就能够得到一种调光系统。倘若材料的排列平行于表面，光将在一个偏振方向被吸收。倘若加上电场，材料将平行于所加的电场而排列成行，光就透射。这种效应称为“宾主互作用。”

在化学上广泛使用相似的效应作为分析器件来研究有机材料的择优吸收。使用这种技术，将液晶排列成和二块板平行，并使上面的板和下面的板成直角，可得良好的结果*。没有电场时，是一种扭曲结构。然而，加

* 原文如此，物理含义不明。（译注）

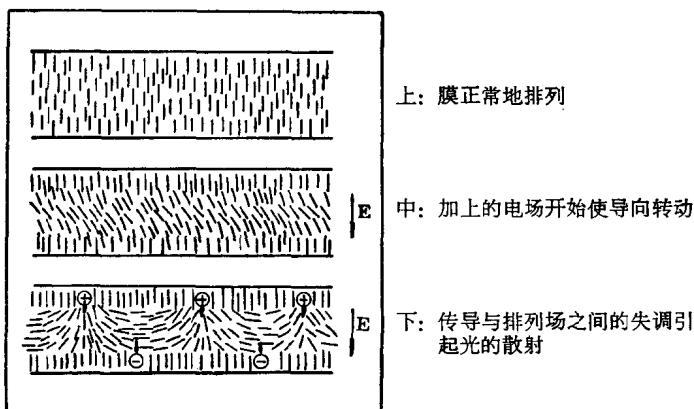


图 6 动态散射使向列相薄膜畸变

上电场后, 材料排列成平行使光透过。倘若加进一种吸收系数大的材料(如亚甲蓝), 则不需偏振器就得到最佳的结果, 并能用于反射或透射。

所有这些效应的响应时间由衰减的机械弛豫所决定, 因而和试样的厚度有关。在二向色性(或宾主)材料的情况下, 使用薄层可得甚快的响应。对 12 微米厚的层, 在 4×10^4 伏/厘米的电场下, 接通时间约为 5 毫秒, 恢复时间约为 100 毫秒。

倘若向列相液晶对直流介电常数是负单轴性的, 那末外加的电场将使长轴旋转而偏离电场的方向。这种旋转将使电流分量平行于板面, 此电流分量将产生与时俱增的电荷净分离。这使液晶排列平行于电场。

在有足够的转矩使液晶返回到电场的方向时, 就有质量迁移的净旋转。这种在向列相液晶内的连续运动称为动态散射。动态散射的二项条件是:

- a) 液晶排列方向必须不与所加电场的方向相平行。
- b) 液晶必须具备一定的导电性。

许多效应支配着动态散射的响应时间, 但是也可加交流电场来控制。接通时间能短达 10 毫秒。然而衰减时间由扰乱的弛豫所决定。

示波器中的图示曲线表示了不同条件下的弛豫。加 5 千赫的电场会

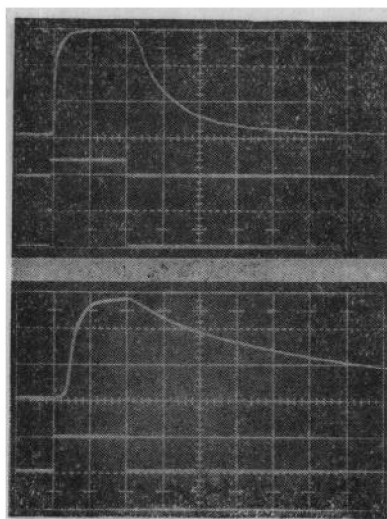


图7 上图, 40 毫秒, 50 伏脉冲加到正常取向的向列相液晶盒产生动态散射的双迹示波图
 下图, 40 毫秒, 75 伏脉冲(带有后续 5 千赫方形波)的相似扫迹。较高的电压改进上升时间, 而方形波减少弛豫到正常取向的时间

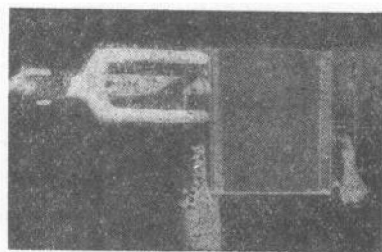
使时间常数减少许多倍, 因其趋向于破坏向列相内的不连续性。用透射的与反射的非偏振光时, 在广阔的范围动态散射是可见的, 这就克服了与偏振器有关的固有限制。

二、胆 甾 相

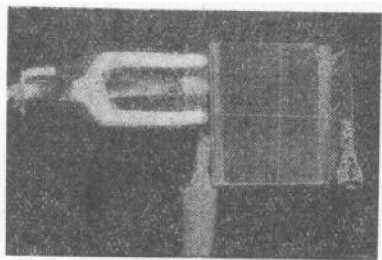
1. 负光学特性

胆甾相结构是单轴负光性的。这是由于甾醇分子的宽广的构型的缘故, 其分子排成一行, 致使光轴平行于分子(层)的法向。这意味着平行于光轴的入射光的速度最小。

胆甾相的另一不寻常特性是旋光性极强, 为其他旋光性材料的许多倍。这就是说倘若线偏振光沿光轴透射, 电矢量的方向将旋转。因而由



(a)



(b)

图8 向列相液晶显示栅网图样

(a) 没有加上电压; (b) 栅网与导电表面间 40 伏电压, 显露了 $0.1 \text{ 吋} \times 0.1 \text{ 吋}$ 的栅网, 线粗为 0.004 吋 。盒厚是 12 微米

电矢量与传播方向所决定的偏振平面将旋转一与材料厚度成正比的角
度。旋光性石英在可见光谱范围内将偏振平面旋转 20 度/毫米 。在有些
情况下, 胆甾相结构能使偏振平面旋转达 18000 度/毫米 (或 50 转)。

与旋光性有关的是圆偏振光的二向色性。非偏振光入射在胆甾相液
晶上, 就被分成二个分量: 一个分量的电矢量是顺时针旋转(右旋)的, 另
一个是逆时针旋转(左旋)的。按照特定的材料, 一个分量将透射而另一
个分量将散射。在白光照明时圆偏振光的这种散射给胆甾相一种虹彩。
彩色随材料、温度、光的入射角及观察角而变化。

胆甾相液晶的独特的光学性能表明一种胆甾相液晶的分子排列, 这
种排列可用一盒卡片来表示, 卡片的一个角向上弯, 每张卡片对应于一个