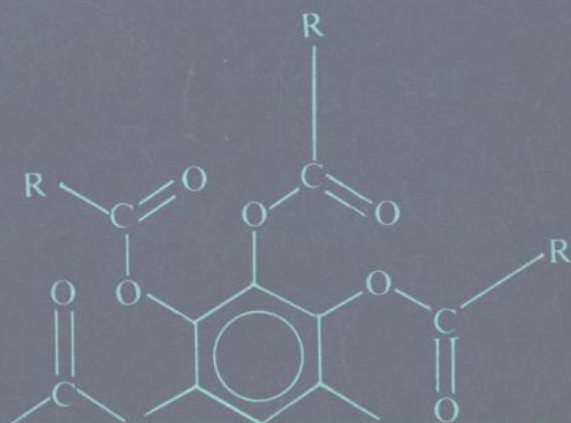


YEJINGZHI SHI

液晶知识



〔日〕立花太郎 等著



科学普及出版社

54.9671
151

液 晶 知 识

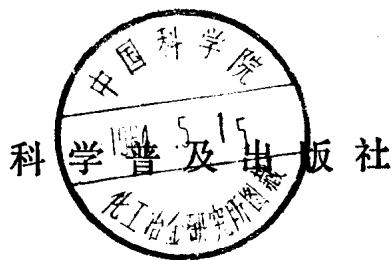
〔日〕 立花太郎 等著

谈漫琪 丁学泉 编译

贝时璋 刘铸晋 等校

126476/26

22853/57



内 容 提 要

本书从物理、化学、生物方面，全面系统地介绍了有关液晶学科的基础知识和实际应用的发展前景。

本书对基本概念阐述得比较清楚，取材新颖，内容丰富，适合理工科大专院校有关师生及科技人员阅读。

液 晶 知 识

[日] 立花太郎 等著

谈漫琪 丁学泉 编译

贝时璋 刘铸晋 等校

责任编辑：田 一

封面设计：窦桂芳

科学普及出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京四季青印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：6⁵/₈ 字数：144千字

1984年1月第1版 1984年1月第1次印刷

印数：1—9,000册 定价：0.70元

统一书号：13051·1352 本社书号：0662

译 者 的 话

液晶是介于固态与液态之间各向异性的流体，是新发现的一种物质状态。液晶态的发现，打破了人们关于物质三态（固态，液态，气态）的常规概念。现已发现有数千种以上的有机化合物具有液晶态。液晶，作为一种新的物态和新的材料出现具有其重要意义。此外，它还与生命现象有着密切关联。近年来，随着科学技术的飞速发展，有关液晶的基础研究进展很快，实际应用技术的开发日新月异，它已引起人们极大的重视。

液晶是一门综合性的边缘学科，因此，要对液晶有一个全面的了解，就得具备物理、化学和生物学各方面的知识。到目前为止，虽然有关液晶的外文专著不少，但都局限于某一特定方面。由日本液晶学界立花太郎等六位著名学者联合执笔写成的“液晶”一书，确是一本很有参考价值的科普书籍。

该书由日本共立出版社于1972年初版，至1977年已经是第七次修改印刷。我们根据此书的1977年版本进行编译。编译时，我们尽量按照原文，也对一些较新的进展进行了补充。在“液晶物理”一章中，原著采用数学表达式较多，为力求通俗易懂，对该章的某些数学表达式作了删节并做了一些文字补充，另请林磊同志写了一节：液晶物理进展。

由于知识有限，时间仓促，不当之处，欢迎批评指正。本书承蒙贝时璋教授和刘铸晋、童寿生、林磊教授分章校阅指正，在此表示衷心的感谢。

译 者

1982年6月

37596

原 序

近年来理工学科书籍的发行数量相当惊人，其中象“液晶”这样的小丛书也是如此。

众所周知，液晶这个术语出现在报导中只是最近十几年的事。自1888年人们发现液晶以来，它一直只见于物理、化学的教科书中。可是，进入二十世纪60年代，随着科学的发展，人们相继开发、研制了温度计，显示装置等等，因此极大地引起了人们对液晶学科的重视。目前，计算器用，钟表用液晶显示元件已被广泛采用，其特点是电力消耗低，显示鲜明，可靠性高，品质优良，成本低。

然而，应用技术的急速发展，往往容易忽略对液晶学科的全面了解。因此，本书的着重点是在全面综述液晶发展历史的基础上，进一步介绍当今世界液晶学科研究的现状。立花先生编写的第一章——“液晶的发现”，简明扼要地阐述了液晶的基础知识。小村和舛林先生编写的第二、三章——“液晶物理”、“液晶化学”，着重介绍了液晶基础理论研究的现状。生物液晶在液晶学科的发展中占有极其重要的地位，铃木先生编写的第四章——“生物体系中的液晶”圆满地回答了这些问题。最后，本多、锄柄先生编写的第五章——“液晶的应用”，尤为引人注目，它清楚地告诉我们近十几年来液晶学科在实际应用中取得了显著的成就。

本书虽不足200页，但结构严谨，层次清晰，内容系统、全面。是一本较好的科普书籍，同时也是一本比较先进、令人鼓舞的液晶学科领域的综合记述。随着学科的发展，我们期待着会有更好的液晶丛书出现。

编 者

井口洋夫(1972.11.)

目 录

第一章 液晶的发现	1
1-1 前 言.....	1
1-2 液晶的存在.....	3
1-3 液晶的发现经过.....	6
1-4 对介晶相的认识.....	8
1-5 液晶的观察.....	16
1-6 近晶相液晶.....	12
1-7 向列相液晶.....	15
1-8 胆甾相液晶.....	19
1-9 溶致液晶.....	23
第二章 液晶物理	26
2-1 液晶的唯象理论.....	26
A. 连续体理论.....	26
B. 磁场排列取向.....	28
C. 热涨落与光散射.....	31
D. 电场效应.....	34
2-2 液晶的分子理论.....	41
A. 液晶的点阵模型.....	41
B. 液晶的连续空间模型.....	44
C. 硬棒状分子系统的相变.....	51
2-3 其它有关液晶物理的一些问题.....	54
A. 溶致液晶.....	54
B. 液晶的集体模与自扩散.....	57
C. 其它问题.....	62

2-4 液晶物理进展	64
A. 盘形分子液晶	64
B. 重入现象	67
C. 铁电性液晶	69
D. 薄膜与二维相变	72
E. 近晶A相	74
F. 缺陷	77
G. 其它	78
第三章 液晶化学	79
3-1 液晶的化学结构	79
A. 具有液晶相物质的分子结构	79
B. 近晶相、向列相以及胆甾相液晶和分子结构	82
C. 混合液晶	87
D. 溶致液晶	90
3-2 液晶的有机化学	91
A. 液晶的合成与纯化	91
B. 作为反应介质的液晶	105
3-3 液晶的高分子化学	107
A. 液晶单体的聚合	107
B. 液晶溶剂中的聚合	108
C. 嵌段共聚物的溶致液晶	110
3-4 液晶的物理化学	113
A. 热性质	113
B. 其它性质	116
C. 液晶在物理化学研究方法中的应用	118
第四章 生物体系中的液晶	125
4-1 现代生物学的特征和成果	125
4-2 生物学的根本问题和液晶	127

4-3	能量获得的形式和液晶	130
4-4	光信号感受器和液晶	134
4-5	生物液晶的研究历史	139
4-6	生物组织中的液晶	141
4-7	类脂和水系液晶	145
4-8	脂蛋白质的液晶转变	154
4-9	PBLG液晶和磁场, 电场排列取向	157
第五章	液晶的应用	163
5-1	液晶的性质和应用的可能性	163
5-2	电光效应及其应用	165
	A. 液晶的电光效应	165
	B. 电光效应的应用	185
5-3	热效应及其应用	190
	A. 液晶的温度与光学性质	190
	B. 热性质的应用	194
5-4	其它性质和应用	198
	A. 压电效应	198
	B. 液晶的光化学	201
	C. 液晶的光生伏特效应	202
	D. 化学物质的吸附和颜色变化	203

第一章 液晶的发现

1-1 前言

自1888年奥地利植物学家莱尼茨尔 (F.Reinitzer) 发现液晶以来, 至今已经历了将近一个世纪。但回顾起来, 流逝过去的漫长岁月, 由于历史条件所限, 人们对液晶的结构和性质了解甚少。直到近十多年来, 液晶的研究成果才逐渐地从科研实验室进入到实际应用领域, 它作为新的工业材料已被人们所重视。

现在让我们简要地重温液晶学科发展的几个阶段。早期, 许多科学家就曾抱着探索奥秘的愿望, 积极从事着有关液晶的研究, 积累了一些珍贵的实验研究资料。令人遗憾的是, 当时的研究成果、专题、论文等保存下来的却寥寥无几。据文献记载: 比较清楚的是远在三十年代初期曾召开过二次有关液晶学科的学术讨论会。

后来, 经过科学家们长期辛勤地研究, 对液晶有了新的认识。但直到本世纪五十年代, 尚未见其有重大突破性的科研成果。好象液晶科学研究和学者们的关系有所疏远似的。另外, 本世纪五十年代中期以前, 液晶学科和其它学科分支的联系也很少。就当时液晶学科的研究状况而言, 也往往是罗列现象, 缺乏内在联系。

随着对物质的结构和性质研究的飞跃发展, 人们逐渐加深了对液晶结构特性的了解, 这才使探索液晶奥秘的研究历史发生了重大转折, 逐渐形成一些新的概念和理论, 从而对

液晶现象也给予了符合客观实际的解释。与此同时，愈来愈多的科研成果在实际应用中取得了可喜的进展，这又反过来促进了液晶学科基础研究的发展。

1958年，法拉第学会曾举办过液晶专题讨论会，会后出版了文献汇编——“大分子和液晶”。这时，美国的韦斯廷豪斯（Westing house）研究室的弗加森（Ferguson）小组也着手开始研究液晶分子结构、光学性质及工业实际应用的可能性。经过几年的刻苦钻研，反复实验，1963年他首先用胆甾相液晶制成了依据颜色变化来测定物体表面温度分布的温度计。这使液晶研究向着实际应用领域大大地向前推进了一步，引起国际液晶学界的强烈反响。本世纪六十年代中期以后，随着微电子工业、航空工业、激光、微波以及全息照相等新技术的迅速发展，相应地也迫切需要使用一些对低能量激励有灵敏反应的物质。特别是1968年RCA公司的海尔迈耶（Heilmeyer）发现向列相液晶的透明薄层通电时会出现混浊现象（即电光效应）以后，相继发现了许多新型的电光效应。本世纪七十年代以来，液晶已被广泛地应用到许多尖端新技术领域中。例如：电子工业的显示装置；化工的公害测定；高分子反应中的定向聚合；仪器分析、航空机械及冶金产品的无损探伤和微波测定；医学上的皮癌检查、体温测定等等。特别是，改变液晶分子排列所需的驱动功率极低这一特性，为研制袖珍计算机和全电子手表的数字显示提供了有利条件。液晶显示全电子数字石英手表（第四代电子表）是目前世界手表工业的最新产品。它具有走时准确、造价低、功耗小和功能多样等特点，在许多方面都大大优于机械表和其它电子手表。近来，液晶图象显示和液晶快速电视显示的研制也日益引人注目。

近年来,推动液晶研究迅速发展的另外一个动力,就是液晶与生命现象有着紧密的关联。许多物理、化学、生物学者对生物膜具有介晶态结构很感兴趣,液晶生物物理已受到各国科学家相当普遍的重视。各种各样的假说、推论不断出现,它们都把生物膜所特有的功能与液晶特性相结合,来探索生命科学的奥秘及生物液晶的特殊功能。

现在,许多国家都先后建立了液晶科学的专门研究机构,制定了具体的研究规划和措施。为此投入大量经费和组织了相当雄厚的科研力量,对液晶领域进行全面研究,争取更大更新的突破。还应特别指出的是,本世纪六十年代以后,世界各国液晶学者之间的友好往来和合作日益频繁。自1965年开始,每隔一至二年就召开一次国际液晶学术讨论会。世界性和区域性的共同研究,学者对访也象雨后春笋一样蓬勃发展。这些友好合作,不但增加了学者之间的了解和友谊,而且为促进液晶学科进一步发展奠定了良好基础,可以预料,随着科学技术的发展,液晶学科的未来发展前景必将会更加美好!

有关液晶的专业书籍,最早的是格雷(Gray)所写的“分子结构和液晶特性”,这是一本较好的参考书。另外还有到1957年为止的文献汇编集“介晶态”,它对液晶学者来说是不可缺少的资料。自1966年开始出版发行的“分子晶体和液晶”是很有参考价值的有关液晶学科发展的专业性杂志。

1-2 液晶的存在

通常的有机晶体加热到熔点就开始熔解,成为透明的液体。在偏光显微镜下观察时,可发现光学各向异性消失,即

从光学各向异性变为各向同性（因为几乎所有的有机晶体都显示光学各向异性，液体显示光学各向同性）。故可用这种现象来测定熔点。

然而，有一类有机化合物在熔解时却出现异常现象。当其晶体加热到温度 T_1 时，熔解成粘稠状而稍微有些混浊的液体，但当继续加热到温度 T_2 时，则变为透明的液体。从表面上看，这类有机化合物好象具有二个熔点。用偏光显微镜观察这类样品时，则发现在 T_1 和 T_2 温度之间所形成的混浊液体具有明显的纹理，表明它为光学各向异性。在温度为 T_2 时所形成的透明液体在偏光显微镜在正交尼科耳棱镜下则出现暗视野，表明为光学各向同性。人们称 T_1 和 T_2 温度之间形成的显示光学各向异性的液体为液晶，它是与晶体和光学各向同性的液体都不相同的，这个新的凝聚相在许多文献中也有称之为介晶相的。

用偏光显微镜在正交尼科耳棱镜下观察液晶时，可见到各种纹理结构(texture)。根据纹理结构的特点和性质，可以把液晶分为三种不同的类型，分别称之为向列相液晶，胆甾相液晶（有人称之为扭曲向列相液晶）和近晶相液晶。表1-1为各类液晶的代表性物质。

从表1-1可以看到，液晶物质的分子基本上是细长的（1978年以来，用扁平的圆盘形或方形分子也合成了液晶），都是对位化合物。若把它们变为邻位化合物时，则不会形成液晶。而且在分子末端或中心部位都有极性基团，或者是有极性的大分子团。从宏观上来看，分子的偶极矩方向大致与分子长轴方向平行（这只限于正介电各向异性类型的液晶）。总之，从分子结构的特点来分析，液晶态必需在有分子间力和相互作用的条件下才能形成。这些将在后面章节中详细

各类液晶的典型实例

表 1-1

	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$
I. 对-氧化偶氮苯(甲)酸乙酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\langle \bigcirc \rangle-\text{N}=\text{N}-\langle \bigcirc \rangle-\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\downarrow$ O	114(Sm)	120
II. 油 酸 铵 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONH}_4$	40.3(Sm)	68.4
III. 对-氧化偶氮苯甲醚 $\text{CH}_3\text{O}-\langle \bigcirc \rangle-\text{N}=\text{N}-\langle \bigcirc \rangle-\text{OCH}_3$ $\downarrow$ O	84(Nm)	150
IV. 对-氧化偶氮苯乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\langle \bigcirc \rangle-\text{N}=\text{N}-\langle \bigcirc \rangle-\text{OC}_2\text{H}_5$ $\downarrow$ O	137(Nm)	167
V. 胆甾醇苯甲酸酯 $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	146(Ch)	178.5
VI. 氨基苄叉氨基肉桂酸戊酯	92(Ch)	105

Sm = 近晶相, Nm = 向列相, Ch = 胆甾相

说明。

液晶不但可由通常的有机化合物加热溶解后生成, 而且把某些有机化合物放在一定的溶剂中也能形成液晶, 例如肥皂的浓水溶液便是具有代表性的一例。劳伦斯(Laurence 1933)把这种由于溶剂破坏结晶晶格而形成的液晶称之为溶致液晶。上述由于加热破坏结晶晶格而形成的液晶称之为热致液晶。这里必须指出, 同一物质既可以形成热致液晶, 又可以形成溶致液晶的, 除上述肥皂之外, 是很少见的。

据现有记载, 液晶物质已有三千种以上。这些化合物的名称及部分性质, 均可在手册中查到。

1-3 液晶的发现经过

据资料记载，液晶是在1888年由奥地利的植物学家莱尼茨尔发现的。当他做加热胆甾醇苯甲酸酯结晶的实验时，发现在 145.5°C 时，结晶熔解成为混浊粘稠的液体，当继续加热到 178.5°C 时，则形成了透明的液体。这是人们对液晶认识的开始。翌年德国的物理学家莱曼(O. Lehmann)发现，上述 $145.5^{\circ}\text{C} \sim 178.5^{\circ}\text{C}$ 之间的粘稠混浊液体在用偏光显微镜进行观察时，它具有双折射现象。于是莱曼把这种具有光学各向异性、流动性的液体称之为液晶^①。

从上述液晶发现的经过来看，这种胆甾醇苯甲酸酯实际上就是一种胆甾相液晶。它的特征是，加热熔解成各向同性的液体，经冷却又能回到液晶态，同时出现一系列光辉夺目的彩虹色。液晶的发现与此彩色现象密切相关。

在有关论文中，我们看到莱尼茨尔和莱曼各自都在争夺对液晶的发明权。液晶研究开拓者之一的沃兰德(Vorländer)的论文中(1908年)也曾写道：“有关液晶的发明者问题，在莱尼茨尔和莱曼之间是难以区别的。……”

莱尼茨尔做实验时，比较注意观察液晶的颜色变化并作了较详细的描述。他在研究类固醇的植物生理作用时，对制成的胆甾醇样品作了成分测定。在实验过程中，他经常发现胆甾醇苯甲酸酯的结晶有两个熔点。当把胆甾醇苯甲酸酯或

① 莱曼认为，这种有机物的液晶与温度在 146°C 以上的碘化银的柔软的结晶是属于同类的。这种想法使德国学者受到很大的启发。在液晶研究工作中有很大贡献的沃兰德也曾把碘化银看作无机液晶。(事实上，现已知道 146°C 以上的碘化银是一种超离子导体)。

胆甾醇醋酸酯的熔解液逐渐冷却至凝固点之前时，出现许多独特的鲜艳色彩。把它们封入毛细管或者夹在玻璃片之间，然后用同样方法处理、观察时，也可观察到出现的彩色现象。用胆甾醇苯甲酸酯时，开始出现艳绿色，然后依次出现深绿色—深藏青色—黄绿色—黄色—橙红色，若再冷却则出现鲜红色，凝固后变为无色。

实际上，许多学者在研究胆甾醇化合物时，也发现了类似的现象。莱尼茨尔就曾在他的论文中写道：“1875年以伯塞洛特 (Berthelot) 为首的几位学者曾做过类似的观察记录”。但当时由于他们所用的样品不纯，结果观察到的颜色并不清晰。而莱尼茨尔则选用精制的样品证实了这种颜色变化现象，并认为这可能是由于存在着各向异性而引起的。他还发现当把透明无色的液体冷却下来时，具有双折射现象的油状颗粒从各向同性液体中析出。为了弄清这一现象，莱尼茨尔把这些情况告诉了莱曼，并把样品送给了他，希望他就此现象能进一步深入研究。当时，莱曼已经是从事了二十多年结晶物理研究的著名物理学家，他很快就着手研究了这种奇妙的液体。1889年他正式把它确定为一种液晶。他认为颜色变化现象只是一种类似于克里斯琴森 (Christiansen) 的滤光器构造似的东西^①。

莱曼的论文发表后不久，德国汉堡大学的有机化学家加特曼 (Gattermann) 在实验中发现氧化偶氮苯乙醚和氧化偶氮苯甲醚及其衍生物所产生的类似于液晶的那种熔解现象，他去请教莱曼。经莱曼研究后确定，这些化合物以及油酸铵、油酸钾都是液晶。

① 硼硅酸盐玻璃粉与二硫化碳混合形成的苯悬浮液，因为它只能透过与玻璃和液体相同折射率的光。故也可显示某种颜色，可作单色器用。

总而言之，液晶的发现应归功于莱尼茨尔和莱曼两人。后来，莱曼又刻苦研究了二十多年液晶，观察记录了各种各样的液晶现象。还应当特别指出，今天用于工业上的许多液晶的性质，如胆甾相液晶的颜色随温度而变，以及向列相液晶在电场中变混浊的电光效应等。其现象本身早在1910年就被发现，但只是因为近十几年来室温液晶的飞速进展，促进了它应用于实际的途径。

1-4 对介晶相的认识

自从液晶被发现以来，是否真正存在着介晶相的问题是有争论的。如塔曼(Tamman 1910)及能斯脱(Nernst 1906)等著名化学家曾指出：液晶可能是由许多极小的晶体分散在各向同性液体中而形成的胶态体系；或者是由不纯物质生成的一种乳浊液体。但结晶-液晶、液晶-各向同性液体的相变温度可以分别重复出现，并且在高倍显微镜下观察液晶时，看不见任何颗粒，所以关于液晶的二相说很快地就被全部否定了。

对液晶化学研究有贡献的沃兰德曾合成了许多液晶物质，到1920年止，他已合成了250种以上^①。法国的夫里德耳(Friedel)和格兰德琼(Grandjean)则非常热衷于研究液晶光学，在液晶研究史中，最杰出的文献是夫里德耳写的“物质的介晶态”^[11]。这是一篇附有许多优美的照片，长达二百页左右的论文。其研究成果在格雷的专著以及布朗和肖(Brown and Shaw)的综述文章中有较详细的介绍。

① 表1-1的化合物〔1〕是沃兰德合成的，除肥皂以外，这是最早合成的近晶相液晶。

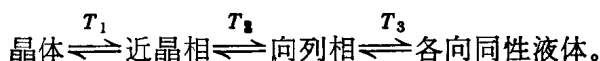
夫里德耳在这篇论文中曾明确地指出，液晶、结晶、液体是完全不同的相，同时他还认为使用液晶这词含义不够确切，应改为“介晶”（mesomorph）或“介晶型”（mesoform）。所以至今还有人把液晶称为“介晶相”（mesophase）或“介晶态”（mesomorphic state）。实际上，根据X射线衍射得到的结果，已清楚地证明，液晶中并不存在象晶体那样的空间晶格。

根据光学观察，可以把液晶分为三种类型或三种相。

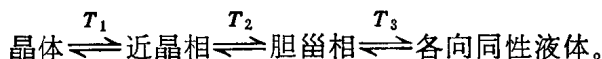
1. 近晶型液晶或近晶相 (Smectic)。
2. 向列型液晶或向列相 (Nematic)。
3. 胆甾型液晶或胆甾相 (Cholesteric)。

Smectic由希腊语而来，是肥皂状之意，因这种类型的液晶在浓肥皂水溶液中，都显示特有的偏光显微镜像，因而命名为皂相^①。Nematic也是由希腊语而来，是丝状之意，因这种液晶的薄层在偏光显微镜下观察时，呈现丝状型织构，故称之为丝相。胆甾相液晶则是由于此种液晶最早是从胆甾醇类物质中发现的，故称之为胆甾相。（参阅表1-1）。

应当注意，同一种液晶物质并不一定只具有一种类型的液晶相。以下列图解说明其相变。



（例如：4,4'-双庚氧基苯。 $T_1 = 74^\circ\text{C}$, $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $T_3 = 124^\circ\text{C}$ ）



（例如：胆甾醇壬酸酯。 $T_1 = 78^\circ\text{C}$, $T_2 = 79^\circ\text{C}$,

① 中文译名，目前多根据分子排列的不同情况而命名。Smectic 液晶，分子分层排列，有同一方向，比较接近晶体，故译近晶相。Nematic 液晶则分子位置杂乱，但方向大致一致，故译为向列相。——译者注