

液 晶 物 理

—实验方法

北京大学 張樹霖



武汉大学 印

1985.12

目 录

§ 1. 引 言	1
参考文献	3
§ 2. 电、光参数	4
一、介电常数的测量	4
二、折射率的测量	8
参考文献	26
§ 3. 光散射	28
一、光散射的经典解释	28
二、喇曼散射	31
三、瑞利散射	45
参考文献	59
§ 4. X光衍射	61
一、X光衍射实验原理	61
二、X光衍射实验技术简介	65
三、液晶的X光衍射	69
参考文献	75
§ 5. 核磁共振	76
一、磁共振实验的一般原理	76
二、核磁共振实验装置	81
三、液晶的核磁共振	82
参考文献	88
§ 6. 温度、压力等实验条件的获得	89
一、温度	89
二、电、磁场	90
三、压力	91
参考文献	93

液晶物理实验研究简介

第一节 引言

一切研究工作都是为了探索 and 解决实践中提出的问题。因此在具体讨论液晶物理的实验方法前，需要大致了解一下目前液晶物理研究工作的主要领域。根据对第八和第九两届国际液晶会议上所发表的报告内容的分析〔6, 7〕，可以把目前液晶物理正在着重研究的问题分成以下五个方面，

一、介晶相与相变 (51, 30) <81> [注]

主要研究介晶态各相的性质及相变现象。具体研究内容又可分成：(1) 近晶相与胆晶相问题，重点在铁电相与蓝相；(2) 相变前效应；(3) 相变的重入现象；(4) 多元液晶溶液和液晶掺杂的相变行为；(5) 压力和电磁场等外场的相变效应；(6) 薄膜的特性。

所用的主要实验手段是(1)热学量的测量，如 α 、 c 量热计，DSC等；(2)介电常数、折射率和克尔效应的测量；(3)各种散射和衍射手段，如中子、电子、X光、瑞利、布里渊和喇曼散射(衍射)；(4)核磁共振；(5)偏光显微镜；(6)超声吸收和衰减；(7)气、液色谱。

二、分子结构与动力学行为 (35, 21), <44>

具体研究内容计有：(1)分子结构及其与序参数的关联；(2)单晶(固态)液晶结构的分析和空间群的指定；(3)形变与弛豫。

用于分析结构的实验方法主要是电子衍射、X光衍射等。测序参数所用方法计有中子衍射、X光衍射、NMR、喇曼散射、单光子吸收和荧光光谱等。

[注]，圆括号内前后两数分别表示第八届会议上发表文章的总数和实验工作的文章数，尖括号内的数表示第九届会议上发表的文章总数。

三、力学性质与缺陷 (26, 14), <25>

研究课题的重点在: (1)粘滞现象; (2)各种相的组织(缺陷)及相变时组织的变化; (3)流体力学的不稳定性。

所用的实验方法主要是光学方法, 如偏光显微镜、空间滤波光学显微镜等, 此外还用到光散射和超声测量方法。

四、电、磁、光性质 (39, 24), <56>

本内容的研究与液晶显示等技术应用的关系最为密切, 其内容主要为对液晶在各相时或混合(掺杂)液晶的螺距(间距)、分子取向、极化率、介电常数和折射率等进行测量和研究。所用方法与研究相变时所用的基本相同。

五、界面和锚泊效应 (3, 3) <11>

这是一个较新的研究课题, 主要研究界面(表面)对液晶物理性质的影响及表面(界面)上液晶的状态。实验方法包括界面的制备和有关物理参数的测量, 如光散射、双折射的测量等。

从以上讨论中可以看到, 液晶物理实验所用的方法是很多的。由于作者学识有限, 我们只选常用实验方法中的几种加以讲解, 并主要局限于介绍向列型液晶的研究工作。在具体的讲解中, 我们除了简介实验方法外, 也介绍如何用有关实验技术进行液晶研究的方法。

本节的参考文献主要列了比较全面的综述性的文章和书刊, 以下各节将分别引述一些与该节内容有关的经典性或较新的参考文献, 供深入研究时参考和索引。

参 考 文 献

1. P.G.de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford Univ. Press, London, 1974
2. S.Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge Univ.Press, London, 1977
3. E.B.Priestly et al. "Introduction To Liquid Crystals", Plenum Press, New York, 1974
4. G.R.Luckhurst and G.w.Gray, "The Molecular Physics of Liquid Crystals", Academic Press, London, 1979
5. M.J.Stéphen and J.P.Straly, Rev.ModernPhys. 46 4, 617(1974)
6. Abstracts of The 8th International Liquid Crystals Conference Kyoto Japan, June 30-July 4, 1980
7. Abstracts of The 9th International Conference on, Liquid Crystals Bangalore India, 6-10 December, 1982.

第二节 电、光参数

介电常数和折射率是液晶材料最基本的电、光参数。凡液晶材料都要测量和提供上述参数。利用这些参数或它的导出量，可以对液晶的多种物理、化学现象进行研究。测量电光参数的方法一般比较简单，费用也较少，因而是液晶实验研究工作中较易采用的研究方法。

一、介电常数的测量

在各向异性介质中，介电常数 ϵ 不再是一个标量，而是一个二阶张量。对于绕液晶光轴对称的向列型液晶，张量介电常数 ϵ 的表达式为

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

$\epsilon_{\perp}$ 和 $\epsilon_{\parallel}$ 分别表示介电常数垂直和平行于液晶光轴 $\vec{n}$ 的分量； $\vec{n}$ 代表液晶的方向子或指向矢。在此它是个单位矢量。通常，介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 定义为

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$$

$\Delta\epsilon > 0$ 的液晶叫正性液晶， $\Delta\epsilon < 0$ 的液晶称负性液晶。

$\Delta\epsilon$ 的正负决定了液晶分子在外电场中具有截然不同的取向行为。我们知道，在光轴取向为 $\vec{n}$ 的向列相液晶中，一任意取向的外电场 $\vec{E}$ 所产生的电位移矢量

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_{\perp} \vec{E} + \Delta\epsilon (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} \quad (2.3)$$

该外电场对体系贡献的能量密度

$$u = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{1}{8\pi} \Delta\epsilon (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 \quad (2.4)$$

在式(2-4)中,只有第二项与电场及光线取向有关。根据平衡态理论,由式(2-4)可以看出,当 $\Delta\epsilon > 0$ 时, $\vec{n}$ 和 $\vec{E}$ 必须共线,而 $\Delta\epsilon < 0$ 时, $\vec{n}$ 必定要垂直于外电场 $\vec{E}$,也就是说,在外电场中正性液晶的分子取向与外电场平行,负性液晶的分子取向垂直于外电场。由此,可以看到液晶材料的介电常数测量与液晶器件应用有直接的关系。

(一) 测量原理

介电常数 ϵ 把一个电容器在真空中的电容 C_0 和有介质的电容 C 通过下式相联系

$$C = \epsilon C_0 \quad (2.5)$$

式(2.5)就是通常测量介电常数的依据。为了测液晶的介电常数 $\epsilon_{||}$ 和 $\epsilon_{\perp}$,则还需要把液晶的光轴平行或垂直于外电场取向,实际测量介电常数时,常把液晶放在外磁场中,用磁场使液晶分子取向,在外加测量电场为 10 V/cm 时,4000高斯以上的磁场就足以使液晶分子按人们的要求取向,并不受测量电场的影响。

(二) 测量精度

任何测量必须按需要和可能考虑其测量精度,为提高测量精度必须了解和消除那些影响测量精度的因素。在液晶的介电常数测量中,测量电容器的设计和制作是个关键性因素,一个好的测量电容器至少需要考虑消除或减弱下列四个效应的影响:

(1). 锚泊效应。电容器电极板表面对液晶分子有所谓锚泊效应,它使电极板表面附近的分子的取向很难受外场的取向作用,这就使液晶分子的整体取向不彻底。解决的办法是加大极板间距,使与整体取向不一致的分子所占比例降低到允许的程度,1mm的电极板间距一般就可以忽略锚泊效应的影响。

(2). 边缘效应。这是指电容器极板不是无穷大。极板间电场“外泄”于极板之外的效应，尽可能加大极板面积和对电容器加以电屏蔽，是解决这个问题的基本措施。

(3). 电极效应。液晶与金属的电极板接触，会产生化学反应，即所谓电极效应，它造成了外加载流子的注入，也使液晶材料本身变质。采用不锈钢极板和利用交流电场测量，可以很好地解决这个问题。

(4). 温度效应。温度的不稳定会使电容器的几何参数，尤其液晶材料本身的参数发生很大变化，因而测量电容器必须置于恒温槽内。

要精确测量介电常数还涉及诸如导线联结、接地、电容测量和机械安装的稳定和重复等问题，在此就不一一叙述了。

在很好地解决上述问题后，已有人做到介电常数测量的精度是 2PPm. [1]

(三)、测量装置

(1). 介电常数的测量装置一般如图 2-1 所示 [3]，电容测量

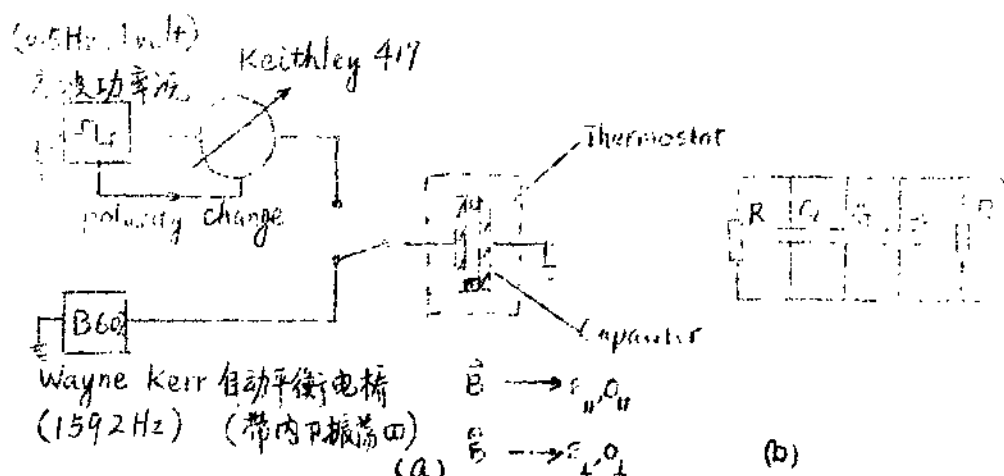


图 2-1 介电常数测量装置示意图(a)和测量电容器的等效电路图(b)

的等效电路可简化成图 2-2 那样, 等效电路图中 R 是液晶电阻, R_s 是漏电阻, C_L 是液晶介质的电容, C_T 是液晶盒在聚四氟乙烯隔圈处的电容, C_s 是杂散电容。设 C_2 是灌了液晶介质后所测到的电容器的总电容, C_1 是空电容器的总电容, 据等效电路, 显然有

$$C_2 = C_L + C_T + C_s \quad (2.6)$$

$$C_1 = C_E + C_T + C_s \quad (2.7)$$

其中 C_E 是未装液晶时电容器的空盒部分电容, 一般用环己烷、苯或四氯化碳等化学试剂灌入电容器, 进行校准决定。式 (2.6) 减去式 (2.7), 就得到了液晶介电常数 ϵ 的测量公式:

$$\Delta C = C_2 - C_1 = C_E (\epsilon - 1) \quad (2.8)$$

(2). 测量电容器是介电常数测量的核心装置。下面介绍几个测量电容器的实例。图 2-2 是结构较简单的一种 [2]。电极板材料是经机械抛光的不锈钢平板, 两电极间间距为 1 mm, 实验时不仅电容器而且整个石英盒内都灌上液晶, 使得在抽真空和加热过程中, 电容器中总是灌满液晶。该测量电容根据需要可整体放进恒温水浴槽和屏蔽盒内。图 2-3 所示的测量电容器 [3], 对于需要经常换样品, 但对测量精度要求不甚高的使用者较为合用。图 2-4 的测量电容器是一个圆柱型电容器,

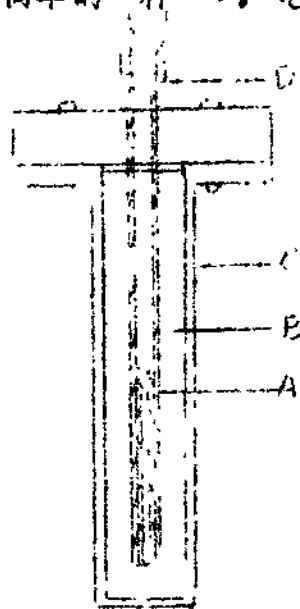


图 2-2. 测量电容器结构示例 1.

A, 电极板 B, 石英制的盒
C, 盒座 D, 电极引线

它的结构比较复杂。测量精度最高，其中O为不锈钢外电极，I是不锈钢内电极，G是不锈钢屏蔽电极，C是SMA连接器，S是尼龙套筒，T是聚四氟乙烯O型环，B和D都是不锈钢螺钉，W是把C连接到I的导线，A是聚四氟乙烯套筒，F是液晶。圆柱型电容器本身具有电、热屏蔽效果好和机械稳定性、重复性好的优点。

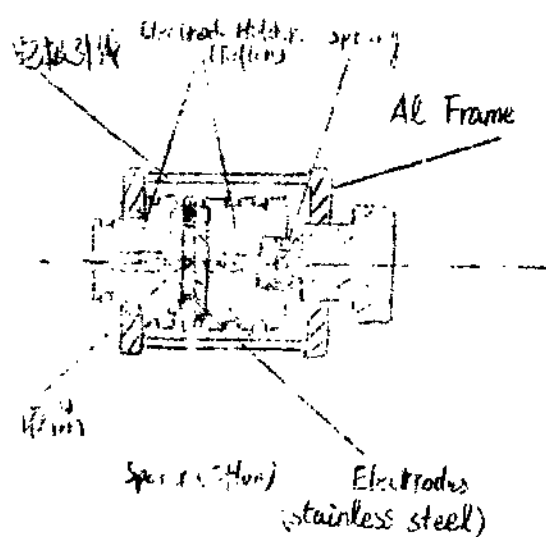


图 2-3 测量电容器结构示例 2

该结构的设计者报导说〔2〕，在一个大气压下，温度从15 K到接近室温范围内，用该测量电容器测介电常数的精度已达到2~3 PPM。

(3). 用上述测量电容，也可以测比电导率 σ ，根据图2-1的等效电路， $R_S \gg R$ ，所以测量中可忽略 R_S ，于是

$$\sigma = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.9)$$

上式中d和A分别为电极间隔和面积，S是电容器常数。

二、折射率的测量

折射率以及双折射的测量的意义不仅在于它是液晶材料的重要参数，而且还因为折射率和双折射的测量是研究液晶有序性的重要方法。

(一)、 n_e 和 n_o 的测量

由于所利用的测量原理的不同，液晶的寻常光折射率 n_o 和非

寻常光折射率 n_e 的测量可分成折射法和干涉法两类。

1. 折射法

折射法就是依据人们熟知的折射定律设计出来的。测折射率的方法，在具体的应用的方法上又可有利用折射极限现象（或叫全反射现象）和常规折射现象之分。下面介绍的阿贝折射计法和尖劈折射法就是上述两种方法的具体例子。

(1). 阿贝折射计〔5〕。阿贝折射计是根据折射极限法设计的定型仪器。其工作原理可参见图 2-5。按照常规测试方法，只能测到液晶的寻常光折射率 n_o 。但是从图 2-5 分析可以看到，如果我们对棱镜表面 AB 进行垂直取向工艺的处理，使被测液晶光轴垂直于面 AB，则用阿贝计可同时测量 n_e 和 n_o 。

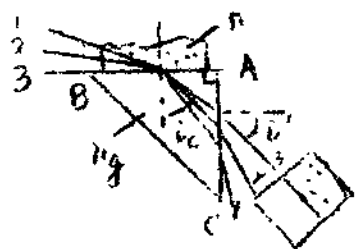


图 2-5 阿贝折射计测量原理示意图

当然，所测液晶的折射率不能大于棱镜玻璃的折射率 n_g ，本法测量精度主要取决于液晶分子垂直取向排列的好坏，其测量精度可达到 ± 0.002 。

(2). 尖劈折射法〔6〕。如图 2-6 那样做一个液晶劈，该液晶劈光轴如图示那样平行于劈的底边 A。当一束平行平面光垂直的通过面 AB，考察该光束在面 AC 反射并又透过面 AB 的光束时，在劈角为 β 和折射角为 θ 的情况下，根据折射定律，可以导出折射率 n_e 和 n_o 为

$$n_{e, o} = \sin \theta_{e, o} / \sin 2\beta \quad (2.10)$$

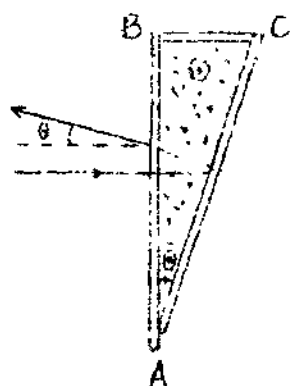


图 2-6 尖劈折射法测量折射率的原理

为了测出角 θ 和 β 可以布置光路如图 2-7 所示，其中 L 是激光源。

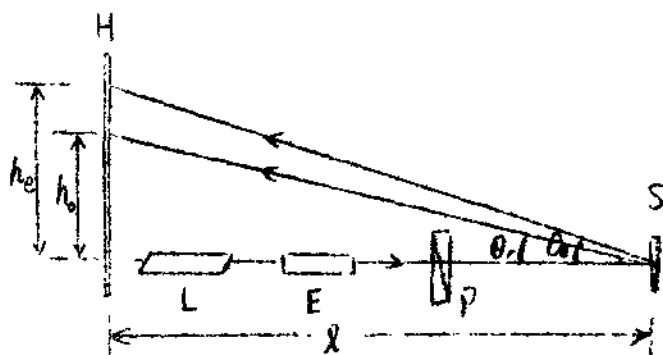


图 2-7 尖劈折射法的测量光路

P 是起偏器，O 是倒装望远镜，P 的通光方向与液晶光轴夹角为 45° ，H 为屏，折射光束在该屏上打出光斑，根据光路图，有

$$\tan \theta_{e,o} = \frac{h_{e,o}}{x} = \theta_{e,o} \quad (2.11)$$

联合式 (2.10) 和 (2.11) 得到

$$n_{e,o} = \sin(h_{e,o}/x) / \sin 2\beta \quad (2.12)$$

其 2β 角可用空尖劈盒在同一光路中根据光斑高度 h 利用下式得到，

$$\tan 2\beta = n / l \quad (2.13)$$

本法测量精度主要决定于 θ 和 β 的精度，当 $l \sim 15 \text{ m}$ 时，测量误差小于 10^{-3} 很易达到。

也可以利用劈后的透射光进行测量，不过这时 $n_{e, o}$ 的测量公式是

$$n_{e, o} = \sin(\beta + h' e, o / l') / \sin \beta \quad (2.14)$$

其 h' 和 l' 分别表示透射光斑在屏上的高度和样品至屏的距离。

2. 干涉法

利用薄膜的多光束干涉原理，可以设计出测液晶的 n_e 和 n_o 的方法，这里介绍一个如图 2-8 所示的测量装置 [7]。

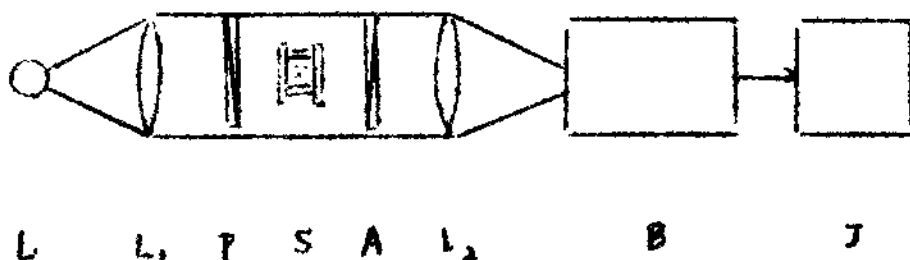


图2-8 多光束干涉法测折射率装置示意图

图中 L 为白色光源， L_1 和 L_2 是透镜， P 和 A 分别为起偏器和检偏器，它们的通光方向彼此平行， B 为单色仪， J 为记录仪。样品盒 S 是由二块平板玻璃做成的平行空盒，玻板内表面在镀层反射膜的基底上再蒸镀液晶取向沟槽，这样一个样品盒实际上是一个中间填了液晶介质的法布里—珀罗标准器。腔内多个光束干涉的结果，使透过样品盒的光强 I_T 为

$$I_T = I_0 / \{ 1 + [4R / (1 - R)] \sin^2 \delta \}$$

(2.14)

上式中, I_0 是入射光强, R 是玻板内表面的反射率, δ 是标准器内两相邻反射光束的位相差, 它与光波的波长 λ 、液晶折射率 n 和标准器间隔 d 有如下关系,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n d \quad (2.15)$$

显然, 当 $\delta = m\pi$ 时 (m 为整数), 透射光强 I_T 达最大, $\delta = (m + \frac{1}{2})\pi$ 时, 透射光强 I_T 取最小。用图 2-8 的装置, 当单色仪扫描时, 相当于改变了式 (2.15) 中的波长数值。于是在记录仪的图纸上我们将得到如图 2-9 那样的光强随波长的变化图, 该图相邻峰 (或谷) 之间的 δ 差 π 。设任意两相邻峰 (或谷) 对应的波长为 λ_m 和 λ_{m+1} , 在忽略折射率 n 在 λ_m 和 λ_{m+1} 之间的色散效应时, 显然, 我们可用下式导出折射率 n 的数值:

$$n = \frac{1}{2d} \left(\frac{\lambda_m \cdot \lambda_{m+1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \right) \quad (2.16)$$

当起偏器 P 和检偏器 A 的通光方向平行于液晶的指向矢 $\vec{H}$ 时, 即 $P \parallel A \parallel \vec{H}$ 时, 得到非寻常光折射率 n_e , 当 $P \parallel A \perp \vec{H}$ 时, 得到

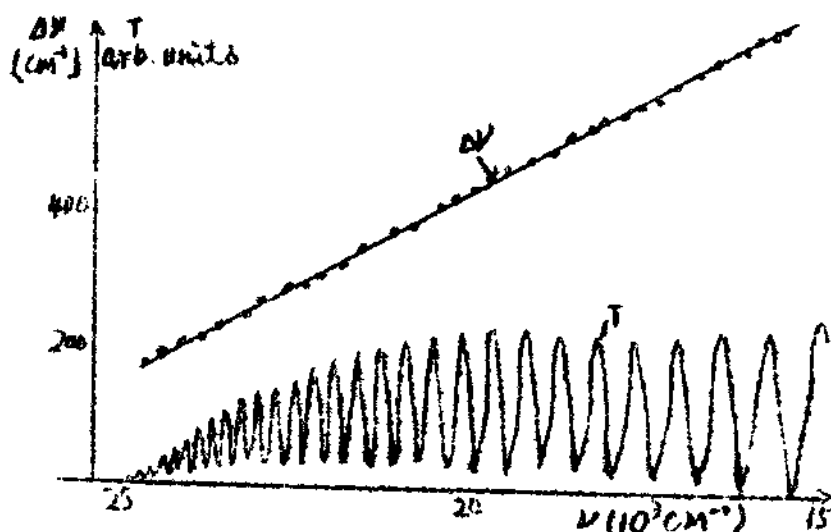


图 2-9 透射光强 I_T 随波长倒数 ν 的变化曲线

得常光折射率 n_o 。

(中) Δn 的测量

有时在工作中只需知道双折射 Δn 的数值，这时无须分别测量 n_e 和 n_o ，只要直接测量 Δn 就可以。下面介绍的 Δn 的测量方法，都是根据两个偏振方向互相垂直的相干光的迭加规律设计出来的。根据偏振光干涉的知识，我们知道一束偏振光通过单轴晶体后（见图 2-10），将分成偏振方向互相垂直的两束光，其电场振幅为：

$$E_x = E \cos \alpha \cos \omega t = E_o \cos \omega t \quad (2.17)$$

$$E_y = E \sin \alpha \cos (\omega t + \delta) = E_e \cos (\omega t + \delta)$$

其中相差 δ 是

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (2.18)$$

上两式中的 α 是入射偏振光方向与晶轴夹角，

d 是晶体的厚度。由式

(2.17) 所描述的两束光



图 2-10 偏振光通过单轴晶体示意图

束光的迭加一般将是一个椭圆偏振光，其椭圆率与方位随 α 和 δ 的数值而变，其强度是两个垂直偏振光强度之和，不再有干涉效应。但当我们再在图 (2-10) 中的晶体后加一与起偏器 P 垂直的检偏器 A 以后，偏振方向互相垂直的两束光，变成了偏振方向重合的相干光，重新出现强度上的干涉效应，这就是通常所说的正交偏振光干涉。通过测椭圆偏振光的椭圆率和测正交偏振光的强度变化都可以得到 Δn 的数值，下面分别加以简单的介绍。

正交偏振光干涉法

在图 (2-10) 中，检偏器 A 的后方的光强将是

$$I_1 = E^2 (1 - \cos \delta) / 2 \quad (2.19)$$

根据式(2.18) 可以通过改变晶体(液晶)的厚度 d 测出双折射 Δn , 也可以通过改变波长 λ 测出 Δn , 前者通常叫等厚干涉法, 后者叫波长扫描法。

等厚干涉法的样品是和图2-3一样的尖劈, 其测量光路和劈的等厚干涉条纹分, 示于图2-11的(a)和(b)中。从图2-11的

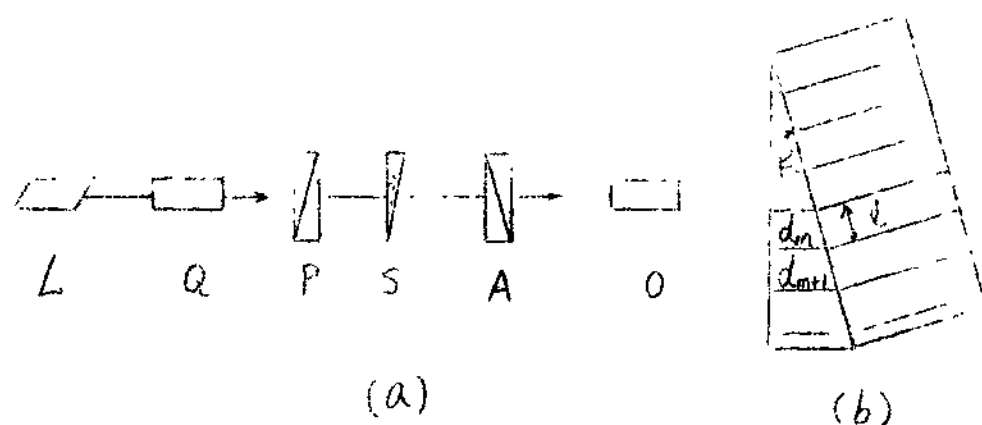


图2-11 等厚干涉法测 Δn 示意图

(b), 可以知道当厚度 d 满足

$$d = (\lambda / \Delta n) \cdot m \quad (2.20)$$

时(m 是整数), 出现干涉极大, 并有

$$\Delta d = (d_m - d_{m+1}) / \sin \beta \quad (2.21)$$

由此得到 n 的测量公式

$$n = \lambda / \sin \beta \quad (2.22)$$

图2-11(a)中的 L 是光源, Q 平行光管, P 和 A 分别为起偏器和检偏器, O 是读数显微镜。样品是 S 。测量时应该取尽可能的条纹数及相应距离, 由此得到 Δd 值, 以提高测量精度。细心的测量可使测量误差保持到 10^{-3} 左右。

波长扫描法的样品盒和测量光路与图 2-3 的完全类似，只是样品盒内表面可不镀增反膜。其光强随波长变化曲线也和图 2-9 相似。通过测量相邻峰（谷）的对应波长 λ_m 和 λ_{m+1} ，利用下式即可求出 Δn 的数值

$$\Delta n = \frac{\bar{\lambda}}{d} \frac{1}{\lambda_m - \lambda_{m+1}} \quad (2.23)$$

其中

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{2}(\lambda_m + \lambda_{m+1}) \quad (2.24)$$

在推导式 (2.23) 时已近似认为 Δn 在相邻峰（谷）间差别不大。

2. 1/4 波片法

在图 2-10 中，当把起偏器 P 与液晶光轴固定为 45° 时，在晶体后放一快轴与液晶光轴也夹 45° 角的 1/4 波片后的透射光将还原为平面偏振光，但偏振方向相对入射光偏振方向转过了一个角度 θ ，该 θ 角的大小与椭圆率大小直接有关，其光强是

$$I = E^2 \{1 + \sin(2\theta + \delta)\} / 2 \quad (2.25)$$

从上式可以看到，当

$$\delta = (m + \frac{1}{2})\pi - 2\theta \quad (2.26)$$

而 m 是偶数时， I 极大， m 是奇数时 I 极小。由式 (2.18) 和 (2.26) 得到

$$\Delta n = \lambda (m\pi - 2\theta) / 2\pi d \quad (2.27)$$

因此，知道样品厚度 d 后，只要测出角 θ 就能求出 Δn 的值。 θ 可用在 1/4 波片后放一检波器 A 进行测量，因测量方法之不同，可分固定检片器和旋转检偏器两种。

固定检波器法光路如图 2-12 所示，通过在光路中放入样品 S 和不放入样品 S 探测到极大光强（或极小光强）检偏器通光