

液晶物性

一、引言

1888年，奥地利植物学家莱尼茨尔（F.Reinitzer）在测定有机化合物熔点时，发现胆甾醇苯酸酯（ $C_6H_5CO_2C_{27}H_{45}$ ，简称CB）晶体加热到 $145.5\text{ }^\circ\text{C}$ （熔点）会熔融成为混浊的液体，。继续加热到 $178.5\text{ }^\circ\text{C}$ （清亮点），混浊的液体会突然变成各向同性的清亮的液体。在熔点到清亮点的温度范围内CB处于不同于各向同性液体的中介相，莱尼茨尔将这一现象告诉了德国物理学家莱曼（O.Lehmann）。经过系统研究，莱曼发现许多有机化合物都可以出现中介相，物质在中介相具有强烈的各向异性物理特征，同时又象普通流体那样具有流动性。因此，这种中介相被称为液晶相，那些可以出现液晶相的物质被称为液晶（liquid crystal）。

20世纪20年代随着更多的液晶材料的发现以及液晶合成材料技术的发展，人们开始对液晶材料进行了系统而深入的研究。1922年法国的弗里德尔（G.Friedel）完成了液晶历史上最重要的研究成果之一的液晶分类，即迄今一直被人们沿用的相的划分—近晶相、向列相和胆甾相。30年代到50年代之间是液晶物性研究鼎盛时期，这一阶段众多世界著名的物理学家对液晶的基本理论，液晶的电、光、磁学的各向异性，液晶材料的光电效应等各个领域进行了细致而深入的研究。进入60年代，随着液晶材料物性研究的深入及其研究领域的拓展，液晶材料的研究逐渐走出单纯的实验室研究的狭隘领域，而开始步入其实用研究阶段。自从1968年海尔曼（G.H.Heilmeier）等人研制了第一台液晶显示器以来，在四十年的时间里，液晶显示器已由最初应用于手表、计算器等“小、中型显示容量”显示器，逐步进入信息社会的各种办公自动化设备、高清晰度大容量的平板显示器领域。

本实验的学习重点是通过测量液晶盒的扭曲角、电光响应曲线和响应时间的测量，以及对液晶光栅的观察和分析，了解液晶在外电场作用下的变化，及其引起的液晶盒光学性质的变化，并掌握对液晶电光效应测量的方法。

二、实验原理

液晶态与普通物质的三态即固态、液态、气态不同，不是所有物质都具有的。通常，只有那些具有较大的分子、分子形状是杆形（或碟形，分子的轴宽比在4:1~8:1）的物质，才更容易具有液晶态。由杆形分子形成的液晶，其液晶相可根据分子排列的平移和取向有序性分为三大类：近晶相（smectic）、向列相（nematic）和胆甾相（cholesteric）。如图1所示，近晶相分子排列成层，层内分子平行排列，即有取向有序性也有分子重心平移周期性；向列相液晶分子也保持平行排列状态，但分子重心混乱无序；胆甾相实际是向列相的特殊形式，分子排列成层，层内分子取向有序，不同层分子取向稍有变化，沿层的法线方向排列成螺旋结构。本实验采用的液晶是向列相液晶。

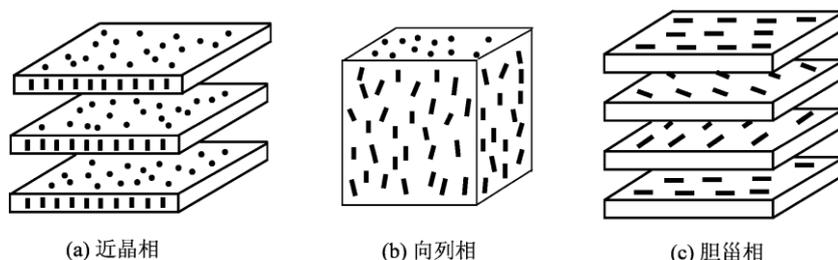


图1 液晶分子三种不同排列方式

(一). 液晶的基本物理性质

1. 液晶的介电各向异性——电场对液晶分子的取向作用

液晶介电各向异性是决定液晶分子在电场中行为的主要参数。若用 $\epsilon_{//}$ 、 ϵ_{\perp} 分别表示液晶平行、垂直于分子取向的介电常数，介电各向异性可用 $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 表示， $\Delta\epsilon$ 可正可负，这是由于极化各向异性所致。通常 $\Delta\epsilon > 0$ 称为正性液晶， $\Delta\epsilon < 0$ 称为负性液晶。在外电场作用下，正性液晶分子沿场方向排列，而负性液晶分子垂直于场方向排列。

电场对液晶分子的取向作用由极化各向异性决定。液晶分子没有固有的电极矩，但可以被外电场极化。由于各向异性，当外电场平行于分子长轴或垂直于分子长轴时，分子的极化率不同，分别用 $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp} 表示。当一个任意取向的分子被外电场极化时，由于 $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp} 的区别，造成分子感生电极矩的方向和外电场方向不同，从而使分子发生转动。图 2 中， E 为外电场， ξ 为分子长轴方向，二者夹角为 β 。把 E 分解成沿 ξ 方向和与 ξ 垂直的 η 方向的两个分量 $E_{//}$ 和 E_{\perp} ，则这两个方向上的感生电极矩分别为

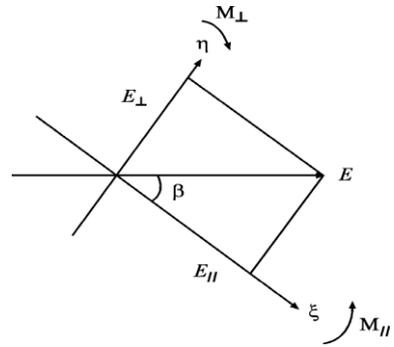


图 2 电场对液晶分子的取向

$$\begin{cases} p_{//} = \alpha_{//} E_{//} = \alpha_{//} E \cos \beta, \\ p_{\perp} = \alpha_{\perp} E_{\perp} = \alpha_{\perp} E \sin \beta. \end{cases} \quad (1)$$

电场 E 作用在 $p_{//}$ 和 p_{\perp} 上的力矩 $M_{//}$ 和 M_{\perp} 在方向上是相反的，按图示情形， $M_{//}$ 使分子逆时针转动， M_{\perp} 使分子顺时针转动，它们的大小分别为

$$\begin{cases} M_{//} = E p_{//} \sin \beta = \alpha_{//} E^2 \sin \beta \cos \beta, \\ M_{\perp} = E p_{\perp} \cos \beta = \alpha_{\perp} E^2 \sin \beta \cos \beta. \end{cases} \quad (2)$$

可见，对于自由分子，如果 $\alpha_{//} > \alpha_{\perp}$ ，则分子将逆时针旋转，直至长轴方向与 E 重合；如果 $\alpha_{//} < \alpha_{\perp}$ ，则分子将顺时针旋转，直至长轴方向与 E 垂直。如果考虑到液晶内各个分子之间的相互作用以及分子与基片表面的作用，上述旋转将引起类似于弹性恢复力造成的反方向力矩，使得分子在转动一个角度之后即不再转动。总体说来，当 $\alpha_{//} > \alpha_{\perp}$ 时，电场使液晶分子的长轴趋于沿电场方向排列；当 $\alpha_{\perp} > \alpha_{//}$ 时，电场使液晶分子的长轴趋于垂直电场方向排列。这就是电场对液晶分子的取向作用。

2. 液晶的光学各向异性——双折射效应

由于液晶分子结构的各向异性，光在液晶中传播会发生双折射现象，产生寻常光（o 光）和非寻常光（e 光），表现出光学各向异性，因此液晶的光学性质也要用两个主折射率 $n_{//}$ 和 n_{\perp} 来描述（通常沿长轴方向振动的光波折射率为 $n_{//}$ ，而垂直于这个方向的光波折射率为 n_{\perp} ），双折射率 $\Delta n = n_e - n_o = n_{//} - n_{\perp}$ 范围一般在 0.05~0.45 之间。当光通过向列相液晶时，非寻常光的折射率（ n_e ）大于寻常光的折射率（ n_o ），即 $n_e > n_o$ 。这表明光在液晶

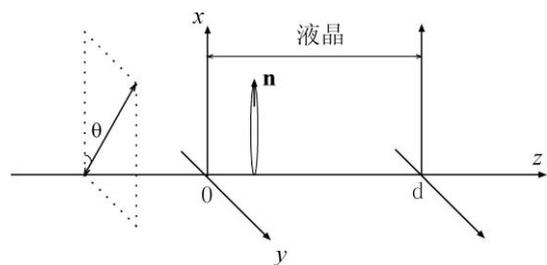


图 3 液晶引起的偏振光状态的变化

中的传播速度 (v) 存在着 $v_e < v_0$ 的关系, 即寻常光的传播速度大。这种液晶在光学上称为正光性。向列相液晶几乎都是正光性材料。而胆甾相液晶的光轴与螺旋平行, 与分子轴垂直, 非寻常光的折射率小, 即 $n_e < n_0$ 。所以胆甾相液晶称为负光性材料。

由于液晶的双折射效应, 可以使入射光的偏振光状态和偏振光方向发生变化。如图 3 所示, 在 $0 < z < d$ 的区域中, 液晶长轴按 \mathbf{n} 方向排列, 偏振光振动方向与 \mathbf{n} 成 θ 角, 入射偏振光在 xy 方向上的电矢量强度可表示为

$$\begin{cases} E_x = E_0 \cos \theta \cos(\omega t - k_{//} z) \\ E_y = E_0 \sin \theta \cos(\omega t - k_{\perp} z) \end{cases} \quad (3)$$

式中为 E_0 电场强度, ω 为光的角频率, $k_{//} = \omega n_{//} / c$, $k_{\perp} = \omega n_{\perp} / c$ 。可见液晶引入的光程差为 $\delta = (k_{//} - k_{\perp}) d = (n_{//} - n_{\perp}) \omega d / c$, 通过液晶的光最后以 θ 所决定的偏振状态 (圆、椭圆或线偏振) 出射。

(二). 液晶盒的结构及其旋光性

通常使用的液晶材料被封装在两个镀有透明导电薄膜的玻璃基片之间, 玻璃的表面经过特殊处理, 液晶分子的排列将受表面的影响, 这种装置称为液晶盒, 液晶盒表面液晶分子的取向称为锚泊方向。如果上下两个基片的取向成一定角度, 两个基片间液晶分子取向将均匀扭曲。如图 3 所示的扭曲向列相液晶盒 (twisted nematic-TN) 中, 从液晶盒的一个表面到另一个表面, 液晶分子的排列方向刚好旋转了 90° 。常用的还有所谓高扭曲向列液晶盒 (HTN) 和超扭曲向列液晶盒 (STN), 对应的旋转角度分别为 $110^\circ \sim 130^\circ$ 和 $180^\circ \sim 270^\circ$ 之间。

TN、HTN 和 STN 液晶盒都具有很强的旋光性。在液晶分子扭曲排列的螺距 p_0 大大超过光的波长的情况下, 若光

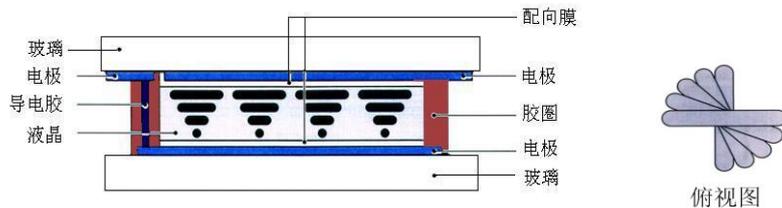


图 3 扭曲向列相液晶盒

以平行于分子轴的偏振方向入射, 则随着分子轴的扭曲, 将以平行于出射面分子轴的偏振方向射出, 若光以垂直于分子轴的偏振方向入射, 则以垂直于出射面分子轴的偏振方向射出, 当以其它线偏振光的方向入射时, 则根据双折射效应带来的附加位相差, 以椭圆、圆或直线等形式出射。

通常一束线偏振光通过旋光物质后, 其振动面的旋转角度 θ 与旋光物质的厚度 d 成正比, 即

$$\theta = \alpha(\lambda) d \quad (4)$$

其中, $\alpha(\lambda)$ 为旋光本领, 又叫旋光率, 与入射光的波长有关。以线偏振白光垂直入射液晶, 透过液晶后, 不同波长的光的偏振方向旋转的角度不同, 这种色散现象称为旋光色散。

TN 模式的最重要特点是液晶盒的设置满足摩根 (J.A.Morgan) 条件 (液晶分子的扭曲螺距和其双折射率的乘积远大于入射光波长的一半), 这样光在通过该液晶层时, 其偏振面发生的旋转就与波长无关。或者说, 当满足摩根条件时, 不同波长的入射光经过液晶层后各自偏振面产生的旋转角度是一样的, 旋光率在可见光范围内几乎不变, 所有光通过 TN 型液晶后都旋转 90° 。但 HTN 和 STN 液晶盒旋光本领在可见光范围内变化较大, 可以看

到明显的旋光色散。其旋光本领可由下式给出，

$$\alpha = -\frac{2\pi}{p_0} \frac{\Delta \varepsilon^2}{8 \left(\frac{\lambda^2}{p_0^2} \right) \left(1 - \frac{\lambda^2}{p_0^2 \varepsilon_0} \right)} \quad (5)$$

其中， $\Delta \varepsilon$ 是长轴方向和短轴方向的介电常数之差， p_0 是液晶的螺距， λ 是光在真空中的波长， ε_0 是液晶的平均介电常数。在可见光范围内， $(1 - \frac{\lambda^2}{p_0^2 \varepsilon_0})$ 的变化很小，因此可以认为液晶的旋光度正比于 $\frac{\Delta \varepsilon^2}{p_0^2}$ 。

(三). 液晶的电光效应

液晶的电光效应是指液晶在外电场作用下分子的排列状态发生变化，从而引起液晶盒的光学性质也随之变化的一种电对光的调制现象。因为液晶具有介电各向异性，因此外加电场能使液晶分子的排列发生变化，进行光调制。

1. 电光响应曲线

液晶在外电场作用下，分子取向将发生改变，光通过液晶盒时偏振状态也将发生变化，如果液晶盒后检偏器透光位置不变，系统透光强度将发生变化，透过率与外加电压的关系曲线称为电光响应曲线，电光曲线决定着液晶显示的特性。

以 TN 液晶显示为例，工作原理如图 5 所示。起偏器和检偏器的透光方向分别平行于上下基板。不加电场时，起偏器的偏振方向与上基板表面处液晶分子指向矢平行，经起偏器获得的入射线偏光射入液晶层后会随着液晶分子的逐步扭曲同步旋转（即所谓的旋光效应）。当到达下基板时，其偏振面旋转达到 90° ，此时其偏振方向变成与检偏器的偏振方向平行，

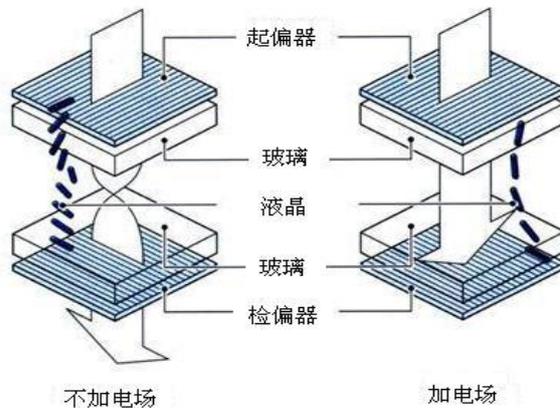


图 5 常白显示原理

这样该线偏光就可以穿过检偏器而展现亮态显示。由于无电场时为白画面，所以称之为“常白方式”。当给液晶盒施加电场，并且电压大于阈值 V_{th} 时，正性向列相液晶分子的扭曲结构就会被破坏，变成沿电场方向排列，这时 TN 液晶旋光性消失，正交偏振片之间的液晶盒失去透光作用，从而得到暗态显示。这种显示的电光响应曲线如图 6 所示。

透过率最大值与最小值之比称为对比度，亦称反差，即

$$C = T_{max} / T_{min} \quad (6)$$

对比度越高，显示的画面就更加生动亮丽，反之则会显得平淡单调。因此，对比度的大小直接影响到液晶显示器的显示质量。

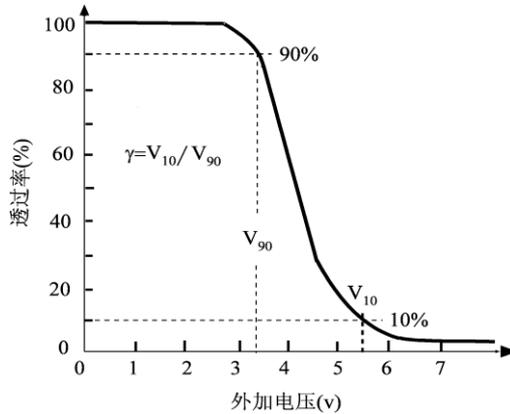


图 6 TN 液晶电光响应曲线

由电光响应曲线，还可以定义以下在显示应用中常用的三个参量：

- 1) 阈值电压 V_{th} ：将透过率为 90% 时所对应的电压称为阈值电压，即 $V_{th}=V_{90}$ 。
- 2) 饱和电压 V_s ：将透过率为 10% 时所对应的电压称为饱和电压，即 $V_s=V_{10}$ 。
- 3) 阈值锐度 β ：饱和电压与阈值电压之比称为阈值锐度，即 $\beta=V_s/V_{th}$ 。因为， $V_s > V_{th}$ ，

所以 $\beta > 1$ 。

2. 电光响应时间

当施加在液晶上的电压改变时，液晶改变原排列方式所需要的时间就是响应时间。形象地说，响应时间作为一个性能参数，实际上就是液晶由全亮变为全暗、再由全暗变成全亮的反应时间。分别用上升沿时间和下降沿时间来衡量液晶对外界驱动信号的响应速度。

上升沿时间 T_{on} ：透过率由最小值升到最大值的 90% 时所需的时间。

下降沿时间 T_{off} ：透过率由最大值降到最大值的 10% 时所需的时间。

在测量液晶响应时间时，一般采用如图 7 所示的驱动信号。当驱动信号处于高电平时（开态），液晶处于暗态；当驱动信号处于低电平时（关态），液晶处于亮态。当驱动信号处于高电平时，叠加一个高频脉冲信号，这样可以避免由于直流电驱动带来的液晶寿命下降问题。

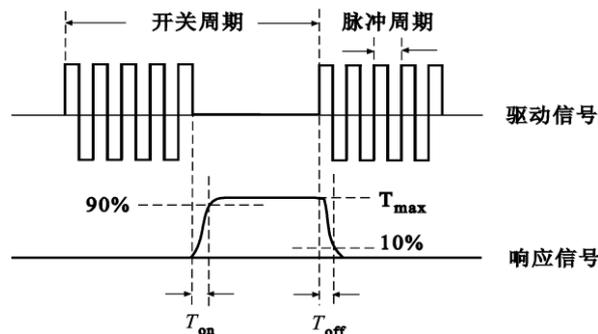


图 7 液晶响应时间

计算机的显示器所指的响应时间 16ms、8ms、4ms 是 T_{on} 和 T_{off} 之和，被称为“全过程时间”。响应时间长，播放图像就会有严重的拖尾现象。

3. 液晶衍射

当施加在液晶盒上的低频电压高于某一阈值时，带电杂质的运动将引起液晶分子的环流，这些环流小区域导致整个液晶盒中液晶取向的有规则形变，形成折射率的周期变化，使得通过样品的光聚焦在明暗交替的带上，这种明暗条纹最早由威廉（Williams）观察到，所以称

为威廉姆斯畴。威廉姆斯畴构成一个衍射光栅，此时在远场观察液晶的出射光强时会看到衍射图样。衍射强度可以用汉克尔-基尔霍夫-夫琅和费（Hankel-Kirchhoff-Fraunhofer）积分计算。衍射环的数目与液晶材料的双折率有关。近似为

$$N \approx \frac{\Delta n}{\lambda} d. \quad (7)$$

液晶位相光栅满足一般的光栅方程

$$a \sin \theta = k \lambda, \quad (8)$$

其中， a 是光栅常数； θ 是衍射角； $k=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 为衍射级次。

三、实验装置

实验所用仪器：半导体激光器（650nm），示波器，液晶盒，液晶驱动电源，激光器电源，激光功率计，光电池，光电二极管探头，偏振片（2个），光学导轨，白屏。

图 8 是实验原理图。激光经过起偏器后成为线偏振光，偏振光经过扭曲向列相液晶后振动方向发生变化，检偏器用来鉴别液晶出射光的偏振态。激光电源和激光功率计被集成在一个盒子中。液晶驱动电源同时具有三个功能：（1）为液晶提供峰值为 12V 的交流电压；（2）为光电二极管提供 12V 直流偏置电压；（3）将光电二极管接收到的信号输出至示波器上。在测试液晶响应时间时用电二极管探头，除此之外，皆用光电池接收液晶的输出信号。白屏用于观察液晶光栅的衍射情况。

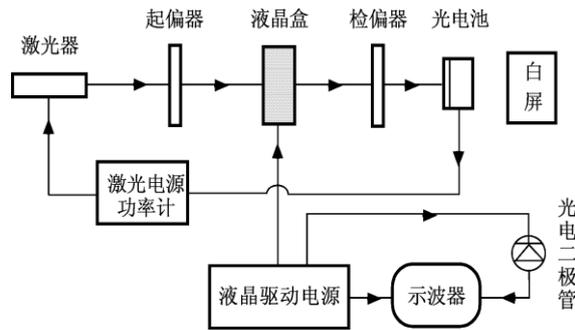


图 8 液晶物性测量实验

四、实验内容

1. 观测液晶中的旋光现象和双折射现象

- （1） 调节光路中的起偏器，使入射到液晶表面的光强最大。调节检偏器，测量无液晶时，光的线偏度 L_0 。
（定义：偏振光的线偏度为椭圆偏振光的最大光强（长轴）与最小光强（短轴）之比，对于圆偏振光其值为 1，对于理想的线偏振光其值为 ∞ 。）
- （2） 设计实验步骤，研究液晶盒的双折射效应。
- （3） 在分析步骤（2）中的实验数据的基础上，确定准确测定液晶盒扭曲角的实验方法，并测定液晶盒的扭曲角（实验使用的液晶盒的扭曲角在 100-140° 范围内）。

2. 测量液晶盒的电光响应曲线

在考虑液晶衍射现象的条件下，设计电光响应曲线的测量方法。可选择“常黑模式”或“常白模式”设计光路，并分别测量升压和降压过程的电光响应曲线，求出阈值电压、饱和电压、阈值锐度，并对结果进行分析。

3. 测量液晶盒的电光响应时间

- (1) 用光电二极管换下光电池，连接好 12V 电源线（红+，黑-，红对红，黑对黑）；
- (2) 液晶驱动电源电压置 12V 左右；
- (3) 旋转检偏器和液晶盒，找到系统输出功率最小的位置；
- (4) 用示波器观察液晶的驱动信号和响应信号。示波器表笔的钩形接头挂在光电二极管探头线路板的挂环上，地线与 12V 电源的地相连；
- (5) 将驱动电源的功能键置间隙状态。改变间歇频率（开关频率）、驱动频率（脉冲频率），观察驱动信号和液晶响应信号的变化。设计 3 个间歇频率，测量在这 3 个不同频率下的上升沿时间和下降沿时间。

4. 液晶衍射现象观测

- (1) 取下液晶盒，缓慢调节液晶盒上的调制电压（连续状态），观察液晶表面的形态变化。
- (2) 将液晶放入光路中，取下光探测器，换上白屏，用白屏观察衍射情况。缓慢增加调制电压至 12V 左右，观察液晶的衍射现象，记录下衍射条纹出现和消失时对应的调制电压值。同样，缓慢降低调制电压，观察液晶的衍射现象，记录下衍射条纹出现和消失时对应的调制电压值。分析两过程中衍射现象的差异。
- (3) 取下检偏器，利用讲义中公式（8）估算液晶“光栅”的周期。

5. 选作实验：

- (1) 观察步骤（2）中，液晶各级衍射斑的偏振态、衍射强度的变化规律，分析实验结果。
- (2) 在步骤（2）中，采用白光光源，观测其衍射现象并分析实验结果。

五、预习思考题

1. 什么是双折射效应？如何测量双折射效应？为什么液晶分子具有双折射效应？
2. 液晶盒主要由哪些部分组成？
3. 什么是旋光性？如何测量旋光角？液晶盒的旋光性是怎样产生的？
4. 在电场的作用下，液晶分子的取向如何变化？TN 液晶盒是如何实现“常黑方式”显示？
5. 威廉姆斯畴是怎么形成的？为什么在一定的外加电压范围内液晶有衍射现象？

参考文献

- [1] Iam-choon Khoo. Liquid Crystals. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995
- [2] S.Brugioni, R.Meucci. Self-phase modulation in a nematic liquid crystal film induced by low-power CO₂ laser. Opt.Commu. 2002,206,445
- [3] 项颖. 超扭曲向列型液晶显示器的光学特性. 光电子技术, 1993,13,52
- [4] 施善定, 黄嘉华, 李秀娥. 液晶与显示应用. 上海: 华东化工学院出版社, 1993
- [5] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1998