

液晶的历史

崔英敏 吕刚

液晶,是一种在一定温度范围内呈现不同于气态、液态,又不同于固态的特殊状态的物质。它既具有晶体所特有的双折射性,又具有液体的流动性。液晶最使人感兴趣的是:同一种液晶材料,在不同温度下可以处于不同的相,产生变化多端的相变现象。液晶系统分子间的作用力非常微弱,它的结构易受周围的机械应力、电磁场、温度和化学环境等变化的影响,因此在适度地控制周围的环境变化之下,液晶可以透光或反射光。由于只需很小的电场控制,因此液晶非常适合作为显示材料。

从成分和呈现液晶相的物理条件来看,液晶可以分为热致液晶和溶致液晶两大类。热致液晶是指单一成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化下出现的液晶相。溶致液晶是两种或两种以上组分形成的液晶,温度的改变及混合物中成分的变化均可以在溶液中形成液晶相,其中一种通常是水或其他的极性溶剂,常见的有肥皂水等。目前用于显示的液晶材料基本上都是热致液晶,而生物系统中则存在大量的溶致液晶,如生物膜,在生命活动中起着重要的作用。到目前为止发现的液晶物质已有近万种,构成液晶物质的分子,大体上呈细长棒状或扁平片状,并且在每种液晶相中形成特殊排列。

液晶的研究最早可追溯到1850年,德国科学家海因茨(W. Heintz)在其研究中发现,硬脂酸甘油酯(stearin)在其熔点处有些奇怪的特性:这种物质在52℃时由固态融为混浊的液态,在58℃时变为更混浊的液体,而在62.5℃时则成为透明的液体。几年以后,生物学家维楚(Rudolf Virchow)和德国眼科医生冯·麦特海默(von Mettenheimier)相继观察到了髓磷脂(myelin)溶液具有的类似于晶体的双折射现象。实际上在19世纪的后半叶,各个不同领域包括物理学、化学、生物学、药学等领域的研究者都观察到了一些液体材料随温度变化表现出的奇怪行为,但是人们认为正式发现液晶的时间是1888年。这一年奥地利植物学家莱尼泽尔(Friedrich Reinitzer)在加热胆甾醇苯甲酸酯的结晶时发现,145.5℃时这种结晶溶解成为混浊粘稠的液体,继续加热的过程中,液体呈现出短暂的蓝色,当加热到178.5℃时,液

体变得清澈透明。后来,德国物理学家莱曼(Otto Lehmann)发现,上述145.5~178.5℃之间的粘稠混浊液体在用偏光显微镜进行观察时,具有双折射现象,而且这类物质并不是从透明的液体形成结晶,而是先变为一种非晶态形式,然后再形成结晶。在这一时期,德国的盖特曼(Ludwig Gatterman)合成了氧化偶氮苯类液晶化合物,这些化合物比莱尼泽尔的实验材料具有更大的流动性。后来莱曼将这些具有光学各向异性、流动性的液体称为晶状流体(Crystalline Fluids),后来又称之为液晶。关于物质是否除了气液固三相还有其他的相在当时一直存在争论,在莱曼提出了上述概念后,一些科学家对这一概念提出异议,认为这些异常现象可以由这类物质是由两种不同的化合物或物相的混合物或乳状液组成来解释。但在经过了许多人的研究之后,科学家认为这种混浊的液体是不同于固相和液相的另一种相,后来被人们称之为液晶相,它的混浊性表明在某些基本性质方面它是不同于液体的。

后来,德国化学家福伦德(Daniel Vorlaender)及其同事首次合成了近晶相液晶化合物,并于1908年发表了表现出液晶行为的物质与其分子结构之间存在的规律:即液晶态的分子都是近似直线形的分子。这一规律是建立在其合成的一百多种液晶分子的基础上的,这一规律导致了关于液晶材料的统计描述,并对实验和理论工作的影响持续了多年。液晶是分子取向有序的流体,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,即向列相、胆甾相和近晶相液晶。这一分类是由法国化学家弗里德尔(Georges Friedel)于1922年提出的,并且一直沿用至今。

向列相液晶的特点是分子具有长程取向有序,但是分子质心分布是随机的。胆甾相也具有分子取向有序的特征,但在统计意义上分子排列是绕一个轴螺旋式变化。在与螺旋轴垂直的平面邻近的局部区域内,分子排列与向列相一样有优先取向方向,即取向有序。胆甾相液晶通常由手性分子构成。近晶相的特点是除了分子取向有序外,分子质心分布部分有序,通常有层状结构。莱尼泽尔实验的胆甾醇

苯甲酸酯实际上就是一种胆甾相液晶,在它加热熔成各向同性的液体后,经冷却又能回到液晶态时出现短暂的蓝色,这一现象在约 50 年后又成为理论物理学研究的一个重要课题,即蓝相(blue phase)。研究表明液晶中的蓝相至少存在三个形态,因此从一般的相变物理学观点来看,蓝相与各个相态之间的相变比液晶中其他相态之间的相变更有趣。此外弗里德尔还提出了液晶有可能由电场来取向,这使得电磁场对液晶的作用成为后来重要的研究课题。

福伦德的研究结果即具有什么结构的分子可能具有液晶性质,对玻色(Emil Bose)的研究产生了影响,使其提出了早期液晶的微观理论,称为分子群落学说(Swarm Theory),这一学说后经奥恩斯坦(Leonard Salomon Ornstein, 1896~ 1940)与卡斯特(W. Kast)发展。该学说认为:液晶是分子群落的混成体;普通液体的散射来自单个分子的布朗运动,而液晶的散射则来自分子群落的起伏涨落。群落间的相互作用很弱,排列杂乱无章,由于折射率不均匀而造成混浊,然而在外场作用下,极化扭转致使分子群落趋向排列整齐,从而使液晶透明。后来由于群落学说不能解释液晶散射光的退极化现象而逐渐退出了液晶研究的历史舞台。

1916 年,德国物理学家玻恩(Max Born)提出的理论认为液晶分子的永久电偶极子在向列相的形成中起了重要作用,但后来的研究表明永久偶极矩并未起作用。为了解释液晶的弹性性质,20 世纪 20 年代瑞典科学家奥森(Carl Oseen)提出把液晶作为连续体研究并获得一定的成功,这一理论后被佐赫(Dans Zocher)发展,并由英国的弗兰克(F. C. Frank)最终完成,发展为连续体理论(continuum theory),其基本思想是利用质心速度和分子平均单位取向矢量——即指向矢描述液晶长棒状分子的运动。这些理论在解释液晶为什么具有各种取向形态方面取得了成功。在这一时期,理论研究中引入了序参量的概念,对于复杂的液晶系统的取向有序性给出了一个全面而且正确的描述,这一概念的引入对于液晶理论的研究发展起了很重要的作用,因为日后所有的理论工作都是基于这一概念来描述液晶的取向有序性的。

液晶分子与外场的相互作用是有趣的现象,首先进行这一研究的是俄国科学家弗里德里克兹(Vevolg Konstantinovich Fredericksz)。20 世纪 30

年代,他研究了外场作用下,向列相液晶发生形变,并存在一定的电压阈值。1933 年,在法拉第学会召开的会议上,他报告了磁场对液晶分子排列的转变效应。由于他在这一领域的杰出工作,人们将特定外场下液晶分子发生的形变称为弗里德里克斯转变(Freedericksz transition)。在这次会议上,经过讨论大多数的科学家认为,液晶的主要问题已经由奥森的理论解决了,因此在此后的一段时间里液晶的研究并未取得较大进展。

实际上,液晶的多态性及其各相之间的变化仍然吸引了少部分人在这块“多彩的土地”上继续耕耘。但在 1957 年之前,液晶的研究一直未被多数研究人员所重视。1957 年,美国化学家布朗(Glenn Brown)发表了一篇讨论液晶相的文章,再次激起了研究人员的兴趣,从而在世界范围内又掀起一次液晶领域研究的热潮。后来他在肯特州立大学建立了世界闻名的液晶研究中心 LCI(1965 年, <http://www.lci.kent.edu>)。在这一时期,美国西屋(Westinghouse)的弗加森研究小组成功的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。所有这些研究使得寂静了多年的液晶研究重新活跃起来,并引起国际液晶学界的强烈反响。1958 年法拉第学会再次召开了关于液晶的学术会议,同年德国的科学家索普(Alfred Saupe)在梅尔(Wilhelm Maier)的指导下撰写了其关于发展液晶的平均场理论的博士论文,并系统的阐述了关于液晶相的微观理论,后来人们称之为梅尔-索普(Maier-Saupe theory)理论,这是描述液晶的具有影响性的理论。该理论是以假设液晶分子之间主要的力是色散力入手的,这种力主要来自于两个分子间的瞬时偶极矩,并且是稳定向列相液晶的主要因素。但由于液晶是一个复杂的多分子相互作用的系统,因此必须处理大量分子之间的相互作用,为此理论引入了平均场的主要思想,即将复杂的多分子系统中其他粒子对某个特定粒子的作用简化为一个平均的场——即平均场来代替,从而使复杂问题简化。同年,英国的弗兰克发表了其改进的奥森连续体理论,成功地描述了液晶分子的弹性属性和分子动力学性质,后来人们将这一理论称为奥森-弗兰克理论(Oseen-Frank theory)。这两种理论构成了描述液晶的两大理论体系。

后来研究人员首次合成在室温下表现出向列相的化合物,即著名的 MBBA(对甲氧基亚苄基对正丁基苯胺),这大大促进了液晶的应用。随着室温条件下稳定的相列相材料光电性质的研究在当时成为热点,研究人员开始研究将其用于光器件的可能性。1960 年美国无线电公司的海尔迈耶(G. H. Heitmeier)发现了液晶的宾主显示效应(guest-host effect),即溶解于液晶中的长棒状染料分子也倾向于沿着液晶的指向矢取向,后来被用于宾主显示,1968 年首次用这种动态散射效应制成了电子表。这些新现象的发现也推动了理论的发展。1961 年和 1968 年埃里克森(J. Ericksen)和莱斯利(F. M. Leslie)分别建立了向列相和胆甾相的流体动力学非线性方程,该理论表明胆甾相的运动与温度有关,该方程后被实验所证实。1969 年,肯特州立大学的弗格森(James Ferguson)发明了扭曲相列相效应显示技术,这一技术后来被成功地用于微型计算器、电子表及其他显示器件。这些技术不仅推动了当时的电子工业,而且也推动了集成电路的发展。这些应用使得液晶在显示上具有更为广阔的前景。

由于当时有了液晶理论研究相关知识和液晶在显示方面应用的工作,而且很容易得到便于研究液晶状态和性质的典型系统对普遍理论进行检验,因此液晶在 60 年代蓬勃发展,在当时成为材料科学的前沿,并且这个发展的势头蓬勃至今。

这一时期,随着液晶显示技术带来的进步,不少物理与化学家被卷入到液晶研究的高潮中。如美国化学家昂萨格(L. Lars Onsager)、弗洛里(Paul John Flory, 1974 年诺贝尔化学奖得主),法国物理学家德然纳(Pierre Gilles de Gennes)。

1958 年德然纳在巴黎大学组建液晶研究所,这一研究机构在液晶光电效应的研究方面做出了卓越的贡献。他将 1937 年朗道建立的二级相变理论扩展到液晶的研究中,后来人们将这一理论称为朗道-德然纳理论(Landau de Gennes theory)。与上面提到的两种主要理论不同的是,这种理论是一种唯象理论,即不是从基本原理出发,而是在预先假定的基础上来说明物理现象。德然纳在如胆甾型液晶如何受外力的影响,失去各层分子之间的相互角度而转变成平行排列的向列型等问题上作了深入研究,并给出了清晰的解释。德然纳发现研究简单系统的秩序现象所采用的数学模式,可以扩展到复杂

的系统,特别是液晶和聚合物。另外他还解释了向列相液晶中奇异光散射现象,并证明了这种奇异光散射是由于取向有序中的自涨落产生的。德然纳的另一个重要贡献是给出了在液晶上施加微弱交流电场时转变点产生的条件,还有他阐述了液晶和超导体之间在行为上有重要的相似性。由于这些研究成果,德然纳被授予了 1991 年诺贝尔物理奖。1973 年德然纳出版的关于液晶理论的专著《液晶物理》成为这一领域的权威性著作。

20 世纪 70 年代初~80 年代,液晶的蓝相又成为人们研究的焦点,因为实验表明发现的蓝色至少是由两种新的液晶相所致,而且相的结构不同于所有其他的液晶相。伯格曼(K. Bergmann)等人对蓝相与螺距的关系进行了实验,结果表明蓝相中光的选择反射现象类似于在胆甾相中的选择反射,这表明蓝相和胆甾的局部结构是相似的。后来布拉佐夫斯基(S. A. Brazovskii)等人发展了朗道的相变理论,并对蓝相的物理性质做了普遍的预言。

20 世纪 70 年代以来,包括日本、美国、英国、德国及法国在内的许多发达国家和各大公司均投入了液晶显示技术的研究,使得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。同时,液晶图像显示和液晶快速电视显示的研制也倍受注目。

1971 年海尔弗里奇(W. Helfrich)与夏德特(M. Schadt)一起,发明了扭曲丝状液晶场效应,这一发明导致了液晶显示技术实现工业化,使液晶技术在全世界迅速发展。1974 年,麦克米兰(W. MacMillan)和 R. 麦耶(R. Meyer)提出了近晶相的平均场理论。1974 年麦耶提出了液晶中可能出现铁电现象,即某些材料的晶体结构在不加外电场时就具有自发极化现象,其自发极化的方向能够被外加电场反转或重新定向,并于 1975 年同列博特(L. Liebert)等人合成了铁电化合物。同年克莱蒂斯(Patricia Cladis)观察到了向列相的重定向(re-entrant)现象,这一现象后来被帕申(Pershen)和普罗斯特(Prost)的最优密度理论(optimum density theory)即通过分子的形状和相互作用成功的解释。1977 年,考特(Cotter)和吉尔伯特(Gelbert)提出了向列相的范德瓦尔斯理论,由于考虑了吸引和排斥力,这一理论克

服了梅尔-索普理论的依赖于吸引势的各项异性部分弱点。在发现铁电液晶的6年后,1980年美国的克拉克(Noel Clark)和瑞典的拉格沃(Sven Lagerwall)利用手征近晶项液晶发明了表面稳定的铁电液晶显示技术,使得显示表现出双稳态,并使得响应速度快于以往的液晶显示。1984年夏弗(Terry Scheffer)发现了超扭曲双折射效应,并发明了超扭曲相列相显示技术,这种显示的优点在于功耗小和视角大,由于其是彩色显示克服了早期的扭曲向列向显示的缺点。1986年道安(J. W. Doane)等人发明了高分子散布型液晶显示技术。1987年夏德特又发明了SBE器件的消色差修正技术,所有这些使得液晶显示可以被大量的应用于今天的笔记本电脑上。80年代以来,DSTN(double layer super twisted nematic)显示技术与CSTN(color super twist nematic)无源显示技术,以及TFT显示技术(thin film transistor)即薄膜晶体管液晶显示技术的发明使得液晶显示成为数字化信息时代显示技术的佼佼者,液晶显示由于其比电子管显示更加便携,比等离子体显示更加便宜而出现在现在生活中的每一个角落。

液晶的另一种理论模型称为格胞模型(lattice model),该理论认为液晶所占据的空间充满了晶格点阵,因此一个分子占据了晶格点阵的一条线,通过对所有不同的可能性进行平均,进而可以计算系综的性质。格胞模型原是液体理论中一个统计模型,其统计物理基础实际上早在1950年就由科克伍德(Kirkwood)所建立,后来曾被推广研究相列型液晶的分子间的短程关联。我国科学家吴杭生和杨国琛对这一理论的发展做出了重要贡献。后来的研究表明液晶的向列相、胆甾相、近晶相和蓝相都可以用统计物理学的格胞模型理论来研究。通过与蒙特卡洛方法相结合,液晶相的计算可以包含分子之间的各种力,得到的结果与实验数据符合得很好。

以上主要介绍了热致液晶的研究发展,实际上另一类液晶——溶致液晶在液晶的研究发展史上也经历了漫长曲折的过程。1933年法拉第液晶讨论会上,生物结构的液晶性质被正式提出来讨论。在1965年召开的第一届国际液晶会议上,生物液晶已被列为正式议题。1974年在第五届国际液晶会议上,人们把生物膜与溶致液晶正式联系在一起进行

讨论。

我们都知道人体红血球呈奇异的双凹碟形,然而为了对此做出解释,科学家们却付出了很大的代价。从20世纪60年代到70年代末,多人试图从理论上给出红血球形状的证明,但由于模型结果与实验观察到的数据不一致而均告失败。70年代液晶的基础理论逐渐趋于成熟,人们将生物膜的研究与液晶联系起来,才使这一问题得到了初步解决,与此同时,生物液晶的研究才正式开始。

应用液晶基础理论,首先对红血球形状做出较成功解释的是德国的海尔弗里奇。他认为只有从液晶的角度出发,才能得到正确的解答。海尔弗里奇从奥森与弗兰克建立的液晶弹性理论出发,导出了弯曲膜的弹性自由能公式,计算得到膜的液晶的弹性系数及其与膜厚度的乘积,结果后被实验证实。1987年,中国物理工作者欧阳钟灿与海尔弗里奇合作,得到了人工生物膜形状的曲面方程。1990年,欧阳钟灿由海尔弗里奇方程得到了一种称为环形泡的环形曲面解。次年,这个条件即被巴黎高师实验室所证实,均与理论预言相一致。1992年,该实验室又从实验中发现了非对称的环形泡,1993年欧阳钟灿再次证明,这种非对称环形泡是海尔弗里奇方程的另一个精确解。这一问题的解决是一个理论指导实验发现,实验推动理论研究的极其生动的事例,并进一步把液晶生物膜的研究推向高潮。

上面我们简述了液晶的理论与应用的发展历史,尽管如此,我们仍不能将这一领域内的所有激动人心的发现全部提及,因为液晶这一神奇的领域蕴含着丰富多彩的现象。到目前为止,液晶已发展成为一个多学科共同研究的重要研究方向。这一科学随着理论与技术的发展不断有着新的突破,我们相信,随着技术的不断进步,人们将发明出响应速度更快、性能更好的显示器件。随着理论的发展,人们将会对解释液晶的更多现象并预言更多新奇的行为。并且随着21世纪各个学科与生物学的结合,液晶的研究将会加深我们对于生命的理解。我们相信,人们对于液晶的研究仍然会有新的发现,并将不断丰富我们对于自然界的认识。

(华北电力大学青年教师基金 20041108; 崔英敏,河北保定华北电力大学物理系 071003; 吕刚,江苏南京东南大学 210096)