

文章编号:1000-0542(2008)02-0107-23

# 近期液晶研究中的几个新方向 ——液晶非显示应用基础研究的进展

杨傅子

(清华大学化学系,北京 100084; 埃克赛特大学物理学院,埃克赛特 EX4 4QL, 英国)

**摘要:** 近期有关液晶学科的更多的基础和应用基础研究转向了应用这个奇妙的软物质态于平面显示器件等光学领域以外的其它领域的深入探索,这就形成了近期液晶科学研究中的‘非显示’热,它囊括了从生物,化学到物理,材料甚至工程等多个学科的诸多领域。本综述主要在物理及相关领域内简略地介绍了几个液晶科学非显示研究课题的基本原理,进展和可能的前景,包括作者所在课题组近期所进行的有关微波频率和中远红外 (THz) 波段液晶调制器的研究进展。以期为工作于液晶学科这方面研究的同行提供一点参考。

**关键词:** 液晶;非显示应用;新方向

**中图分类号:** O48 **文献标识码:** A

## 0 引言

尽管物质的液晶态早在 19 世纪 80 年代就已被发现,但是直到上世纪 60 年代末期液晶材料进入显示等应用领域以后,才推动有关液晶的科学研究进入了一个蓬勃的发展阶段。相应地,液晶材料在平面显示器件(Liquid Crystal Display-LCD)和空间光调制器(Liquid Crystal Space Light Modulator-LCSLM)等光学领域的研究和应用获得了迅速的发展。当然,这是由液晶材料的‘得天独厚’的特性所决定的。因为目前水平的液晶平板显示器,主要是利用类棒状的光学各向异性的向列相液晶分子指向矢在空间的分布随外电场作用而变化来调制入射偏振光的出射强度,以提供人类视觉所需要的强度和色彩可变化的静态和动态图像。首先,液晶平面显示的动态响应时间主要取决于液晶分子的大小,形状,长轴转动惯量,粘滞系数,弹性系数,表面锚泊力矩和外电场作用力矩及形变弹性力矩之间的平衡等等因素。目前的水平大致在毫秒量级内,正好适应人眼跟踪的需要。另外,目前用于显示的液晶材料的色散和吸收在可见光频段内都没有十分剧烈的变化,可满足人类视觉对色彩的要求和当前的工艺水平。最后,单畴尺寸大小按目前的工艺水平可至几

个微米量级,可满足人类视觉对完整波阵面的感觉。这就是为什么尽管迂到了其它平面显示技术(例如等离子体技术,有机光发射二极管技术等等)的强烈竞争,当代工业仍然把液晶平面显示推到了一个年产值超过 6 百亿美元的庞大的市场,而且还在更为迅速地扩张,预计到 2010 年还会有三倍的增长。以至于在今天只要提及液晶这两个字,人们往往想到的是液晶平面显示器,例如液晶电视,计算机监视器及手机屏等等。

然而从学科的角度来看,作为处于固态晶体和无序液体之间的软物质态的液晶其研究和应用的领域决不应仅仅局限于主要处于可见光波段的平面电光显示这样一个狭窄的范围之内,尽管这是当前发展最快,也是最为成熟的已经深入应用的一个方面。实际上作为化学,生物,物理和工程等多个学科交界面处的液晶态一直在提供着一个非常广泛的真正多学科的研究环境。尤其是由于近来液晶平面显示已经成熟地进入市场,更多的基础和应用基础研究则转向了应用这个奇妙的物态于其它方面的深入探索,以期为液晶学科下一个几十年的发展寻找新的生长点。这就形成了近期液晶科学研究中的‘非显示’热。

近期迅速膨胀的液晶研究中的‘非显示’热囊括了从生物,化学到物理,材料甚至工程等多个学科的

收稿日期:2008-03-05

诸多领域,呈现五彩缤纷之势。这既包括了溶致液晶在从 DNA 和细胞膜的生物学及医药学研究到生物传感器技术中的作用,又包括从光学双轴向列相新型 Bent-Core 液晶材料的制备到自组装型的模拟生物系统液晶生长技术,既有液晶在印刷电路板间数据传输的光学连接方面,甚至卫星之间数据通信的应用,又有在控制和调制远离可见光波段的中远红外 (THz) 及微波频率范围中的应用。此外,染料掺杂的手征向列相液晶中的光激励,液晶弹性体在人造肌肉中的应用,液晶相半导体的制备及‘激光镊子’(Laser tweezers) 技术在处理手征向列相液晶微滴和掺在液晶中微米颗粒中的应用等等都处于近期液晶前沿研究的热点。

本综述主要在物理及相关领域内简略地介绍了几个液晶科学非显示研究课题的基本原理,进展和可能的前景,包括作者所在的课题组近期所进行的有关在微波和中远红外 (THz) 频率波段中液晶调制器的研究进展。通过本综述希望能展现一个近期液晶非显示研究中有关物理领域的轮廓和几个新方向,为工作于液晶学科这方面的基础和应用基础研究的同行提供一点参考。

## 1 液晶材料的光子学和液晶激光<sup>[1]</sup>

### 1.1 光子带隙 (Photonic Band Gap-PBG) 材料

光子带隙 (PBG) 材料是一种具有能够像在电子器件中控制电子那样的能力来控制光子的特制的人工材料。光子带隙材料的特征是以带隙来表征的,即对于某一个频率的经典光不能在其中传播。尽管由于在等离子频率以下具有负的光学介电系数金属材料在原则上应属于 PBG 材料,但是目前则主要关注于具有周期性介电结构的 PBG 材料。

按 Floquet 定理<sup>[2]</sup>,具有周期系数的二阶常微分方程应有  $\sim e^{i z}$  ( $z$ ) 形式的解。 $z$  是位置  $z$  的周期函数。若是实数则有稳态周期解;若是虚数则无稳态解存在而对应带隙。在晶体中的电子的 Schrödinger 方程是

$$\nabla^2 \psi = - (E - V) \psi \quad (1)$$

其中,  $\psi$ : 波函数,  $V$ : 周期性晶体势场,  $E$ : 电场, 它给出了半导体中导带和价带之间的带隙。

而描述光在介质结构中传播的波动方程具有同样的形式

$$\nabla^2 E = - \mu \epsilon E \quad (2)$$

其中,  $E$ : 光电场,  $\omega$ : 光频率,  $\mu$ : 磁导率,  $\epsilon$ : 介电系数。

如果  $\epsilon$  是空间周期性的,光的传播在某些频段被禁忌-PBG 材料。

### 1.2 旋转向列相或胆甾相液晶的空间周期性结构

对于液晶的光子学应用来说,周期性的介电结构是关键所在。这方面的一个典型的例子就是旋转向列相或胆甾相 (Cholesteric) 液晶。通常的单轴向列相液晶的基态是其分子指向矢  $n$  在空间均匀排列的,然而在长尺度上改变指向矢的方向所需的能量是较小的,与扭曲指向矢有关的能量密度是

$$= \frac{1}{2} K_2 q^2 \quad (3)$$

$q = 2\pi / p$  而  $p$  是指向矢的端点所划出的螺旋的周期;  $K_2 = kT / l_0$  是弹性常数,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是绝对温度,而  $l_0$  则是组成分子的长度<sup>[3]</sup>。加入螺旋添加剂或构成向列相的液晶分子本身的手征性可以引进扭曲螺旋结构,从而形成如图 1 所示的螺旋胆甾相。

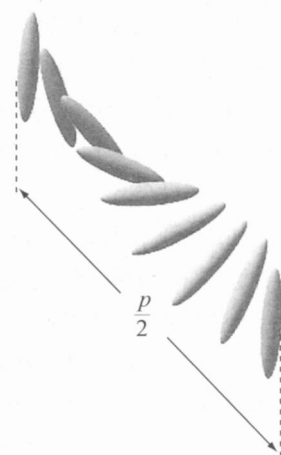


图 1 螺旋胆甾相的结构<sup>[1]</sup>

若把电场写成单色平面波的叠加和把介电张量按傅里叶级数展开,则方程 (2) 可写成

$$n_j^2 E_j^{ik} e^{i k \cdot r} = \sum_l \epsilon_{il} e^{i G_l \cdot r} E_m e^{i k_m \cdot r} \quad (4)$$

此处  $k = 2\pi / \lambda$ ,  $n$  是折射率,  $\lambda$  是自由空间波长,  $G$  是倒易格子矢量,  $k_j = G_l + k_m$ , 即动量守恒。

如果  $n^2 < 0$ , 则  $n$  是虚数, 模是迅衰的, 全反射, 无光传输, 带隙 (Band Gap) 存在。即负的本征值,  $n^2 < 0$ , 是带隙存在的标志。

### 1.3 液晶的无镜激射

使用溶混在液晶中的荧光染料提供增益并由螺旋胆甾相液晶的周期结构形成分布反馈,可以实现液晶的无镜激射。当然要证明是激射,除了光发射之外还要有线宽变窄,定向发射,受激态寿命缩短,阈值行为和相干性等等需要加以验证。第一个毫无疑问的在聚合物稳定的胆甾相液晶中的激射是在 1998 年作出的<sup>[4]</sup>,紧接着在纯的胆甾相液晶中的激射也在 1999 年独立地实现了<sup>[5]</sup>。

光在螺旋胆甾相液晶中的传播是由其空间周期介电张量来控制的,该张量的两个本征值是  $n^+$  和  $n^-$ ,各自相应于电场平行于和垂直于其指向矢  $\hat{n}$ 。有用的参量是其平均介电常数

$$\bar{n} = \frac{1}{2} (n_o + n_e) \quad (5)$$

及介电各向异性

$$\Delta n = \frac{1}{2} (n_e - n_o) \quad (6)$$

在螺旋胆甾结构中求解 Maxwell 方程可以得到一个本征值的长期方程

$$n^2 = \bar{n}^2 \pm \sqrt{\Delta n^2 + 4 \sin^2 \alpha} \quad (7)$$

其中  $\alpha = \pi d / p$ , 则光学本征模是

$$E = E_0 \left\{ \begin{aligned} & (\hat{x} + i\hat{y}) e^{i((2/\bar{n})n^+ - (2/p)z - t)} + \frac{1}{(n^+)^2 - \bar{n}^2} \\ & (\hat{x} - i\hat{y}) e^{i((2/\bar{n})n^- + (2/p)z - t)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$\hat{x}, \hat{y}$  是指向矢所在平面  $x-y$  的单位矢量,光沿螺旋轴方向 ( $z$  轴) 传播。

$n^2$  有两枝解:  $n^+$  和  $n^-$ , 对于  $n^-$  一枝在  $\sqrt{\Delta n^2 + 4 \sin^2 \alpha} > \bar{n}$  时,有  $n$  为虚数,既有 PBG 存在,其低能端  $\omega = p \sqrt{\bar{n}^2 - \Delta n^2}$ ,高能端  $\omega = p \sqrt{\bar{n}^2 + \Delta n^2}$ 。禁带外是以不同速度传播的左旋和右旋圆偏振波的迭加模,禁带内是反向传播的圆偏振的迅衰波,带隙处  $n = 0$ ,模是驻波,它在低能端  $E$  平行于指向矢,而在高能端  $E$  垂直于指向矢。

如果不考虑有限的尺寸效应,则起激射作用的激励态密度应该是

$$\rho(\omega) = \frac{dk}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \frac{2\pi\nu}{\omega} = \frac{n}{c} - \frac{\omega}{2nc} \frac{dn^2}{d\omega} \quad (9)$$

因为  $n^2$  是  $\omega$  的平滑变化函数,如图 2 所示,所以  $n \rightarrow 0$  当时,在带隙处态密度随  $1/n$  发散增长。故可以预期受激原子和分子的光子发射及分布反馈激

射将发生在带隙处。

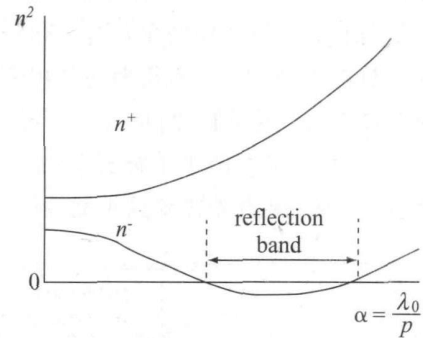


图 2 本征值  $n^2$  与波长/螺距的关系<sup>[11]</sup>

近来,对来自激光染料掺杂的螺旋胆甾相样品的的光发射已经作了较为广泛的研究。图 3 是一个典型的发射谱<sup>[6]</sup>,样品是商用胆甾相混合物 BLO61 和向列相混合物 E7 的融混物并掺杂有 2% 重量比的 DCM (4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran) 染料。样品是夹在两个厚度间隔为 25 微米平行玻璃板之间的,其螺旋轴垂直于玻璃板。泵光来自于波长为 355 nm 的三倍频的 Nd:YAG 激光器的 33 ps 的脉冲。该激射方向性和相干性都很好,且其典型线宽 - 半峰高处全宽度 (FWHM) 大约是 0.2 nm,泵浦阈值约为 10 nJ,光对光效率约为 20%。

无镜激射也在没有掺杂染料的情况下被观察到,此时液晶本身是作为激活介质的<sup>[7]</sup>,另外,液晶激射也在自由伸展的螺旋胆甾相聚合物薄膜中实现<sup>[8]</sup>。

可以由双向拉伸来改变螺距的胆甾相弹性体 (Elastomer) 亦于 2001 年被合成出来<sup>[9]</sup>,这些材料也可以用于激射,而这些‘橡胶激光器’的激射波长可以由伸缩这些样品来加以调谐<sup>[10]</sup>。在具有另外一种周期性介电结构的铁电液晶中的无镜激射也于 2002 年被开发出来<sup>[11]</sup>,其激射波长是可以由施加电场来调谐的<sup>[12,13]</sup>。最近,许多有关由电<sup>[14]</sup>或机械<sup>[15]</sup>调制的在螺旋胆甾相中的激光发射工作被发表。当然,基于螺距与温度的依赖关系,激射波长也可以由改变温度来加以调制,尽管它不是那么方便的,但却可以应用于温度传感器<sup>[16]</sup>。借助于某些染料的光敏特性,胆甾相的螺距也可以由光照来改变,从而实现激射波长的光调谐<sup>[17]</sup>。激射波长的化学调谐<sup>[18]</sup>,双光子激射<sup>[19]</sup>及在两个胆甾相薄膜界面上所产生的带隙缺陷处的态上的激射<sup>[20]</sup>都是在近

期实现的。激射阈值与样品厚度和染料浓度之间的关系也于最近被加以研究<sup>[21]</sup>。有意思的是,一个非互易的‘光二极管’装置被由两个具有不同反射带的螺旋胆甾相样品中间夹一个双折射向列相薄片而制成。当从相反的方向泵浦它们时,可以产生不同频率的激光出射<sup>[22]</sup>。这是由于手征材料的光学响应是非本地性的,胆甾相并不需要这种互易性。

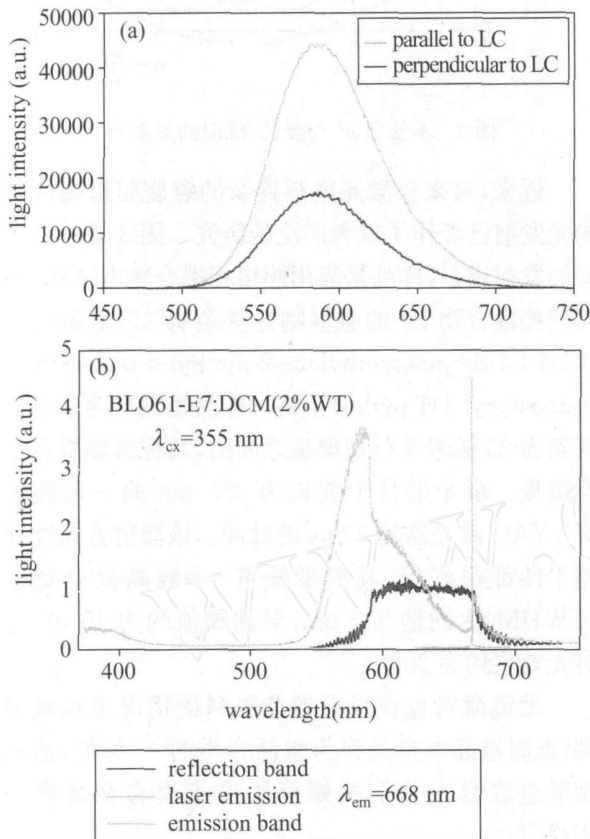


图 3 (a) 掺杂于向列相主体 E7 的 DCM 的荧光谱。(b) 来自于染料掺杂的 BLO61-E7 混合物的反射带及产生的荧光和激光发射谱<sup>[1]</sup>

#### 1.4 兰相激射和无序激射

螺旋胆甾相只具有一维的周期性,所以不能期望沿垂直于螺旋轴方向的光激射。然而胆甾兰相(BPs)却是三维周期性的,它们可以自组成一个三维的 PB G 材料,从而提供一个更为完全的约束光子的可能性。胆甾兰相的结构单元是一些双扭曲柱状体,可以被组装成体心立方(BPI)和简立方(BPII)结构,如图 4 所示。已经在染料掺杂的 BPII 样品中观察到了激射现象<sup>[23]</sup>,这是在三维 PB G 材料中首次显示分布反馈现象。激光是在三个正交的方向上发射的,这是由于在 BPII 结构中的倒易格矢的模

耦合所造成的。

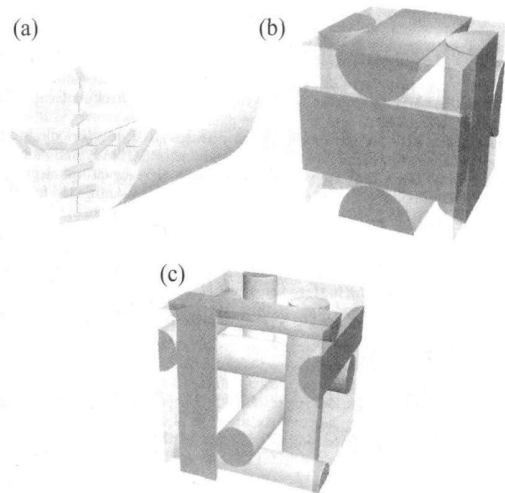


图 4 (a) 双扭曲柱体 (b) BPI 的 bcc 结构 (c) BPII 的 sc 结构<sup>[1]</sup>

在一般的材料中兰相的温度范围是非常小的,典型的只在十分之几摄氏度内,这既造成实验上的困难,也使得这些材料无法用于实际的器件中。为了解决这一问题,一种由聚合物网络稳定的 BPI 材料被发展出来<sup>[24]</sup>,其温度范围可达 66 。最近,具有相当大畴的这种材料已经在超过 36 的温度范围实现了激射<sup>[25]</sup>。尤其是一种新的双相(Bimesogen)材料被开发出来,当掺有手征添加剂时,它在温度范围达 16~60 的间隔内显示 BPI 相<sup>[26]</sup>。这一发展进一步打开了胆甾相 BP 材料通向光子学应用之门。

在具有手征分子的层状近晶相中除了螺旋铁电相以外,还有螺旋扭曲晶粒边界(HTGB)相等被预期具有无镜激射的能力。而且除了这些螺旋结构之外,近晶兰相也已经被发现<sup>[27]</sup>并标征过<sup>[28]</sup>。

光子不仅可以被局限于周期性结构中,而且也可以被局限于无序的介电介质中。在那样一些结构中的激射是通过光子被无序多次散射所局限和在活性介质中的增益来实现的。尽管无序激光器的线宽要比通常激光器的大得多,但是阈值行为和发射光谱随泵浦强度的变窄是明显的。最近,无序激射已经在聚合物分散液晶(PDLC)中实现<sup>[29]</sup>,液晶的电场锚泊把光子传输从三维改变到二维。

在具有电可控的共焦结构的近晶相液晶中也实现了无序激射<sup>[30]</sup>。由多畴螺旋胆甾相所致的无序激射也被观察到,强烈的散射是在这些系统中的特点,因为散射元是 PB G 的畴。

综上所述,手征液晶能够形成自组装的 PB G 结构,而且能够被外场所调制。那样一些结构已经在螺旋胆甾相,胆甾兰相,螺旋铁电相和近晶兰相中实现。而在由这些周期性结构所生成的 PB G 中光的传播是被禁戒的。因为在带隙边界处态密度的发散增长,具有低阈值的无镜分布反馈发生在此处。所以,在液晶中的无镜激射可以作为材料结构的灵敏探头。

液晶的无镜激射或许会在新光源领域得到广泛的应用,特别是作为简单的,小型的,低阈值的,大面积的,柔性,可调谐的激光器,种子激光器或圆偏振光源等。它们也可以被作为可切换光源去替代传统的 LED 背光源用于液晶显示器件中<sup>[31]</sup>或作为滤波器用来改善电光源发射的光谱和方向性。在电光及非线性光学的应用中,它们可以用来作为光放大器,电或光开关,快速光调制器及柔性无镜共振腔等等。由于液晶对于激励的灵敏性,胆甾相激光器在作为电场,磁场,温度及机械应力等的频率解码传感器方面可能是特别有用的。

在液晶无镜激射领域中的最大的挑战是做到连续波和电流注入激射。这需要进一步的降低激射的阈值。因此,理解损耗的机制和找到降低/消除损耗的方法是关键所在。在这一个领域的重要进展可以期望于新的材料的出现,如香蕉形和彩色(chromonic)液晶,稳定的兰相,方向有序的纳米颗粒掺杂及结构的液晶弹性体和胶体等等。

在液晶材料的光子学和激射领域中的工作仍在飞速地发展,看来它们还会继续下去并会给基础科学和器件技术两方面都带来重要的进步。

## 2 弯曲芯(Bent-Core)液晶材料

### 2.1 双轴向列相液晶

正如在上面引言部分所述,目前用于液晶平面显示器件的主要液晶材料是具有类棒状分子形状的向列相液晶。从结构的对称性来看,这种液晶分子的光学响应是单轴各向异性的,光学单长轴沿着分子指向矢(棒)所指的方向,故可称之为单轴向列相液晶材料。在电光器件应用中,液晶分子的指向矢在电场力的作用下倾向于绕垂直于其的轴转动,在盒表面锚泊力及分子间弹性力的共同作用下使分子在盒内空间的排列分布状态发生变化,从而改变了

穿盒而过的偏振光的强度和位相,达到了电光调制的目的。由于这种向列相液晶的棒状分子其长轴比短轴长得多,即转动惯量大,故转动较慢和需要较多能量,这影响着电光调制的响应速度和所需外加电压。

假如我们能够设计并合成分子的结构使其在光学上是双轴的,并能使其在外界的影响下短轴也能够有序的排列和转动,使其产生所需的电光效应,那所需的能量和时间将会低很多。研究指出,其转动粘滞系数将会至少小二个数量级,从而使电光调制的响应速度大大提高,而外加电压、能耗亦将大大降低。同时,由于响应速度的大大提高及由其光学双轴特性所带来的种种新异的电光响应,也将使这种双轴向列相液晶的应用不仅仅可以满足迅速拓展的平面显示领域的许多新的需要,又可以大大扩展到平面显示以外的许多新方向中去。从而为新一代液晶电光调制器件的创生奠定了材料基础<sup>[32]</sup>。

然而,对于目前常用的具有棒状分子的液晶材料而言,液晶分子之间的作用力使得其形成的向列相仅能使分子长轴之间互相平行,即形成长轴取向有序的单轴向列相(Uniaxial Nematic Phase-Nu)。要想使形成的向列相具有光学双轴的性质,即成为双轴向列相(Biaxial Nematic Phase-NB)液晶,首先得使分子在向列相中排列时短轴也成有序排列,而且在两个主短轴方向上呈现明显的光学各向异性。这可是目前常用的棒状液晶分子所根本无法形成的,从而必须另辟蹊径。

众所周知,棒状液晶分子和盘状液晶分子都可以形成很好的单轴向列相,如图 5 中的 a 和 b 所示。所以就自然会想到把这两种液晶混合在一起可能会得到一种双轴向列相液晶,如图 5 中所示。然而,实际上情况并非如此简单。没有人用此法得到双轴向列相液晶。

1970 年,Freiser 从理论上推导出板形的分子可以形成双轴向列相<sup>[34]</sup>,正如图 5 中所示的那些不等边平行六面体小板那样。但是,在实际的实验工作中,人们仍然没法用这些形状的液晶分子得到双轴向列相。笔者曾对化学家所合成的一些这样的液晶样品做过光学测试,同样没有发现任何可以测试出来的光学双轴性。所以,长期以来,热致型的双轴向列相液晶的实现对于液晶学科而言仍然是一个巨大的挑战。

1999 年发现的弯曲芯型(Bent-Core)分子由于

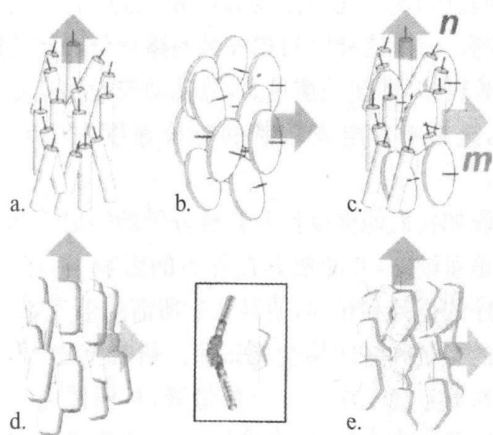


图 5 具有长轴方向  $n$  和短轴方向  $m$  的向列相液晶的说明图<sup>[33]</sup>

其特殊的分子形状,呈现出许多特殊的性质。由于分子的弯曲形状,使得其在液晶态中分子的转动受到限制,当其呈现向列相时分子就有可能呈现极性排列从而呈现双轴向列相。这再次激发了液晶学界探寻双轴向列相的热情,而且理论的计算和模拟都展示了这种可能性,并且给出了分子结构的一些规则<sup>[35]</sup>。在此认识的基础上,许多弯曲芯型向列相液晶分子被合成出来,其分子基本构型如图 6 所示。

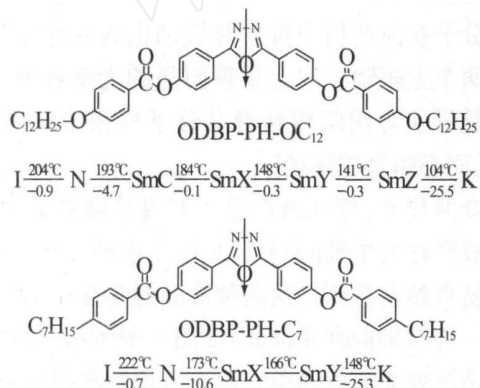


图 6 两种弯曲芯型液晶的分子结构和相变图(弯芯夹角  $\sim 140^\circ$ )<sup>[33]</sup>

尽管 2004 年所合成和检测的一批弯曲芯型液晶分子其性能和理论预测仍有很大差别<sup>[33,36]</sup>。然而这却是迄今为止所报道的唯一一个真正有意义的热致型双轴向列相液晶。因为,对这些样品由核磁共振(NMR)技术进行的探测<sup>[33]</sup>以及在由单向摩擦聚合物表面和外加电场共同提供的双向锚泊条件下所进行的 X 光衍射实验<sup>[36]</sup>都提供了这种液晶分子结构上的双轴对称性的证据。但是在光学响应方

面,却只有利用垂直锚泊的劈型盒及正交偏振光显微镜所作的透射测试<sup>[33]</sup>,从而间接地显示了双轴各向异性光学响应的初步证据。但是这些初步的研究并没有给出或无法明确测定其光学双轴各向异性的数值,而这数据却对于使用该双轴向列相液晶于相应的电光调制器件的设计和制作是至关重要的。但是不管怎样,具有负的介电各向异性的 ODBP 双轴向列相材料(图 6)在电光开关中具有特别的重要性。在那里一个横向指向矢相对于一个被锚泊的主指向矢  $n$  的取向可以被用于控制双折射,而横向指向矢相对于主指向矢  $n$  的灵敏转动则使得它们比通常的液晶转速较高和功耗较低,因为那些通常的液晶则必须克服转动取向长轴  $n$  所遇到的较高的粘滞阻力。从而使这种应用型的双轴向列相液晶为下一代的快速液晶电光器件提供理想的材料基础。

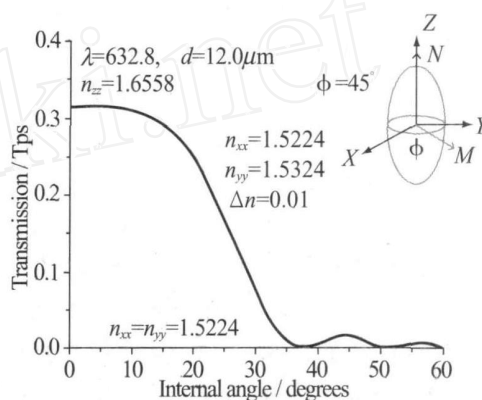


图 7 一个典型的双轴向列相液晶盒的偏振转换透射谱

目前所遇到的问题是,这些双轴向列相的呈现温度都很高( $\sim 200^\circ\text{C}$ ),在如此高温下,检测的难度,样品制备难度,取向难度等等,都给它的性能研究带来不小的困难,离应用要求也相距甚远。再者,还存在着显示温度区域极其狭窄,光学双轴性小等不足之处<sup>[37,38]</sup>。所以,设计和合成出相温度较低,最好室温型的并具有相当的光学双轴各向异性和应用温阈较宽的向列相液晶,依然是当前液晶学科前沿极为重要的,也是极具挑战性的研究课题。因为,正如图 7 所示只要两个主短轴之间具有 0.01 的双折射各向异性,就会对相应的光学偏振转换效应产生相当大的影响,从而衍生出许多新颖的光电效应来。

## 2.2 弯曲芯近晶相液晶<sup>[39]</sup>

在弯曲芯液晶材料中,由于分子结构的弯曲形

状,使它们能够紧密地排列在一个近晶相层中,从而大大地限制了分子绕其长轴的转动。这样,只要分子具有横向电偶极矩,就会产生平行于层面的极化轴。在绝大多数情况下所能观察到的近晶 C 极化相 (SmCP-P 表示极化),分子是相对于层面倾斜地排列的。如果相邻层的极化轴是相同的,那么这 SmCP 相的行为就是铁电的 (FE),反之,如果极化轴是层层交替的,则这基态就是反铁电的 (AFE)。取决于分子在邻近层内的堆积情况,有四种不同结构的 SmCP 相。同向倾斜的和反向倾斜的分别以后缀 S 和 A 放在字母 C 后予以区分。另外,铁电结构和反铁电结构则分别以后缀 F 和 A 放于字母 P 之后,如图 8 所示。在大多数情况下,基态是反铁电的,以避免体极化。指向矢的倾斜和极化序的结合导致了近晶相层的手征性,尽管分子本身是非手征性的,这被称为‘超结构’手征性<sup>[40]</sup>。从图 8 还可以看出有两种等价的具有反平行极性轴并互为镜相的层结构。这些对映异构结构在图中是分别以实心黑点和空心圆圈来表征的。所谓的‘外消旋’(Racemic)态,其手征性是层层交替的 (SmCsPA 和 SmCAPF),而所谓的‘同旋’(Homochiral)态,其手征性在相邻层是相同的 (SmCAPA 和 SmCSPF)。

由图 8 同样可以看到,由施加外电场可以把反铁电的基态切换到相应的铁电态,即 SmCsPA-SmCAPF 和 SmCAPA-SmCSPF。如果基态是铁电态,那么切换就在两个相反的铁电态之间进行。一般说来,切换是基于分子绕其倾斜锥面的集体转动——像在铁电的 SmC\*相和反铁电的 SmCA\*相那样。

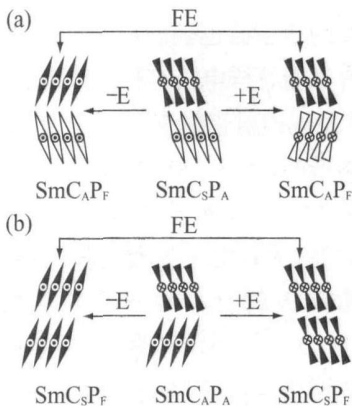


图 8 考虑到分子在层中的倾斜和极性的弯曲芯形分子的可能的排列<sup>[39]</sup>

一些典型的用于快速响应近晶相的弯曲芯形液晶分子的结构示于图 9 中。

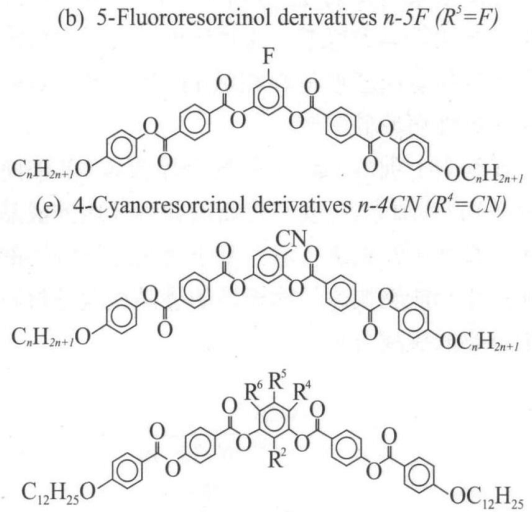


图 9 几种用于快速响应近晶相的五环弯曲芯形液晶分子<sup>[39]</sup>

尽管如前面所指出那样,在场所引起的 SmCP 诸相之间的切换一般是基于指向矢绕其倾斜锥面的集体转动的,但是最近却发现,对于某些弯曲芯形化合物而言却是由实验条件来决定的,其间 SmCP 诸相之间的极性切换还有着另外一个机制——分子绕其长轴的集体转动<sup>[41~48]</sup>。在低温和高频外加电场时,极性切换是由指向矢绕其倾斜锥面的集体转动来实现的,而在高温和低频外加电场时,极性切换则是通过分子绕其长轴的集体转动来作到的,正如图 10 中的 (a) 和 (b) 所示。显然,机制 (b) 的转动惯量又要比机制 (a) 小得多,即预示更快速的状态切换。

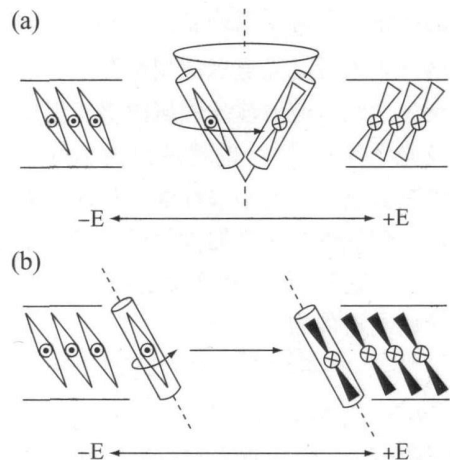


图 10 在 SmCP 诸相之间的极性切换的两个不同的机制<sup>[39]</sup>。其中机制 (b) 伴随着层手征性的反转

已经发现,在五环弯曲芯形的分子结构中不同的横向小取代基处于中心芯处将会对所形成的近晶

相的性质带来明显的变化,这要比对一般常规液晶相化合物的影响大得多。这就给出了大量的可能性去获得各种弯曲芯形近晶相液晶,以应用于需要种种快速极性切换的领域。

在基本上理解了最简单的有序流体(单向列相液晶)的基础上,寻找具有新的物理性质的液晶的工作一直在不断地进行着。基于弯曲芯形分子的双轴向列相和能够快速切换极性的近晶相液晶材料是两个重要的挑战目标。

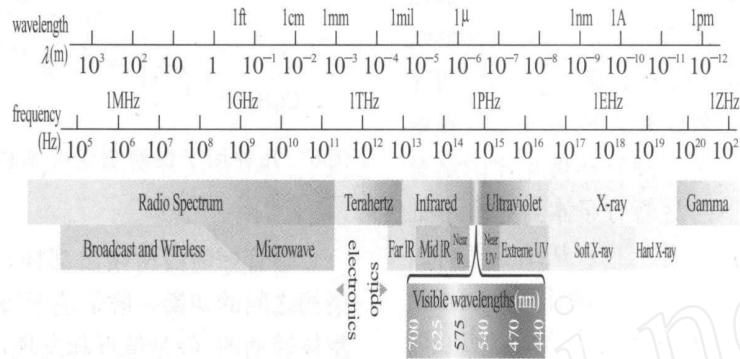


图 11 电磁辐射波段谱

实际上,在可见光以外的广袤的电磁谱段人类也早已涉足其中,各种效应及探测设备都已在广泛地应用中。所以,尝试把液晶的可调制性等优点引入到这一更为广泛的波段中,就是相当然的努力了。考虑到更短波段的辐射具有较高的能量,可能易于影响并甚至破坏液晶分子的结构,所以目前的探索尚主要集中在拓展液晶在比可见光更长波长的电磁辐射中的应用。比较幸运的是,人们发现,即使是目前已有的许多为可见光显示应用所开发的液晶态在更长的至少达到微波的波长领域内仍然保持着相当的介电及光学各向异性,也就是说仍然可以由外加电场来调制其电——光辐射性能。从而为能在这些电磁波段工作的液晶调制器件的研制提供了相应的材料基础。在这里,我们将主要介绍一些有关液晶微波电光调制器件的工作<sup>[49]</sup>。

在上世纪 90 年代就已经发现即使在电磁辐射的微波波段许多液晶材料仍然保持着相当的介电和光学的双折射性<sup>[50]</sup>,从而使人们想到利用液晶来进行微波波段的电光调制的可能性。但是,如果遵循着当时已经广泛应用于光学可见波段调制的液晶盒的结构,即盒厚大约是工作波长的十几倍,那么这种微波波段的液晶调制器的盒厚应该在厘米的数量级。这显然将会对于器件的液晶材料用量和响应速

### 3 工作于非可见较长波段的液晶器件的研究

正如在前言中所述,目前最为普及的液晶应用领域是液晶平面显示器,它工作于电磁辐射的可见光波段。从下面图 11 所示的电磁辐射波段谱可以看出它只是其中非常狭窄的一小段,尽管它对于我们人类视觉信息的获得和交换及处理等是非常重要的。

度带来许多实用性的问题。即便如此,当时仍然使用 5 kG 的磁场来锚泊液晶并在 30 GHz 的频率下对这种‘特厚’的矩形波导型的液晶微波调制器件进行了相应的电致位相移动尝试研究<sup>[51]</sup>。在 60 V 的阈值电压以上,直到 200 V 的饱和电压之间,位相随着施加电压的增长而移动,从而实现了 360° 的位相移动。但是,液晶锚泊对电场的响应时间是在 0.1 秒的数量级,而在磁场下的弛豫时间却是 2 秒。此后不久,使用微带线和波导中的液晶作为电压控制相移元件毫米波的相移器也被制成并加以研究<sup>[52]</sup>。随后对一个具有光栅花样电极结构的液晶盒进行了透射研究<sup>[53]</sup>,并发现透射辐射有 70~80% 的偏振是平行于光栅的沟槽的,而 7~8% 的偏振是垂直于光栅的沟槽的。施加电场改变了液晶指向矢的取向,从而影响了透射性,尽管由于光栅电极的结构电场是不均匀的,指向矢的分布也是不均匀的。Furjickake 等人<sup>[54]</sup>于 2001 年利用光聚合致相分离技术形成精细聚合物网络去稳定厚液晶盒中的指向矢,同样制成了液晶可控微波相移器,其液晶层的厚度是 100 微米。它产生了与前所述结构同样的位相移动,但是由于聚合物网络的弹性张力,却有着较快的弛豫时间。Tanaka 的研究组首次使用了金属板和锚泊液晶层的交替层叠结构制成了具有液晶层厚度

大约 300 微米的可调制的微波三角形棱镜<sup>[55]</sup>和可聚焦的柱形透镜<sup>[56]</sup>。

上述的各种微波液晶调制器件都有两个共同的问题,即响应时间较长和插入损耗较大。这是由器件具有较厚的液晶层所带来的。在尝试把液晶用于微波调制的同时,一种新的对金属层结构在可见光波段的透射性研究也正在蓬勃的兴起,它引发了把这些金属层结构用于任何电磁波段的新思维。首先 Ebbesen 等人在实验上报导了光通过薄银膜上的亚-波长小孔的异常的透射增强<sup>[57]</sup>。这在理论<sup>[58]</sup>和实验两方面都引起了对通过周期性调制的金属层结构的共振传输这一现象的兴趣的爆炸性的增长。因此,虽然 Ebbesen 等人最初所研究的是在金属薄膜上的圆形小孔,但是研究人员很快就开始关注对任意周期性金属结构的透射表现,包括狭缝结构。尽管金属狭缝结构支持一系列的通过金属膜的驻波态模,然而对于比辐射波长窄得多的狭缝而言,只有其电矢量垂直于金属表面的那些模才会为狭缝所支持<sup>[55,56]</sup>。

另外,不像在可见光波段这些亚波长的结构需要纳米制备技术那样,在微波频段对样品的尺寸要求使得样品的制备要直接和简单得多。或许更为重要的是,由于金属的介电响应特性,在微波波段其电磁吸收的影响也大大地下降。这就又一次激起了使用非常狭窄的金属狭缝结构并充以很好锚泊的液晶层来制作微波波段液晶电光调制器件的热情。

### 3.1 液晶微波波长选择器

利用在金属狭缝结构中锚泊的液晶对微波进行调制的基本物理机制是跟在非常薄的平面波导中的导波模所联系的。对微波波段而言,一般的处理是把金属板看作完全理想导体的。然而,这种处理与物理实际还是有着一些差异的,尤其是对于薄波导的情况。在这里薄波导指的是其厚度比辐射波长要小得多的介质波导。其实,对于一个对称的三层介质平面波导而言,其严格的色散方程及其在中间波导层厚度大大地小于辐射波长下的极好的近似已经被较详细地表述过了<sup>[59]</sup>。在金属介质具有有限的电导率的实际情况下,在微波波段其介电系数的实部和虚部分别大约在  $10^3$  和  $10^7$  的数量级。这样,对于存在于由两个金属板所构成的薄介质波导而言,最低阶的横磁(TM)模的实部(传输常数)和虚部(共振峰宽,损耗)都会由于导波层厚度的大大减

小而受到相当的影响,正如我们在近期工作<sup>[49]</sup>中所述。所以,一味地减小中间液晶层的厚度,对于液晶微波调制器件而言并非是明智之举,尤其是强度传输器件,尽管有着亚波长金属狭缝对于横磁模的特别的传输增强效应存在<sup>[55,56]</sup>和看起来愈薄的液晶层会有着愈小的来自液晶的吸收损耗及愈快的响应速度。粗略的估算 50 微米厚的液晶层大约是一个可能的下限<sup>[49]</sup>,这已经是比微波波长要小得非常多的波导介质层的厚度了。

按照目前被大多数人所认同的解释,金属狭缝对最低阶的横磁(TM)模的‘反常’的透射增强是由于在相对的两个金属-介质界面上所激发的电磁表面波(Surface Plasmon Wave)所致。这两个表面波的变化相对较慢的迅衰场在介质薄层中相互迭加而生成几乎是标准的传输平面波。所以,从这个意义上讲金属狭缝中的横磁(TM)模可以被看作是在一个法布里——玻罗(Fabry-Perot)腔中共振模,其共振频率可以由下式来表述,

$$f = \frac{cN}{2tn} \quad (10)$$

式中  $N$  是模序数(整数),  $n$  是金属板之间的介质的折射率,  $t$  则是金属板的宽度,即法布里-玻罗腔的长度。

循以上所述思路,一种由金属狭缝所组成的液晶微波波长选择器被加以了实验研究<sup>[60,61]</sup>。这波长选择器是由金属(铝)板与薄液晶层交叠堆积而成的。如图 12 所示。在每块铝板的两个短边端各衬一条  $75 \mu\text{m}$  厚的有机薄膜(Mylar)以形成一个个可填充液晶的薄腔。每块铝板的上下两个表面都旋涂有表面锚泊材料(Polyimide)并沿板的短边方向单向摩擦,以沿此方向水平锚泊向列相液晶材料,向列相液晶(E7)是在室温下毛细吸入灌注的。偏振方向垂直于金属板面的调频微波辐射以垂直于样品结构断面的方向入射,而频率为 10 kHz 的交流电压则加在每一对相邻的金属板之间以用于驱动薄腔中的液晶取向,如图 12 所示。

来自以上所述样品结构的透射辐射在不同的外加电压下随入射微波频率扫描而变化的强度被记录下来,如图 13 所示。

正如所期待的那样,共振透射峰随频率和所加电压而移动。这是一个典型的在某一频率范围内的电压调制的透射谱。另外,显而易见的是相对于入射辐射的偏振方向和液晶的初始锚泊状态,在没有

外加电压的情况下对于腔中激发的共振模所负责的介质液晶的有效工作折射率,应是液晶的正常折射率,  $n_o$ ,而在高外加电压下,此时腔中液晶分子已经几乎全部竖立起来,则应是其反常折射率,  $n_e$ 。所以,应用式 10 及图 13 中给出的透射共振峰谱,在知道了腔长 ( $w$ ) 的前提下,可以得到单轴向列相液晶分子的两个主折射率,  $n_o$  和  $n_e$ ,即液晶分子的双折射  $n = n_e - n_o$ 。

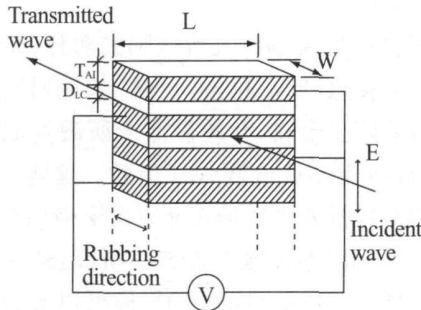


图 12 液晶微波波长选择器结构示意图<sup>[60]</sup>

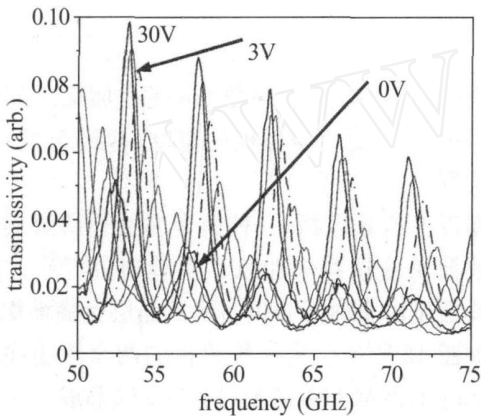


图 13 通过金属板堆液晶波长选择器的微波强度随辐射频率及外加电压的变化<sup>[61]</sup>

当然,在外加电压处于中间状态时的相应于腔共振模的腔中介质的有效折射率也可以得到,并可以与由液晶连续体弹性理论计算所得到的腔中液晶分子指向矢分布所致的平均有效折射率相比较。所以以上所述的装置和方法也可以用来测试和研究各种液晶材料在某一微波波段的双折射。但是,如果只是用于双折射测试目的的话,则可以不必过分考虑透射效率及出射微波束的良好的方向性,那么利用单金属狭缝样品结构就可以了<sup>[62,63]</sup>。因为,亚波长金属狭缝对于横磁模的反常的透射增强已足以保证透射信号的顺利探测了。这样使得样品的制作大大地简化了。利用单金属狭缝测试向列相液晶分子

在微波波段的双折射实验的样品结构和结果分别示于图 14 和图 15 中。

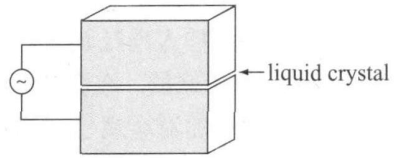


图 14 单金属狭缝液晶微波双折射测试样品简图<sup>[62]</sup>

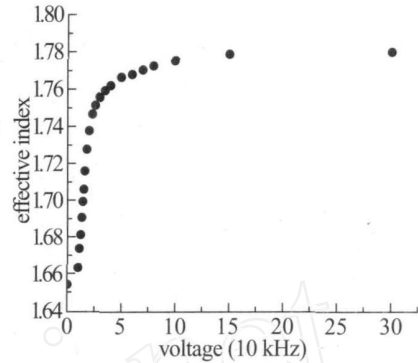


图 15 从共振透射峰谱图和 11 式所得到的液晶的有效双折射—电压关系<sup>[62]</sup>

从共振透射峰谱图和 10 式可以得到在所研究的微波频率范围实验所用向列相液晶样品 (E7) 没有明显的折射率色散,而且从数据处理结果 (图 15) 可以得到在最低外加电压下的有效折射率是 1.654,而在最高外加电压时则为 1.780。如前所述,这实际上就是 E7 在实验的微波频率范围 (53.0 ~ 75.0 GHz) 内的正常和反常折射率,即此时 E7 的双折射是  $n = 0.13$ ,这与 Lim 等人在 1993 年所获得的实验结果<sup>[50]</sup>是相吻合的。虽然,相对于光学双折射来说这是不太大的,但是不管如何对于发展相应的微波领域的电光调制器件来说还是够用的了。

以上所述的单金属狭缝样品结构和实验步骤实际上提示了一种测量各种材料在微波波段的折射率的简便的实验方法,而且只需要极少量的样品,只要这种材料可以很好地容于金属狭缝中。这样就解决了一大批材料的微波频率折射率的测定问题,甚至像纸张这样的样品。这其实也是亚波长金属狭缝对横磁模的透射超衍射极限反常增强的一个实际应用。用空气隙作为定标物,几种塑料薄膜及打印纸等样品用此方法进行了测试<sup>[64]</sup>,样品结构简图和典型的结果谱图分别示于图 16 和 17 中。

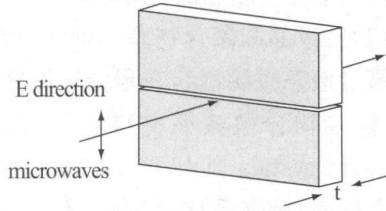


图 16 用于测量材料微波折射率的单金属狭缝样品结构<sup>[64]</sup>

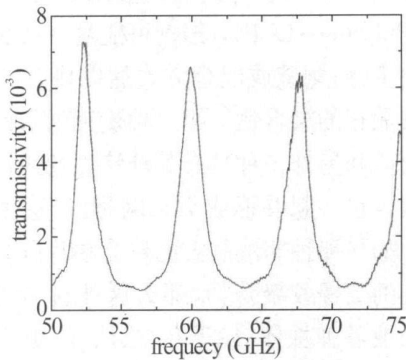


图 17 单金属狭缝样品结构的典型的微波透射谱<sup>[64]</sup>

### 3.2 液晶微波波长束调制器<sup>[65]</sup>

其实微波通过层叠金属板的类法布里 - 玻罗的共振传输是较早已经研究过的<sup>[66]</sup>,如果金属叠层能够构造得在所研究的微波范畴是无衍射的话,那么它的响应将非常类似于一个单金属狭缝,但却具有高的多的透射率和小得多的输出束散。按此想法一个填充液晶的多层金属叠层结构被设计和制作出来以演示它的潜在的超过电控滤波器的作用。具体的样品结构如图 18 所示。

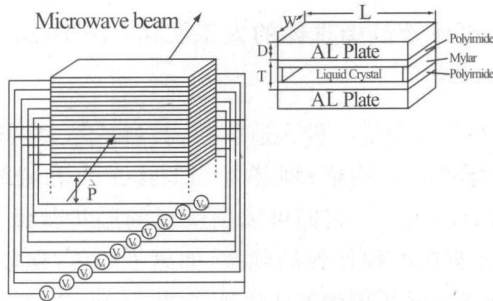


图 18 组成电控微波束方向扫描器的填充液晶的多层金属板叠层结构简图<sup>[65]</sup>

这个结构的每一个单元是由 10 个液晶盒组成的,共有 7 个单元,即由 71 片金属板构成。像上一小节所述,每两片金属板的短边端衬以两条有机薄膜垫片以形成液晶盒,而每块铝板的上下两个表面都旋涂有表面锚泊材料 (Polyimide) 并沿板的短边

方向单向摩擦,以沿此方向水平锚泊向列相液晶材料,向列相液晶 (E7) 是在室温下毛细吸入灌注的。电路设计得使每一单元中的 10 片金属板上所施加的电压可以任意地改变,以分别控制通过不同腔中的微波的位相。比如在一个腔上所施加的电压使得该腔被调到刚好在共振的高频端,而另一个腔则被调到第二个共振的低频端,那么来自这两个腔的输出信号将会发生干涉,并因为在腔输出端具有不同的位相,则最大的合成输出束将不再平行于输入束。这样我们就有了一个电控的微波辐射束可调器。7 个单元的共同作用结果是来增强输出的强度,为此,在不同单元中的具有相同的相对位置的腔上施加了相同的电压。当然,只有其偏振方向垂直于金属板面的线偏振辐射以垂直于样品结构端面的方向入射。透射强度数据作为辐射频率的函数并以加在液晶盒上的各种不同的电压组合为参变量而记录下来,可以实现几十度的束方向调制。

以上所述的各种微波液晶调制器件的尺寸仍然是较大的,尽管相对于微波波长来讲它们依然是亚波长量级的。实际上腔的尺度还可以缩小,而腔的花样亦可以翻新采用各种不同的形式组合。目前,已在这个方向上进行了不少地尝试研究<sup>[67]</sup>,虽然,只是刚刚开始,但是已显示了非常有意思的广阔的前景。而且,聚合物分散液晶 (PDLC) 薄膜也可以应用到这些器件中去,从而大大地扩展了器件的集成化和固体化。

综上所述,填充液晶材料的金属狭缝结构为微波调制领域提供了广阔的发展天地。这方面的研究努力正在方兴未艾,甚至可能扩展到微波的非线性变换领域中去。当然,除了在器件的结构设计及制作诸方面需要继续作相应的工作之外,液晶材料本身也是有着很多的发展要求的。因为,现有的液晶材料大多是为适应可见光领域的液晶平面显示的要求而发展的。所以,进一步设计和合成新的适用于微波领域的液晶材料,包括在微波频率范围内大的光学和介电各向异性及低的吸收损耗等等,应该是快速发展实用液晶微波调制器件的当务之急。

另外,应该特别指出的是,在液晶的非可见较长波段应用研究中,除了微波频率范围之外,近红外和太赫兹 (Terahertz THz) 波段也是两个很重要领域。

这是因为前者包括了目前光通讯的工作波长 (1.55  $\mu\text{m}$  附近),而后者又是对有机物质进行无损透射探测的最佳工作波段,具有非常重要的生物及安检等方面应用的现实需要。不论是光通讯工作的

实际操作,抑或是研制太赫兹频段成像元件的实际需要,相应的电光调制是必不可少的。液晶在广袤电磁波段中的较大的介电和光学各向异性及易于低电压调制因而功耗低等特点,使得它亦成为在这两个波段领域中作为电控调制介质的首选目标之一。应该说较长一段时间以来在这两个波长范围中的液晶电光调制器件已经作了大量的较深入的工作,笔者所在的研究组也在液晶的近红外及 THz 波段的性能和测试方面作了一点工作<sup>[69,79,80]</sup>。限于篇幅本文不能在这里再作详细的介绍,有兴趣的读者可查阅有关的文献及著述<sup>[68~73][74~80]</sup>,以了解在这方面最新的工作进展。当然,像在微波中的问题一样,设计和合成新的适用于这些波段领域的具有较大的光学和介电各向异性及低的吸收损耗的液晶材料,仍然是促进器件发展的一个必要的基础工作。另外,与在微波波长范围不同的一个问题是组成液晶盒的其它有关材料的选择亦或制作。因为此时盒基材料不是像在微波器件中那样,是已经具有很好导电性能的金属板,且工作原理是基于表面波激发的金属亚波长狭缝对横磁偏振模的异常透射增强。尤其是在太赫兹波段,此时在液晶可见光平面显示器中所惯用的玻璃基板 and 导电 ITO 薄膜等材料的性能已经有了很大的会严重地影响器件正常工作的变化。

#### 4 液晶弹性体 (Liquid Crystal Elastomers-LCE)

液晶材料的下列两个特性使它成为一种奇异的介质而被广泛地应用。首先是它具有一系列的由不同的分子排列状态所组成的,而且易于随外界件(例如温度)变化或过渡的相序。再者,就是在除了各向同性相以外的所有其余相态中,其主要物理参数都具有各向异性,而且易于由外界环境(电场,磁场,温度等等)影响其分子指向矢分布来加以调制,即其取向有序性的可调制性。当然,这也使得许多实用液晶在其应用状态下具有液体的流动形态。这一方面给于它易于在低电压(功耗)下被调制的优点,另一方面却又给应用带来不便之处——流体形态的工作物质需要容器(液晶盒)来加以约束。另一方面,聚合物则具有较为稳定的骨架并常常由此而构成网络结构,因而多具有固体(或称为非流体)形态。当然,一个很自然的想法就是把这两者结合在一起,发挥

优势互补而得到一个新型的优异材料。

一般说来,液晶和聚合物有三种结合途径。一是直接把液晶液态微滴混合在聚合物网络中,即形成所谓的聚合物分散液晶材料<sup>[81]</sup> (Polymer-Dispersed Liquid Crystals-PDLC)。这实际上是一种具有固体形态的固-液混合物,有着许多实际的用途,例如,省却偏振片的大面积的轻便的散射式平面显示器或光阀等。二是直接合成液晶聚合物(Liquid Crystal Polymers-LCP),即把可能具有液晶态的分子直接由主链,侧链或混合方式加以聚合<sup>[82,83]</sup>以形成具有液晶相的聚合物。第三种途径则是把液晶聚合物的片段和另外一种具有某种特性的通常聚合物片段再聚合在一起并形成交叉网络,以达到某种特别需要。如果那种非液晶态的聚合物片段是具有较好的弹性的类橡胶聚合物,那么这种新形成的聚合物就称为液晶弹性体(LCE)。当然,从更广泛的意义上讲,凡是具有橡胶弹性的液晶聚合物就可以称作是液晶弹性体。所以,从理论上说液晶聚合物本身就可以通过交叉链接生成弹性体。

在液晶弹性体中起源于液晶表现的许多性质都能够被极大的保留下来,从而产生了一些具有非寻常性质的各向异性固体。应该说,在近十几年来这个领域的研究工作是非常活跃的,其成果也是十分令人振奋的,特别是在它们的大量潜在的实际应用前景上。此处,仅就它们在人工肌肉和聚合物稳定铁电液晶及铁电液晶弹性体等方面作一点相应的介绍。对此领域其它有关工作感兴趣的读者可以参阅已发表的许多综述评论文章<sup>[84~88]</sup>。

##### 4.1 基于液晶弹性体的人工肌肉(Artificial Muscles)<sup>[89]</sup>

人工肌肉是一种人造材料,其目的是去再现真实肌肉的两个特征,即弹性(Elasticity)和收缩性(Contractility)。它们可以由明显的形状和尺寸的变化去响应种种外界的刺激,如离子浓度,电场,温度,光等。除了传统的压电陶瓷外,从 90 年代以来,这种以聚合物为基础的人工肌肉已经逐渐变成最重要的类-肌肉材料了。把液晶系统的取向有序性和聚合物网络的橡胶弹性相结合是液晶弹性体的核心<sup>[90]</sup>,这首先是由 de Gennes<sup>[91]</sup>提出来用于模拟真实肌肉纤维的两个主要特征——弹性和收缩性的。以不同相态的液晶作为主体可以生成不同类型的液晶弹性体。这里,我们将主要介绍向列相液晶弹性

体人工肌肉的情况。

首先简单介绍一下向列相液晶弹性体的作用原理。长的聚合物链可以把刚性的类棒状液晶分子单体联接在一起并使其向列性有序化,从而形成了如

图 19 所示的向列相聚合物。在这种情况下平均大分子的形状是跟取向向列相有序性耦合的。当然,最强的耦合是在主链向列相聚合物中,此时液晶分子单体是直接链接成聚合物的骨架的。

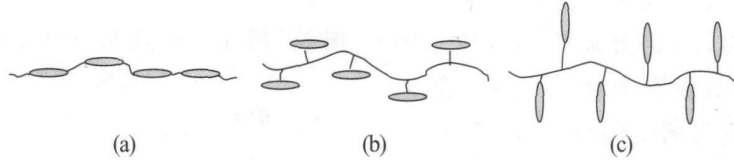


图 19 (a) 主链液晶聚合物(b) 侧对侧液晶聚合物(c) 端对侧液晶聚合物<sup>[89]</sup>

当分子单体取向为向列相时,聚合物的链是拉长的<sup>[92]</sup>,而当分子状态为各向同性相时,则为熵所驱动分子单体的排列恢复到无序的卷线构形<sup>[93]</sup>。因此,从向列相到各向同性相的相变过程中产生了分子平均形状从拉伸状到球形的转变,如图 20(a)所示。

人工肌肉,因为向列相液晶弹性体的动力学和热力学性质的理论分析指出,向列相液晶弹性体在向列相——各向同性相相变中的行为对比类似于真实的肌肉。理论工作的预言和设计大大地刺激了寻找和合成基于向列相液晶弹性体的人工肌肉实验工作的兴趣。由于,在液晶弹性体中的液晶单体可以响应各种不同的外界刺激而变化,所以原则上对于不同的外界刺激起响应的液晶弹性体人工肌肉都可以被制备出来,这包括热响应的<sup>[95]</sup>,光响应的<sup>[96]</sup>和电响应的<sup>[97]</sup>等等。更广泛来说,在对于外界刺激的响应中任何由液晶单体的无序化或重有序化所导致的聚合物链形的变化都可以用来在单畴样品中产生类肌肉的收缩作用。

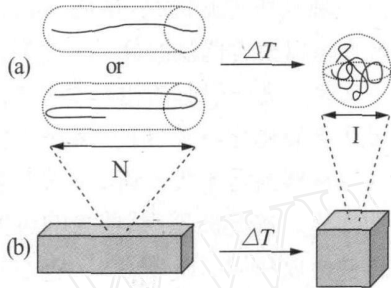


图 20 (a) 在向列相(N)和各向同性相(I)中主链液晶聚合物的构形。(b) 在向列相——各向同性相相变中主链液晶弹性体单畴样品宏观形状的变化<sup>[89]</sup>

当这些聚合物的链再松弛地联在一起的时候,就形成了一种新型的橡胶——液晶弹性体。如果,液晶弹性体被制备得适宜,使得在整个样品中所有的分子单体都取向相同,那么耦合后作为一个单畴所有的链都在一个方向上被拉长(所谓的液态单晶弹性体——Liquid Single Crystal Elastomer<sup>[94]</sup>),这样,在向列相——各向同性相相变中单个聚合体的链形的变化将被传输到弹性体样品的宏观形状的变化,如图 20(b)所示。这个过程能够被用于制作

除了上述的具有同一微结构且交链桥无序分布于单畴样品的人工肌肉之外,de Gennes<sup>[91]</sup>还提出了一种基于三体共聚物 RNR(R:经典的弹性体,N:向列相聚合物)的片状相的组合结构,如图 21 所示。其交链是只存在于 R 部分的。这个纹理化的结构在机械上是更强健的,而且在压缩/伸展周期中其单畴向列相有序性也会更好地保持。从仿生的角度来看这个结构也是很有意思的,因为生物结构正是活性的和有组织的。这个三体复合结构模拟的不仅仅是肌肉的功能(收缩/伸张),而且在某种程度上还模拟了真实肌肉细胞的等级和纹理结构<sup>[98]</sup>。在这一个三体模型的指导下,已经合成和研究了许多这一类的片状结构的人工肌肉<sup>[99]</sup>。

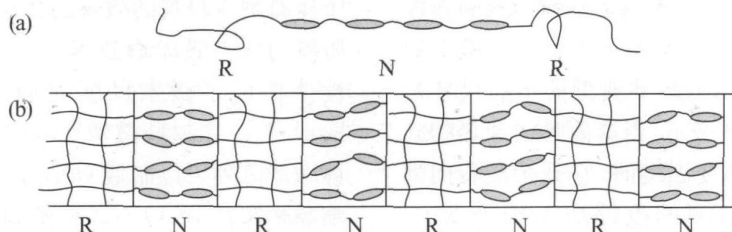


图 21 (a) 作为人工肌肉的液晶弹性体的三聚物模型-RNR。R:一般的橡胶(Rubber)模块,N:主链向列相液晶聚合物模块。(b) 纹理人工肌肉<sup>[89]</sup>

这种三体模型具有三个特征,即片状相,单畴和交链。这三体共聚物单体-RNR 首先自-组合进入片状相,然后,这片状相由其在 N 子层的向列中介相被锚泊而形成单畴,最后整个分子组织经由柔性的子层 R 的交链而被固定。虽然,从原理上来看三体共聚物单体的 N 子层以主链液晶聚合物为好,因为此时序形态的偶合是最强的,然而,从合成的角度考虑则大多使用了一些特别结构的侧链液晶聚合物,因为从中子散射的结构研究中证实这些侧链液晶聚合物的形态表现是与主链液晶聚合物相似的。当然,仍然存在的一个有趣的问题是,为什么这些侧链液晶聚合物的链被联接在一起时,它们会在向列相-各向同性相的相转变时呈现出人工肌肉的性能。

图 22 是一种组成热响应人工肌肉的侧链液晶聚合物单体的化学分子式和最终形成的侧链液晶弹性体的结构简图。

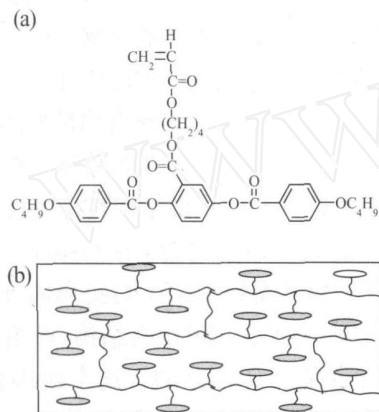


图 22 (a) 侧链液晶单体的化学分子式 (b) 目标侧链液晶弹性体的结构简图<sup>[89]</sup>

正如前述,为了在宏观尺度上实现发生在分子水平上的形态变化,在材料中的所有的大分子必须彼此相互平行取向,以形成向列相液晶单畴。当然,大分子也必须通过共价交联强烈地联结在一起,以防止单个分子由于滑动而独立地改变它们的形状和取向。已经发展了一些方法去制备单畴的液晶弹性体<sup>[94,95,100]</sup>,并且制成了一种厚度为 50 ~ 100 微米的热响应液晶弹性体自由薄膜,其典型的平面尺寸是 1.5 × 3.0 cm<sup>2</sup>。如图 23 所示,当这薄膜被加热到向列相-各向同性相的转变温度时,它开始沿着向列相指向轴方向收缩,典型的收缩率大约是 35 ~ 45%,所产生的机械应力估计为 210 kPa<sup>[89]</sup>。

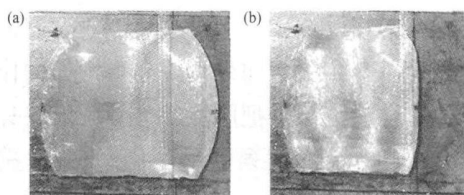


图 23 侧链液晶弹性体的热响应收缩 (a)  $T = 110$  (b)  $T = 125$  (向列相-各向同性相转变温度是 120 附近<sup>[89]</sup>)

很明显,这种弹性体材料的主要缺点是它的温度跳变的激励方式,这种热激励物质的反应速率是受制于热扩散的<sup>[91]</sup>,尽管它可以由用激光来加热和在材料中掺杂纳米碳管来加以改善<sup>[101,102]</sup>,但其响应速度依然是相当慢的。所以开发液晶弹性体肌肉系统的光化学驱动是需要的,因为,它是快速的并可以遥控的。

在液晶领域众所周知的是,从向列相到各向同性相的相转变可以由含偶氮的分子在适当波长的光辐射照射下实现。光所引起的相转变是由偶氮基团的顺式到反式光异构化所诱发的,从而产生了分子形状从顺式异构体的类棒状形到反式异构体的纽结状的很大的变化。按此原理,某些光响应的向列相液晶弹性体被合成和加以研究<sup>[103]</sup>。厚度约为 20 微米的黄色塑料薄膜样品被得到,当其曝光于波长为 365nm 紫外光下时,这些薄膜迅速地收缩 12 ~ 18%。在强度为 100 Mw/cm<sup>-2</sup> 的紫外光照下,弹性体的最快的收缩上升时间可记录到 13 秒,但是反向的松弛伸展时间却长达 30 分钟到 1 小时之久。这恐怕仍然是对于应用的一个颇具挑战的攻关课题。

所有上述的液晶弹性体材料都是宏观大小的,即其尺寸是在毫米/厘米范围内的。当然,在这些响应外界刺激的人工肌肉中的整体材料响应也反应了单独的大分子的响应,所以用同样的‘建筑板块’也可以构成微米或纳米量级的人工肌肉。在包括像微流体那样的表面响应材料的许多的应用领域中,微米尺度的‘人工肌肉’是非常吸引人的,它提供了对于经典响应材料的微观的替代品。使用被称为复制压模的软平版印刷技术<sup>[104]</sup>,由向列相侧链液晶弹性体作成了微米尺度的响应墩 (Responsive Pillars)<sup>[105]</sup>。由这些微米尺度的向列相侧链液晶弹性体墩的阵列可以制成对小温度变化敏感的,能够压缩和膨胀达到 40 ~ 50% 的微米尺度的人工肌肉。这些微米尺度的人工肌肉有着很多的应用,包括 (1) 制备活性表面,其上很小的几何改变可以引

起非常大的表面性质的变化,例如,粗糙度,浸润度,粘着力等等。(2)作成小的肌肉元,可以独立操作和用于微泵浦和微机器人中。

#### 4.2 聚合物稳定铁电液晶(铁电液晶弹性体-FLCE)

聚合物稳定铁电液晶是把铁电液晶稳定在聚合物网格中。它提供了一个可以把铁电液晶和反铁电液晶结合在一起的优点。聚合物网格被用来改善铁电和反铁电液晶的稳定性,对机械震动的刚性和阻止缺陷的出现,但又不牺牲它们的快速响应时间的优点。在发展了较薄的表面稳定铁电液晶(Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal-SSFLC)盒的样品结构后,具有固有电偶极矩而能快速响应电场调制的铁电液晶曾是快速液晶平面显示的希望所在。但是,因锚泊所致的缺陷及对机械震动的不稳定性却是长期以来妨碍它走向市场的关键所在。聚合物稳定铁电液晶的出现<sup>[106,107]</sup>给这个问题的解决提供了一个切实可行的方案。

当然,按照前面所述的定义这种聚合物稳定铁电液晶就是一种铁电液晶弹性体(Ferroelectric Liquid Crystal Elastomer-FLCE)。理论分析已经预言,这种具有手征向列相或近晶C\*相的弹性体网络应该具有压电性质<sup>[108]</sup>,即在电场中这种中介相集团的重新取向在聚合物链的网络中产生了应力,如图24所示。

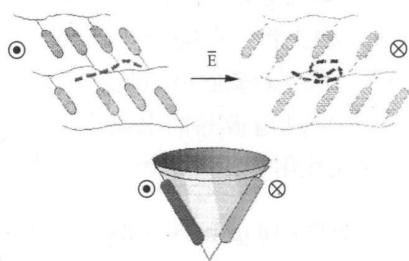


图 24 铁电液晶网络的两个切换态的概图<sup>[109]</sup>

这是一种很有意思的性质,它使我们可以研究在橡胶状物质中电和机械力之间的相互作用。同时,它又可以让我们用电场来快速地调制这种铁电液晶弹性体薄膜的几何尺寸,从而制成各种快速电调制的活性响应薄膜。按此思路,已经制成了在 $1.5 \text{ MV m}^{-1}$ 电场下可以有4%收缩的铁电液晶弹性体薄膜<sup>[110,111]</sup>,这要比通常使用的压电晶体或陶瓷材料的效应大的多。这种巨大的横向电致收缩来源于铁电相的‘电倾斜’(Electro-clinic Effect)效应,它

导致了近晶层的收缩,而所有的m个近晶层的收缩迭加在一起形成了整个薄膜的收缩。显然,这种薄膜是非常适用于纳米机械的制作的,并有可能制成可以线性/非线性地调制光学表面波在其上传输及相互作用的活性金属纳米结构表面。

可以顺便提到的是一种聚合物稳定兰相的现象。它大大地拓展了兰相本来极其狭窄的效应温度范围,甚至可宽达60。而且在室温下,稳态兰相的电光开关时间可短至 $10^{-4}$ 秒的数量级。因为,兰相的布拉格反射效应在聚化作用以后依然保持着,其晶格结构并没有被破坏,所以这就为液晶的多维无镜激光提供了可能性,正如在第二节中所述。

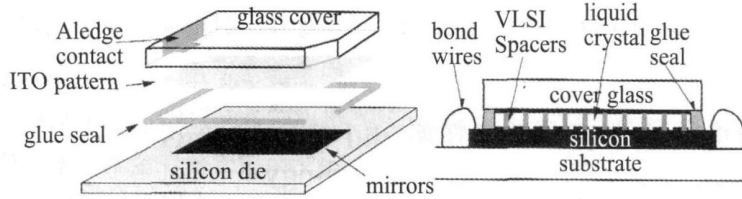
正如前面所述,液晶弹性体,尤其是具有单畴序的液态单晶弹性体(LSCE)是一个非常广阔的,又非常活跃的前沿研究领域。由于对于周围环境(电场,应力,温度及辐射等等)的敏感性和记忆效应,它可能是制作诸如人工肌肉,纳米机械或微机器人,分子开关以及压电和热电传感器等新一类奇异材料的最佳的候选者之一。从而成为拥有几乎是无穷多可能发展方向和应用前景极其广泛的新兴材料领域。

## 5 新一代硅基液晶技术的非显示应用

众所周知,液晶材料具有炯异的各向异性和易于低电压调制的特点,这使其不但在光学平面显示方面有着非常广泛的应用,而且在光学信号的调制处理领域也有着很好的前景,并且随着微加工技术的不断深入发展而起着日益重要的作用。新一代硅基液晶(Liquid Crystal over Silicon-LCoS)技术<sup>[112]</sup>将是一个重要的技术基础。

### 5.1 第一代LCoS技术

LCoS技术成功地将大规模集成电路的超高密度电子器件制作技术与高分辨率液晶器件的驱动需要结合起来,为第一代液晶光学信息处理器件——液晶空间光调制器(Liquid Crystal Spatial Light Modulator-LCSLM)的研发创造了根本的技术基础。第一代LCoS技术<sup>[113,114]</sup>所达到的基本技术数据是,像素密度:320×240,CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor):2μm,铝层像素反射器填充因子65%,可作为波阵面变换及图像信息处理等光学相关器和模拟神经网络等工作。典型的第一代LCoS SLM的结构简图示于图25中。

图 25 典型的第一代 LCoS SLM 结构简图<sup>[115]</sup>

## 5.2 第二代 LCoS 器件

像素密度:  $1280 \times 1024$  (甚至高达  $1900 \times 1200$ ), CMOS:  $0.5 \sim 0.3 \mu\text{m}$ , 金属层像素反射器填充因子超过 90%, 可满足微显示 (Microdisplay) 的需要, 如用作高清晰度液晶电视 (High-Definition LCTV) 等。

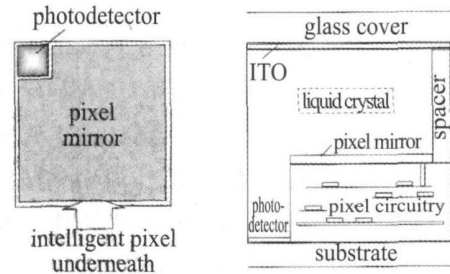
## 5.3 最新一代 LCoS 器件

正在研究开发用作光学比较器<sup>[116]</sup>, 光学镊子 (Tweezers)<sup>[117]</sup> 光通讯开关<sup>[118]</sup> 等非显示目的。问题在于这些器件已经对于视频速率的强度显示最佳化, 非显示应用则主要能利用位相调制来增进光效率和改善非线性性能。所以, 对于下一代 LCoS 器件来讲, 技术发展的关键之一是产生一个高速多级的位相调制器, 具有帧速超过 1 kHz, 并在  $0 \sim 2$  范围内则有多于八个相级。寻找合适的高速液晶材料是对上述应用的一大挑战。(1) 向列相液晶: 可作多级位相调制, 但却有着慢的响应时间。而这对于光通讯来讲是紧要的, 因为近红外波长需要较厚器件, 这又进一步延长了响应时间。(2) 近晶 C 相, 畸变螺旋相, 电倾斜 (Electroclines) 效应和挠曲电 (Flexo-electronics) 效应都是潜在的候选者, 但目前还没有一个能给出整个 2 的位相调制深度的需要。

## 5.4 智能像素 (Intelligent Pixels) 器件

当代大规模集成电路水平已从  $0.25 \mu\text{m}$  进入  $0.18 \sim 0.10 \mu\text{m}$ , 再结合微显示技术的平面化, 光学质量的金属化等手段, 已可以在一个像素内建立非常复杂的结构。像“巧妙像素 (Smart Pixels)” : 每个像素可有 5 ~ 10 个平面三极管; 而“智能像素 (Intelligent Pixels)” : 则每个像素可作出几百个平面三极管。一种那样的智能像素芯片是所谓的多媒体通讯芯片<sup>[119]</sup>, 如图 26 所示。

芯片使用在每一个像素中的高密度回路去捕捉

图 26 智能像素多媒体通讯芯片的顶视图和侧视图<sup>[112]</sup>

图像, 然后把它们压缩, 编码和加以传送。同一个像素也能够在把图像显示在像素镜面上之前把它们解码和解压缩。图 26 是一个像素的解剖图, 用来显示像素中的数字元件是如何工作的。像素的尺寸是  $75 \times 75 \mu\text{m}$ , 所有的智能电路都包含在其中。

显然, 像素内集成度越高, 则线越细, 所能加的电压也就越低, 这对液晶选择的要求也就越严, 需要开发即使在低电压下也能够高速切换的液晶。当然, 这是一个互相牵扯的问题, 因为当要求其电光效应在微秒范围时, 液晶就需要较高的驱动电压。这一方面需要在硅处理上做工作, 使其能产生和承受较高的电压, 另一方面则需要新型的液晶及切换机制, 如使用手征近晶 C 相的铁电液晶的电倾斜效应, 此时, 在  $5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  的电场作用下可获得  $10 \mu\text{s}$  的切换速度<sup>[115]</sup>。

## 5.5 自适应光学 (Adaptive Optics) 的内部连接

随着电子系统的数据率增加到 GHz 范围, 印刷电路板之间的光学数据传输变得日益重要。自适应光学是光学信号或图像处理的一个重要的领域, 其原理可以被用于印刷电路板之间稳定的光学数据传输上来。实际上, 一个非常重要的带有全像差校正的<sup>[120]</sup> 自适应光学内部连接可以由使用一个‘归原型’的铁电液晶双稳态 LCoS SLM<sup>[121]</sup> 来实现。使用这样一个衍射机制去实现自适应光学内部连接的长处在于它不含有任何的可移动部分, 因而其长期重复性将会比以机械为基础的系统好得多。再者, 偏

转角只是全息花样的函数,因此,对于任何一个给定的花样,光束将会准确地偏转回相同的点。还有,SLM 的分立的本性及它工作于傅立叶平面的事实使得它相对不敏感于像素的误差,因此提供了高产额制备过程的可能性。最后,它还有可能去校正由于制备和锚泊误差所引进系统的像差。

自由空间光学内连通常包含两个平面,输入平面和输出平面,如图 27 所示。在输入平面和输出平面上分别有一个激光器阵列和一个光探测器阵列。在两个平面之间则是一个含有诸如透镜,光束分离器等光学元件的成像系统。为了简化这些系统的光—机性能,使用了展现在 FLC-SLM 上的全息图。使用这可再现全息图,可以导引光束到探测器平面的任何所需的位置。由于全息图是展现在铁电液晶空间光调制器上的,故一是切换快(约为微秒量级),二是双稳态抗干扰。

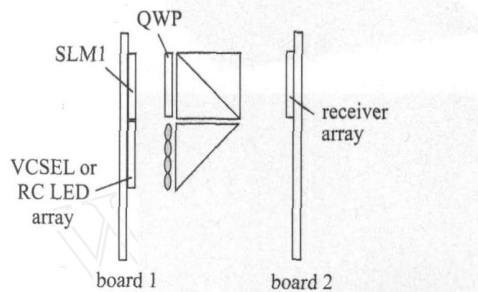


图 27 使用显示在一个硅基 FLC-SLM 上的全息图的自适应光学的内部连接<sup>[121]</sup>

为了满足这些非显示应用的要求,下一代 LCoS 器件必需具备能够运行在高帧速率下的多级位相调制的能力。

## 5.6 液晶寻的器用于自由空间激光通讯<sup>[122,123]</sup>

上一节简单地介绍了应用液晶空间光调制器原理实现印刷电路板之间(内)的自由空间光学内连的技术,它为在极小空间内数据率日益增加的元件内光学数据传输问题提供了一个可行的解决方案。实际上同样的问题也会在另一个极端的空间尺度上出现,即由自由空间激光传输为(卫)星际光学联系(OPISLs-Optical Intersatellite Links)提供通讯手段。在这种情况下,通讯客体间的精确定位和信号光束的扑捉是主要的挑战。激光狭窄的发射角要求微弧度的定位精度。传统的光通讯系统使用机械摆镜去定点和扑捉激光束,系统复杂而又含有可动部件,大大地限制了信号反馈到端光纤的效率。使用

非线性光学材料的控制光束的‘全光学’系统去定位远处移动客体和把通讯信号指向探测器,是一个可行的手段。可以应用如图 28 所示双位相共轭(DPC-Double Phase Conjugation)原理<sup>[124]</sup>。

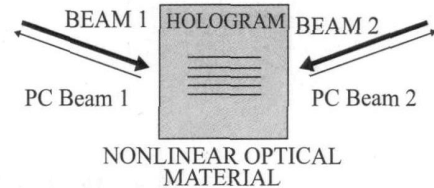


图 28 双位相共轭原理简图<sup>[123]</sup>

双位相共轭装置的核心部件是一个由非线性光学材料所制成的瞬态衍射光栅。不管这两束入射光的入射角度如何,由它们相互干涉所形成的光栅又将这两束光沿对方光束的入射方向衍射回去,从而达到相互对准定位的目的。但是,OPISLs 所要求的是微秒量级的响应速度和 1.55 微米左右的工作波长,故这里所用的非线性光学材料是一个向列相的液晶盒。在这向列相液晶盒中所生成的热光栅来自于 ITO 镀层对两束入射光干涉花样的吸收热扩散。如图 29 所示。

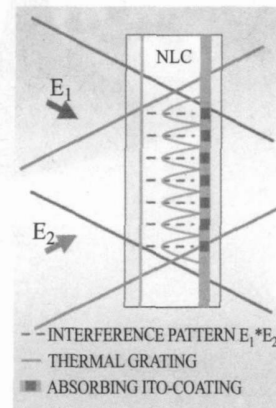
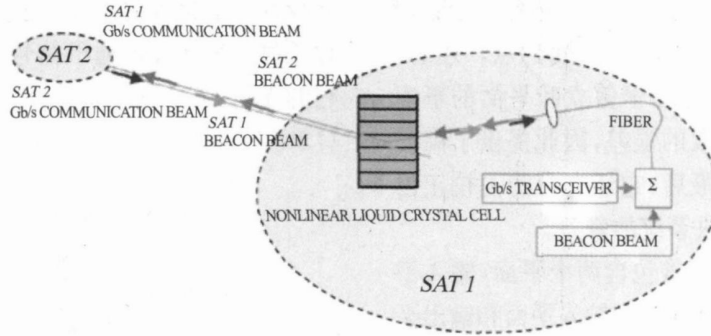
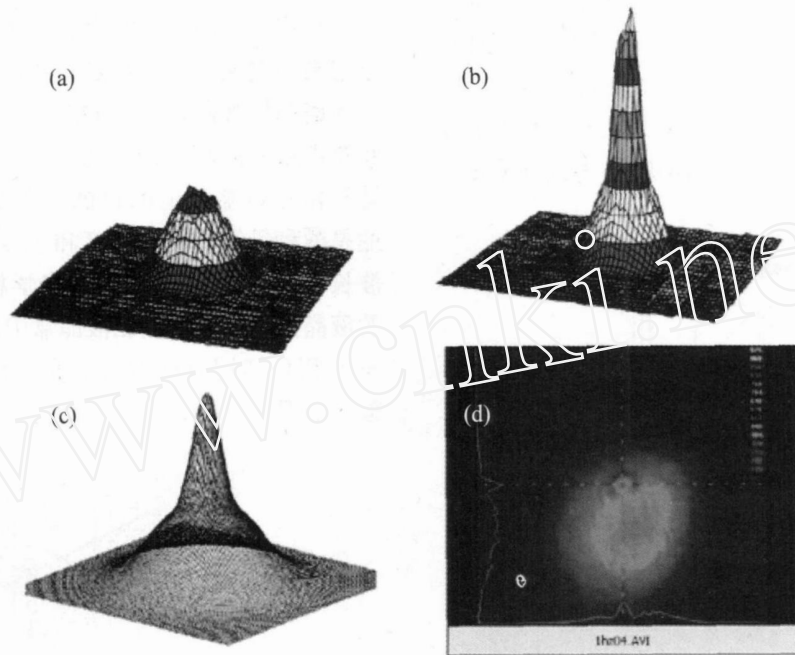


图 29 由向列相液晶盒所构成的双位相共轭装置<sup>[123]</sup>

图 30 则给出了两卫星之间由双位相共轭装置实现相互对准定位的光信息通讯的示意图。

图 31 则给出了一个实际器件的实验结果及与数值模拟的比较,可以看出的确实实现了目标的精确定位和跟踪。

非线性光束控制和跟踪可以有效地应用于许多场合,这包括在快速运动客体(地面和水面机动车辆,飞机,卫星等等),光缆端口精确光束寻址及其它类型目标之间的精密对准等。

图 30 两卫星之间的液晶空间双位相共轭激光通讯<sup>[123]</sup>图 31 接收器光纤处的光束强度轮廓<sup>[123]</sup>

## 6 结束语

本文围绕物理领域简单地介绍了近期几个液晶非显示应用基础研究。当然,限于时间和篇幅以及笔者的学术领域和水平,这篇综述所述的内容与现在正在蓬勃发展而呈现五彩缤纷之势的液晶非显示应用基础研究的跨度相比,恐怕只能说是其中的一部分。

首先,目前正处于热点前沿的微米/纳米复合液晶材料(Liquid Crystal Micro-and Nano-Composites)的制作,性能测试和应用研究,由于篇幅所限,而没有在本综述中被详细介绍。这种新型液晶材料与液晶/聚合物类材料正好相对应,它不是把液晶分

散/聚合于其它聚合物中或由液晶自行链接成聚合物,而是相反地把尺寸只有微米甚至纳米量级的其它物质,如陶瓷<sup>[125]</sup>,黏土<sup>[126]</sup>,纳米碳管<sup>[127]</sup>及金属<sup>[128]</sup>等等,的微粒/细丝混合于液晶主体中。从材料科学的角度来讲,它应该是处在纳米技术/材料与各向异性的液晶态物质的交叉边缘。这些颗粒材料的一些独特的性质,如纳米碳管的奇异的导电,强度及热和光学性质等,光学表面等离子体共振波(Surface Plasmon Resonant Wave)在金属颗粒表面的激发,传输及干涉相互作用等,与液晶作为一种各向异性流体所具有的取向性,光学偏振转换性以及易于由外界电磁环境调控等特性相结合,使得这些微米/纳米复合液晶材料具备了许多新异的光电热等性质并由此开拓了非常广阔的应用领域。

利用液晶中微米颗粒的激光捕获传输光(角)动

量到这些微粒上去以实现微射流和微机械<sup>[130]</sup>以及可用于纳米手术的光学镊子(Optical tweezers)<sup>[131]</sup>,合成以三苯基为核心的盘状液晶分子并研究其尺寸和形状效应<sup>[132]</sup>等等都是近期在液晶非显示应用基础研究中的一些热点前沿领域。

当然,某些非显示应用基础研究是从显示应用中脱颖而出的,所以也多少带有一些显示的衬影,而一些成果也可能又会反馈回去进一步提高或改善显示器件的水平。比如,液晶的无镜激光可能会被引入去开发无背光源的液晶平面显示器,以弯曲芯分子为基础的双轴向列相及近晶相液晶材料的研发成功又可能为制造新型的具有更多新异功能的及快速的液晶平面显示器件铺平道路,种类极为繁多的液晶弹性体及微米/纳米复合液晶材料则又可能被用于去开发各种无偏振片甚至柔性的液晶平面显示器件等等。总之,在某些情况下,显示研究和非显示研究可能是两个具有不同的物理、化学及工程等基础或背景的独立的研究和应用领域,而在另外一些情况下,则又可能是有着内在联系的由液晶这一统一主体的多样性所维系着的。它们又都随着我们对物质液晶态的物相本性的深入认识而发展。

从液晶这一学科的发展历史来看,起始的液晶传统定义是,具有某些固态晶体光学性质的液体。这可能是来自于最早被发现的液晶的物(液)态和在人们当时的知识范畴内迥异于这物态所应具有的物理(光学)性质。这也是液晶——液态晶体,这一今天已熟知的名称的来源。应该说这是对液晶的初步的和唯象的定义。在一定的定义的引导下,人们不断地发现自然界所已有的液晶态物质,并通过与已较为熟知的液态和晶体的比较和物理性质及参数的测量来认识这种新的奇异物态。在这些实验和认知的基础上,更为准确的液晶态的定义——液晶的对称性基础定义被提出来,即液晶是具有取向有序性,但不(完全)具有位置有序性的系统。这是相对于固态晶体的对称性所定义的。因为固态晶体的特点是,其构成物的原子/分子具有位置有序性,但平移对称性的破缺是分离的。而液晶却是具有构成物的取向有序性,其转动对称性的破缺却是连续的。按照这一更科学的对称性定义,大量的具有各种各样性能的液晶化合物被设计和合成出来,在此基础上五彩缤纷的液晶应用领域,包括平面显示器件,空间光调制器及本文所综述的许多非显示应用等,被开拓出来,并继续呈方兴未艾之势。但是,从更为广义的物

质分类的观点来看,液晶的现代广义定义是:特别广泛的一类物质系统,其形形色色的成员是由它们的对称性基础的柔软性和响应性来统一的。即液晶应属于软物质这一大类物质中的一个重要成员。这样,除了在化学和物理等学科领域占据主要地位的热致液晶(Thermotropic Liquid Crystals)之外,在生物、医药等生命领域中至关重要的溶致液晶(Lyotropic Liquid Crystals)也包括其中了。这当然又是一个范围极其博大的领域,几乎渗入到有关我们生命及生活的所有的微观范畴,例如,阳离子脂肪酶(Cationic Liposome)-DNA 络合物在基因传输中的应用<sup>[133]</sup>,而这种络合物的平衡相是由高度有序的自组装的液晶结构所组成的,阳离子双亲(Amphiphilic)药物穿过磷酸脂双层的降解传输,也是通过液晶态的帮助来实现的<sup>[134]</sup>等等。这当然已大大地超过了本综述所能涉及的领域和作者的学术知识范畴。

最后,笔者愿意借用著名的液晶物理学家彼得·J.柯林斯(P.J. Collings)在其有名的著作‘液晶——自然界中的奇妙物相’<sup>[135]</sup>一书中的一句话来作为本文的结束——‘液晶是以各种各样的形式出现的,它创造了一个充满新奇且激动人心的现象的研究领域’。

笔者感谢英国埃克塞特大学(University of Exeter)多年来所提供的研究位置,研究条件和诸多支持,感谢埃克塞特大学电磁材料研究中心主任,英国皇家学会院士 J. R. Sambles 教授近 20 年来在科研方面的和谐而有效的亲密合作,以及在本文撰写过程中所提供的一些有用的相关资料和有益的讨论。

## 参考文献

- [1] Palfy-Muhoray P, Cao W, Moreira M, et al. Phil. Trans. R. Soc. A, 2006, 364: 2747-2761.
- [2] Floquet G. CR Acad. Sci. 1880, 91: 880-882.
- [3] de Gennes P G. Solid State Commun. 1972, 10: 753-756.
- [4] Kopp V I, Fan B, Vithana H K M, et al. Opt. Lett. 1998, 23: 1707-1709.
- [5] Taheri B, Palfy-Muhoray P, Kabir H. In ALCOM Symp. 1999, February 18-19: pp. 18-19, Cuyahoga Falls, OH, USA.
- [6] Palfy-Muhoray P, Munoz A, Taheri B, et al. J. Soc. Inf. Display Symp. Dig. Tech. Pap. 2000, 31:

- 1170-1173.
- [7] Munoz A, Palffy-Muhoray P, Taheri B. *Opt. Lett.* 2001, 26:804-806.
- [8] Schmidtke J, Stille W, Finkelmann H, et al. *Adv. Mater.* 2002, 14:746.
- [9] Kim S T, Finkelmann H. *Macromol. Rapid. Commun.* 2001, 22:429-433.
- [10] Finkelmann H, Kim S T, Munoz A, et al. *Adv. Mater.* 2001, 13:1069-1072.
- [11] Ozaki M, Kasano M, Ganzke D, et al. *Adv. Mater.* 2002, 14:306-309.
- [12] Kasano M, Ozaki M, Yoshino K, et al. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82:4026-4028.
- [13] Oszaki M, Kasano M, Kitasho T, et al. *Adv. Mater.* 2003, 15:974-977.
- [14] Strangi G, Barna V, Caputo R, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94:063903-4.
- [15] Chanishvili A, Chilaya G, Petriashvili G, et al. *Adv. Mater.* 2004, 16:791-795.
- [16] Moreira M F, Carvalho I C S, Cao W, et al. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85:2691-2693.
- [17] Shibaev P V, Sanford I R, Chippetta D, et al. *Opt. Express*, 2005, 13:2358-2363.
- [18] Shibaev P V, Madsen J, Genack A Z. *Chem. Mater.* 2004, 16:1397-1399.
- [19] Shirota K, Sun H-B, Kawata S. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84:1632-1634.
- [20] Song M H, et al. *Adv. Mater.* 2004, 16:779-783.
- [21] Cao W, Palffy-Muhoray P, Taheri B, et al. *MOL. Cryst. Liq. Cryst.* 2005, 429:101-110.
- [22] Hwang J, Song M H and Park B, et al. *Nat. Mater.* 2005, 4:383-387.
- [23] Cao W, Munoz A and Palffy-Muhoray P. *Nat. Mater.* 2002, 1:111-113.
- [24] Kikuchi H, Yokota M, Hisakado Y, et al. *Nat. Mater.* 2002, 1:64-68.
- [25] Yokoyama S, Mashiko S, Kikuchi H, et al. *Adv. Mater.* 2006, 18:48-51.
- [26] Coles H J, Pivnenko M N. *Nature*, 2005, 436:997-1000.
- [27] Li M-H, Laux V, Nguyen H T, et al. *Liq. Cryst. Today*, 1997, 23:389-408.
- [28] Grelet E, Pansu B, Li M-H, et al. *Phys. Rev. E*, 2002, 65:050701-050704(R).
- [29] Gottardo S, Gavalieri S, Yaroshchuk O, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93:263901-263904.
- [30] Morris S M, Ford A D, Pivnenko M N, et al. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86:141-143.
- [31] Woltman S J, Growford G P. *J. Soc. Inf. Display*, 2007, 15:559-564.
- [32] Freemantle M. *Chem. & Eng. News*, 2004, 82(16):6-7.
- [33] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92:145505/1-145505/4.
- [34] Freiser M J. *Phys. Rev. Lett.* 1970, 24:1041.
- [35] Camp P J, Allen M P, Masters A J. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111:9871-9881.
- [36] Acharya B R, Primak A, Kumar S. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92:145506/1-105506/4.
- [37] Takezoe H and Takamishi Y. *Japanese Journal of Applied Physics*, Part 1, Regular papers, Brief Communication and Review Papers, 2006, 45(2A):597-625.
- [38] Luckhurst G R. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2005, 44(19):2834-2836.
- [39] Weissflog W, Murthy H N S, Siegnar D, et al. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2006, 364:2657-2679.
- [40] Amaranatha R R and Tschierske C. *J. Mater. Chem.* 2006, 16:907-961.
- [41] Szydłowska J, Mieczkowski J, Matraszek J, et al. *Phys. Rev. E*, 2003, 67:031732/1-031702/9.
- [42] Bedel J P, Rouillon J C, Marcerou J P, et al. *Phys. Rev. E*, 2004, 69:061702-061709.
- [43] Schroder M W, Diele S, Pelzl G, et al. *Chem. Phys. Chem.* 2004, 5:99-103.
- [44] Amaranatha R R, Schroder M W, Bodyagin M, et al. *Angew. Chem.* 2005, 117:784-788.
- [45] Gorecka E, Vaupotic N, Pocięcha D, et al. *Chem. Phys. Chem.* 2005, 6:1087-1093.
- [46] Novotna V, Hamplova V, Kaspar M, et al. *Liq. Cryst.* 2005, 32:967-975.
- [47] Weissflog W, Dumemann U, Schroder M W, et al. *J. Mater. Chem.* 2005, 15:939-946.
- [48] Nakata M, Shao R F, MacLennan J E, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96:067801/1-067801/4.
- [49] Sambles J R, Kelly R, Yang Fuzi. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2006, 364:2733-2746.
- [50] Lim K C, Margerum J D, Lackner A M, et al. *Liq. Cryst.* 1993, 14:327-337.
- [51] Lim K C, Margerum J D and Lackner A M, *Elec. Lett.* 1992, 29:1065-1067.
- [52] GUERIN F, Chappe J M, Joffre P, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, 36:4409-4413.
- [53] Tanaka M, Nose T, Sato S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39:6393-6396.

- [54] Fujikake H, Kuki T, Nomoto T. *J. Appl. Phys.* 2001, 89:5295-5298.
- [55] Tanaka M, Sato S. *J. Appl. Phys.* 2002, 40: L1123-L1125.
- [56] Tanaka M, and Sato S. *IEEE Microw. Wireless Component Lett.* 2002, 12:163-165.
- [57] Ebbesen T W, Lezec J H, Ghaemi H F, et al. *Nature*, 1998, 391:667-669.
- [58] Martin-Moreno L, Garcia-Vidal F J, Lezec H J, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86:1114-1117.
- [59] Yang Fuzi, Sambles J R, Bradberry G W. *Phys. Rev. B*, 1991, 44:5855-5872.
- [60] Yang Fuzi and Sambles J R. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79:3717-3719.
- [61] Yang Fuzi and Sambles J R. *Liquid Crystal Today*, 2002, 11:1-2.
- [62] Yang Fuzi and Sambles J R. *J. Phys. D: Applied Physics*, 2002, 35:3049-3051.
- [63] Yang Fuzi and Sambles J R. *Liq. Cryst.* 2003, 30:599-602.
- [64] Yang Fuzi and Sambles J R. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89:063901-3.
- [65] Yang Fuzi and Sambles J R. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85:2041-2043.
- [66] Went H E, Hibbins A P, Sambles J R. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 77:2789-2791.
- [67] Hibbins A P, Sambles J R, Lawrence C R, et al. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92:143904/1-143904/4.
- [68] Saito M and Yasuda T. *Appl. Opt.* 2003, 42: 2366-2371.
- [69] Liu Z X, Yang C X, Yang Fuzi. *J. Optoelectr. Laser*, 2004, 15:842-845.
- [70] Brugioni S and Meucci R. *Infrared Phys. & Techno.* 2004, 46:17-21.
- [71] Brugioni S and Meucci R. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2004, 6:6-9.
- [72] Lee Jur-Hyuu, Dong-Woo Kim, Wu Yung-Hsun, et al. *Opt. Expr.* 2005, 13:7732-7740.
- [73] Werner D H, Kwon Do-Hoon, Iam-Choon Khoo, et al. *Opt. Expr.* 2007, 15:3342-3347.
- [74] Tsai T R, Chen C Y, Pan C L, et al. *Appl. Opt.* 2003, 42:2372-2376.
- [75] Takanishi Y, Ishikawa K, Watanabe J, et al. *Phys. Rev. E*, 2005, 71:061701-061703.
- [76] Nishizawa J I, Yamada T, Sasaki T, et al. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252:4226-4229.
- [77] Olre M, Yokoyama H, Koeberg M, et al. *Opt. Ex- pr.* 2006, 14:11433-11441.
- [78] Chen C Y and Pan C L. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88:101107/1-3.
- [79] Jewell S A, Hendry E, Isaac T, et al. *New J. Phys.* 2008, March (in press)
- [80] Jewell S A, Sambles J R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008, (accepted).
- [81] Doane J W. *Polymer Dispersed Liquid Crystals, Liquid Crystals: Application and Uses*, ed. B. Bahadur, Singapore, World Scientific, 1991, p. 361.
- [82] Ober C K, Jin J-I and Lenz R W. *Adv. Polym. Sci.* 1984, 59:103.
- [83] Shibaev V P and Plate N A. *Advances in Polymer Science*, 60/61, Singapore-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984, p. 173.
- [84] Zental R. *Adv. Mater. Chem.* 1989, 1:321.
- [85] Davis F J. *J. Mater. Chem.* 1993, 3:551.
- [86] Brand H R, Finkelmann H. *Handbook of Liquid Crystals*, eds. D. Demus, et al. Wiley VCH, New York, 1998, 277-302.
- [87] Terenjev E M. *J. Phys. : Condens. Matter.* 1999, 11:R239.
- [88] Xie P and Zhang R-B. *J. Mater. Chem.* 2005, 15: 2529-2550.
- [89] Li M H and Keller P. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2006, 364:2763-2777.
- [90] Warner M and Terentjev M. *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford, UK, Oxford Science Publishers, 2003.
- [91] de Gennes P G, *CR Acad. Sci. Paris, Ser. Iib*, 1997, 324:343-348.
- [92] Hardouin F, Sigaud G, Achard M F, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:5427-5433.
- [93] Li M H, Brulet A, Cotton J P. *J. Phys. II France*, 1994, 4:1843-1863.
- [94] Kupfer J and Finkelmann H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1991, 12:717-726.
- [95] Thomsen III D L, Keller P, Naciri J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34:5868-5875.
- [96] Yu Y, Nakoto M and Ikeda T. *Nature*, 2003, 425:145.
- [97] Yusuf Y, Huh J H, Cladis P E, et al. *Phys. Rev. E*, 2005, 71:061702/1-061702/8.
- [98] Albert B, Johnson A, Alexander J, et al. *Molecular Biology of the Cell*, 4th edn. 2002, New York, NY: Garland Science.
- [99] Li M H, Keller P, Yang J Y, et al. *Adv. Mater.* 2004, 16:1922-1955.

- [100] Legge C H, Davis F J, Mitchell G R. J. Phys. II France, 1991, 1:1253-1261.
- [101] Shenoy D K, Thomsen III D. I. Shinivasan A, et al. Sensors Actuators A: Physical, 2002, 96: 184-188.
- [102] Naciri J, Srinivasan A, Joen H, et al. Macromolecules, 36:8499-505.
- [103] Li M H, Keller P, Li B, et al. Adv. Mater. 2003, 15:569-572.
- [104] Xia Y and Whitesides G M. Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37:550-575.
- [105] Buguin A, Li M H, Silberzan P, et al. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128:088-1089.
- [106] Kremer F, Lehmann W, Skupin H, et al. Polym, Adv. Technol. 1998, 9:672.
- [107] Kremer F, Skupin H, Lehmann W, et al. Macromol. Symp. 2001, 175:47.
- [108] Brand H R. Makromol. Chem. Rapid Commun. 1989, 10:441.
- [109] Zentel R and Brehmer M. Acta Polym. 1996, 47:141.
- [110] Lehmann W, Skupin H, Tolksdorf C, et al. Nature, 2001, 410:447.
- [111] Lehmann W, Gättinger P, Keck M, et al. Ferroelectric, 1998, 208-209:373.
- [112] Wilkinson T D, Henderson C, Leyva D Gil, et al. Phil. Trans., R. Soc. A, 2006, 364:2721-2731.
- [113] Collings N, Crossland W A, Ayliffe P J, et al. Appl. Opt. 1989, 28:4840.
- [114] Johnson K M, Mcknight D J, Underwood I. IEEE J. Quantum Electron. 1993, 29, 699.
- [115] Crossland W A, Wilkinson T D, Coker T M, et al. OSA TOPS, 1997, 14:102-106.
- [116] New N J, Wilkinson T D, Crossland W A. Proc. SPIE, 2000, 4043:17-128.
- [117] Hossack W J, Theofanidou E, Crain E, et al. Opt. Expre. 2003, 1:2053-2059.
- [118] Crossland W A, et al. J. Lightwave Technol. 2000, 18:1845-1854.
- [119] Rasan A M, Eshraghian K, Cheung H, et al. Int. Conf. on Computational Engineering and Systems Applications, 1998, Tunisia, April.
- [120] Gil Leyva D, Robertson B, Henderson C J, et al. Appl. Opt. 2006, 45:63-75.
- [121] Henderson C J, Robertson B, Gil Leyva D, et al. Opt. Eng. 2005, 44:75401/1-75401/8.
- [122] Dudelzak A, Kuzhelev A, Novikov A, et al. US and Can. Patent Applications, CSA 330-5-1/50561, 9 Aug. 2004.
- [123] Koujelev A S, Dudelzak A E. Opt. Eng. 2007, 46:024001.
- [124] Yeh P. Introduction of Photorefractive Nonlinear Optics, Wiley Interscience, New York, 1993.
- [125] Horl M and Toki M. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000, 19:349-352.
- [126] Connolly J, van Duijneveldt J S, Klein S, et al. J. Phys.: Condens. Matter, 2007, 19:156103.
- [127] Dierking I, Scalia G and Morales P. J. Appl. Phys. 2005, 97:044309.
- [128] Csen L and Mehl G H. J. Mater. Chem. 2007, 17: 311.
- [129] McCulloch I, Baley C, Genevicius K, et al. Phil. Trans. R. Soc. A. 2006, 364:2779-2787.
- [130] Wood T A, Gleson H F, Dickinson M R. ET AL. Appl. Phys. Lett. 2004, 84:4292-4234.
- [131] Yada M, Yamamoto J and Yokoyama H. Phys. Rev. Lett. 2004, 92:185501.
- [132] Kumar S. Liq. Cryst. 2004, 31:1034-1059.
- [133] Safinay C B, Ewert K, Ahmad A, et al. Phil. Trans. R. Soc. A, 2006, 364:2573-2596.
- [134] Baciú M, Serai S C, Ces O, et al. Phil. Trans. R. Soc. A, 2006, 364:2597-2614.
- [135] Peter J. Collings, Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter, 1990, Princeton University Press, USA. '液晶-自然界中的奇妙物相', 彼得·J. 柯林斯著, 阮丽真译, 2002, 上海科技教育出版社.

**NEW DIRECTIONS IN RECENT LIQUID CRYSTAL STUDIES  
—THE PROGRESS IN FOUNDATIONAL RESEARCH OF NON-DISPLAY  
APPLICATION OF LIQUID CRYSTALS**

YANG Fu-zi

*(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China  
School of Physics, University of Exeter, Exeter EX4 4QL, UK)*

**Abstract :** Recently, progressively more fundamental and applied studies in liquid crystals have sought to apply this miraculous soft material to aspects other than the optics of planar displays. These up-and-coming non-display studies of liquid crystals range across the disciplines, from biology through to chemistry and physics, extending beyond even materiology and engineering. This summary primarily introduces the foundations, developments and potentials of several studies in non-display applications of liquid crystals in physics and related areas, including the progress on liquid crystal modulators in microwave and THz frequencies, developed recently by the Exeter research team. The aim is to provide a useful reference for scientists studying non-display aspects of liquid crystals.

**Key words :** liquid crystals; non-display; new directions