

文章编号:1007-2780(2016)01-0001-39

从晶体光学到液晶光学—液晶物理的光学研究方法进展

杨傅子*

(清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要:液晶材料的光学测试和光学应用是液晶物理的主要研究手段和应用领域。所以液晶的光学研究方法也是随着液晶学科研究的逐步深入而不断发展,并反过来又推动液晶这一诱人学科进入更加色彩绚丽的胜景。本综述主要是以液晶这一学科发展的历史纵向为轴线,介绍和评述了在液晶研究领域,诸多常规的以单晶体光学为基础的光学研究方法和原理、应用以及液晶物理研究中的局限和错误。考虑大多实际测试和应用中液晶材料是锚泊和局限在液晶盒中,本综述着重介绍了以多层各向同性-各向异性介质薄膜系统为基础的液晶光学研究方法,以正确地描述液晶(盒)的光学测试和响应。其中,以现代光学为基础发展起来的光导波技术、光学表面波技术及它们之间的相互作用及耦合影响、液晶材料对其调制及应用等等,都作了较为详细地介绍和比较。近年刚刚开拓发展的,作为有机各向异性材料的液晶与无机各向异性材料的异型金属纳米颗粒的有序混合物,在液晶(盒)器件中的表现及应用前景和对于光学测试及表征的挑战,也加以介绍和讨论。

关键词:晶体光学;液晶光学;液晶物理;光导波;光学表面波

中图分类号:O469 / O43 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163101.0001

From crystal optics to liquid crystal optics — the development of optical techniques for studying liquid crystal physics

YANG Fu-zi*

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Optical measurements and the optical application of liquid crystal materials are the main research techniques and areas of practical implementation in liquid crystal physics. It follows that, just as the optical methods for studying liquid crystals continually advance in step with widening comprehensions and deepening understandings in the discipline of liquid crystals, so those optical methods themselves drive the fascinating study of liquid crystals to evermore spectacular outlooks. Travelling along the timeline of developments in the liquid crystal field, this review introduces and analyses certain standard optical techniques found in liquid crystal research that are based upon a single crystal model, including a consideration of their principles, applications, limitations and fallacies. Further, in view of how liquid crystal materials are anchored and limited to a thin cell gap during most incidences of optical measurements and applications, this review focuses on introducing a technique of liquid crys-

收稿日期:2015-11-11; **修订日期:**2015-12-13.

基金项目:清华大学科研发展基金(No. 120050121)

Scientific Research Development Foundation of Tsinghua University(No. 120050121)

* 通信联系人, E-mail: yangfz@tsinghua.edu.cn

tal optics based upon a multi-layered system of anisotropic-isotropic films, which correctly describes the optical measurement and response of liquid crystal cells. Also included are detailed introductions to and comparisons of recent developments in modern optics, such as optical guided waves and optical surface waves, their interactions, coupling influences, modulation by liquid crystals, and their applications, etc. Finally, this review introduces and discusses a very recently developed material — that composed of an ordered mixture of liquid crystals, an organic anisotropic material, and metallic non-spherical nano-particles, an inorganic anisotropic material — its behaviour in liquid crystal cells, its potential applications, and the challenge it presents to optical measurements and modelling.

Key words: crystal optics; liquid crystal optics; liquid crystal physics; optical guided wave, optical surface wave

1 引言

作为人们一般所熟知的物质四态(固态,液态,气态及等离子态)之外的新物态-液晶态,自 19 世纪 80 年代后期被奥地利植物学家埃尼采儿(F. Reinitzer, 1888)首次在自然界中发现以来^[1],就一直被相关领域的科学家们所关注和研究。顾名思义和简洁而言,液晶态就是既具有固体晶态的各向异性,又具有液态流动性等特点的物质。在液晶材料的诸多特性及对外界激励的响应中,其对光电磁波独特的和易于被调制的响应,在液晶学科的发展和应用中占有非常突出的地位。无论是作为液晶物理中很多规律和现象的揭示及验证手段,还是为探索及开发各种液晶实用器件提供设计基础及检测方法,液晶物理的光学研究在液晶学科的发展开拓中总是处于举足轻重的地位。这主要是由于液晶相的光学各向异性的本性及其可易于通过外加(电)场调制其指向矢空间分布而加以改变的特点所提供的。所以,液晶相光学响应的基础是它的光学各向异性。

在液晶这一新型的物态刚被发现后的早期研究工作中,德国物理学家莱曼(O. Lehmann, 1889)利用他所改装了的偏光显微镜(在一般光学显微镜上增加了热台及一对光学偏振片),较为详细地研究了液晶态物质的各种相态随温度而变化的(偏振)光学响应^[2],从而发现了在一定的温度范围内,这些液晶态物质的机械性能与各向同性的液体相似,但是它们的光学性质却是与晶体相似,是各向异性的。这实际上既是确立了这种热致性液晶态物质的物相特征,也是最早的液晶物理性质的光学表征研究,开拓了液晶物理的光学

研究的先河。

直至今日,在液晶物理的基础研究及液晶器件的应用开拓中,热致性液晶仍然占据着主要的地位。而其主要应用领域就是它的光学应用,不管是在光学显示器件中,还是在光学调控元件中,人们都是利用液晶指向矢的空间分布易于由外(电)场改变的特性来达到调制通过它的光辐射的目的。所以,热致性液晶本身的材料参数及其在液晶盒中排列的结构参数等,不但对于液晶物理的基础研究,而且对于液晶元件光学响应的影响都是十分重要的。而由于液晶材料本身对光学响应的敏感性,所以这些参数的表征也大多是通过光学手段来实现的。

本综述的主要目的就是以液晶这一学科的纵向发展历史为轴线,介绍和讨论在液晶物理研究及器件开发应用中的光学研究方法的进展,并前瞻其发展趋势。以期为准备从事液晶物理实验学科研究和器件开发应用等工作的科研人员提供一点相应的学术基础。

本综述首先介绍和评述了在液晶物理研究领域中,诸多常规的,基本上以晶体光学的 2×2 琼斯(Jones)矩阵为基础的光学研究方法的原理,应用及其局限和错误所在。这既包括了,正交偏振光显微镜及液晶的 Schlieren 织构(Textures),锥光显微成像术(Conoscopy)及对液晶光学探测的应用,阿贝折光计(Abbe refractometer)和液晶双折射率的测量,喀诺劈(Cano wedge)和手征向列相液晶的螺距测量等液晶材料本身参数的测量,也涉及了旋转晶体法和液晶盒中液晶指向矢锚泊预倾角的测量,液晶盒-偏振片组合旋转法和液晶盒中液晶锚泊扭曲角状态的测量,法布里-珀罗(Fabry-Perot)干涉和液晶盒腔厚的测量等等有

关液晶盒结构参数的光学表征。

在考虑了大多实际测试和应用中液晶材料是锚泊和局限在液晶盒中的状态下,本综述着重介绍了以描述多层各向同性-各向异性介质薄膜系统的 4×4 波曼(Berreman) 矩阵为基础的液晶光学研究方法,以正确地表征液晶材料本身的光学参数和其在液晶盒中的结构参数及响应变化等。其中,现代光学所发展起来的光导波技术,光学表面波技术及它们之间的相互作用及耦合影响和液晶材料对其调制及应用等等,都加以了较为详细地介绍和比较。

在液晶物理的基础研究及液晶器件的开发设计等应用研究中,作为一个光学研究整体的液晶盒中所填充的光学各向异性材料-液晶本身,当然是核心所在。近年来以光学纳米技术为基础而蓬勃发展的光学超材料(Optical meta-materials)也极大地拓展了液晶盒中的主动介质的光学组成。各种各样的液晶材料的混合物极大地丰富了液晶(盒)器件的功能范围。最后,本综述也涉及了这一新兴领域的最新发展状态,尤其是重点介绍和讨论了刚刚开拓发展的,作为有机各向异性材料的液晶与无机各向异性材料的异型金属纳米颗粒的有序混合物,在液晶(盒)器件中的表现及应用前景和对于其光学测试及表征的挑战。

2 液晶研究和探测的常规光学技术

2.1 液晶材料参数的光学测量

2.1.1 正交偏振光显微镜及液晶的 Schlieren 织构

在液晶物理中,对于来自未锚泊样品的拓扑缺陷的光学探测,是观察和鉴定热致液晶各相的既简单又相对可靠的技术^[3]。因为在液晶各不同相中分子排列的对称性不同,往往会导致其缺陷性质有相当大的差异,使其在正交偏振光显微镜下的缺陷织构(Schlieren Textures)呈现明显的差别。所以,这种 Schlieren 织构也往往成为鉴别液晶各相的一个重要的光学诊断手段。偏光显微镜的光学本质就是一对样品可以夹于其中观察的正交偏振片,其主要结构元件及光路安排如图 1 所示。其中,样品载物台可以旋转并温控加热,而 CCD 摄像机可以自动记录图像信息,并将所有数据联机到微机加以处理。

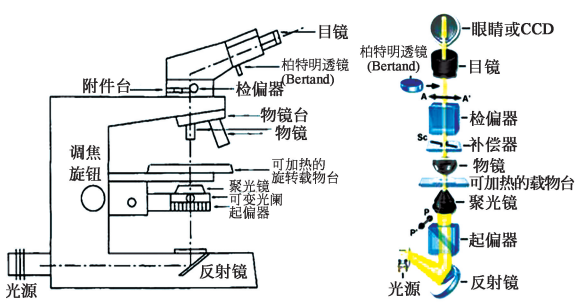


图 1 偏光显微镜的结构及光路安排简图
Fig. 1 Structure and light path of polarizing microscope

如果不是对液晶样品预先进行特别的处理(如表面强行锚泊),一般说来,在样品的不同处液晶的指向矢通常会指向不同的方向。这样,按晶体光学的原理,在指向矢取向与偏振片的偏振轴呈平行或垂直的地方是暗的,而在指向矢与偏振片的轴成一个非 0° 或非 90° 的角的区域则是亮的。再加上液晶样品的色散作用,故一般说来,在偏光显微镜下所看到的液晶照片,都是具有彩色花样的。

在由偏振光显微镜所得到的液晶样品的照片中,往往还会发现另外一个现象,即:在某些地方会出现亮度的突然畸变,这表明在此处液晶指向矢的取向必然是突然改变的。这些地方所呈现的异样线条称为方向错(disclination),指出了这些地方的指向矢实际上是不确定的,因为在一个很小的局域内它可以指向很多不同的方向。显然,这些方向错实际上就是液晶样品中指向矢排列的缺陷(defect)所在。但由于液晶中并不存在点阵结构,因此向错不像晶体中的位错那样会出现位错面,把晶体分成不同的畴区。在液晶中只是在一点上,或是在一条线上可以出现指向矢排列取向的不连续性,从而出现点向错或线向错,但是不会出现面向错。仔细地观察研究这些向错的表现,可以对样品中液晶分子排列的对称性状况进行评估,从而对液晶相态等许多方面提供有益的研究线索。有关液晶中的向错,缺陷及其与液晶分子排列对称性之间关系的较为系统性的论述,有兴趣的读者可以参阅有关的著述^[4-5]。

图 2 给出了向列相液晶 E31 在室温下的包含 4 种向错的偏光显微镜照片。从照片中可以清楚地分辨出这 4 种不同的向错。当一个偏振片被

转动的时候,代表向错的小刷子(Schlieren brushes)图像也随之转动。具有不同符号的向错可以由它们沿相反的方向转动而被区分开来。

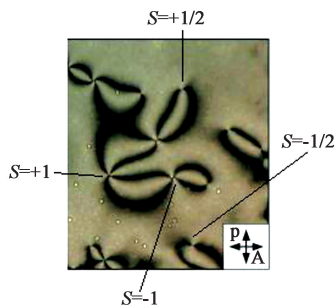


图 2 带有四种不同向错的向列相液晶(E31 室温)的偏振光显微镜照片

Fig. 2 Polarizing microscope photo of nematic liquid crystal (E31 at room temperature) with four different disclinations

由对于未锚泊液晶的正交偏振显微镜照片中的向错点和线的分析,并运用拓扑学的某些原理及液晶分子结构的特点,可以推断出液晶分子排列对称性的信息。再借助于温控样品旋转载物台的帮助,可以对液晶材料,尤其是热致向列相液晶的相变过程进行较为系统和细致的研究。所以带有温控热台的偏光显微镜已经成为当前液晶实验室的标配设备了。但是,毕竟液晶材料本身及其指向矢在空间的取向还是相当复杂的,所以一般说来只能是得到一些较为定性的结果,较为严格的定量结果,则往往需要其他的方法及设备的参与和帮助。同时,还应该注意的是,对于上述夹在液晶盒中的未锚泊液晶样品的偏光显微镜照片的理论分析,只是应用了简单的晶体光学模型,而并没有考虑到液晶薄膜两个界面之间的干涉相互作用。由后面的分析论证中,我们可以看到,在某些情况下,这往往会导致并不精确,甚至是错误的结论。

2.1.2 锥光显微成像术(Conoscopy)及对液晶光学探测的应用

锥光显微成像技术(Conoscopy)是利用大角度的聚焦光束照射于透明的样品上,以生成所谓的取向图像(Directional image)。典型的锥光显微成像仪(Conoscope)的光路安排示于图 3。实际上,这种锥光显微成像仪可以由常规的正交偏振显微镜加上一个柏特朗透镜(Bertrand lens)构成,如图 1 所示。第三个(柏特朗)透镜将显微镜

所成的物象再转换成取向图像,即每一个方向的平行入射光所成的物象集中在取向图像的一个点上。

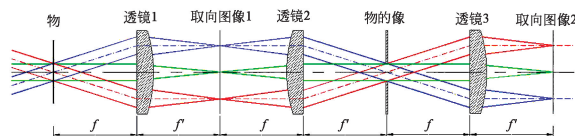


图 3 锥光显微成像仪的光路安排

Fig. 3 Light path arrangement of Conoscope

这种光路安排下所获得的取向图像包含了大量的信息,它们涵盖了样品对一个大锥角内的各个方向平面入射光的响应。所以,锥光显微成像技术对于研究样品晶体的光轴取向及排列分布,是非常有用的。因此,常常被用于研究液晶位相的光学性质(光轴的取向)等。Mauging (1911)曾经用它来研究向列相和手征向列相液晶的锚泊状况^[6]。

作为一个例子,图 4 给出了两种液晶 - (a)向列相的 E31 于室温下和(b)消旋的近晶相 MH-POBC 于近晶 A 相(SmA, 140 °C)时,在垂直锚泊状态下的锥光显微花样。这两个图谱指出了,这两种液晶在被采样的状态下,不是各向同性的,但却是光学单轴的。

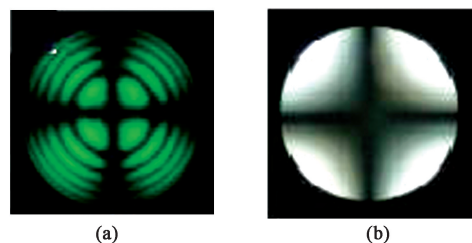


图 4 (a) E31 于室温下和(b) MHPOBC 于 SmA 相(140 °C)时的锥光显微照片

Fig. 4 Conoscope photos of (a) E31 at room temperature and (b) MHPOBC at 140 °C in SmA phase

对于以上两种液晶是处于光学单轴状态的判断,是基于它们的锥光显微照片中的马耳它十字(Maltese cross)是中心对称的结果。因为,按照垂直锚泊的液晶指向矢与以锥状立体角散开的平面光束的相互作用的理论模拟,就应该出现这种中心对称的马耳它十字。如果,液晶是双轴的,即与主轴相垂直的两个轴的折射率也是不同的,那么理论模拟的结果就应该是如图 5(b)所示^[7]。

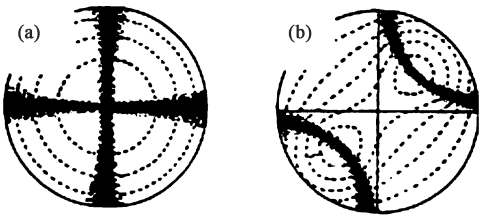


图 5 理论模拟的垂直锚泊的单轴液晶(a)及双轴液晶(b)的锥光显微结果. 改编自 Thin Solid Films, 2001,40:393.

Fig. 5 Theoretical modelling of conoscope photos for uniaxial (a) and biaxial (b) liquid crystal under homeotropic alignment. Adapted from Thin Solid Films, 2001,40:393.

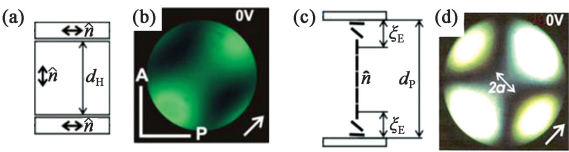


图 6 单轴向列相液晶锥光显微图像中的马耳它十字分裂. (a-b)组合液晶盒(c-d)平面液晶盒. A 和 P 是检偏器和起偏器的轴向,箭头是给出水平锚泊的表面摩擦方向. 改编自 Phys. Rev. 2010,E82:041711.

Fig. 6 Splitting of Maltese cross of the conoscope images from uniaxial nematic liquid crystal at different structures of liquid crystal cells. Adapted from Phys. Rev. ,2010,E82:041711.

此处,需要特别提出的是,图 5 所示的理论计算结果,是假设在整个液晶盒中向列相液晶的指向矢都是处于均匀地垂直锚泊状态的。这样,图 5(b)图所示的结果才会无疑地对应于具有双轴态的向列相液晶。如不是这样的情况,如图 6 所示^[8],在上下表面区域都有一层指向矢水平排列(a)或从水平排列逐步过渡到垂直排列(c)的薄层,那么,即使液晶分子本身确实是光学单轴的,但是它们的锥光显微结果却显示非中心对称的分裂的马耳它十字,分别如(b)和(d)所示。这时,如果得出盒中的液晶是双轴向列相的推断,显然是不正确的。所以,锥光显微成像术和前面的正交偏振光显微镜照片结果的理论解析,都是建立在样品盒中的液晶指向矢是均匀取向的基础上的。对于,样品盒中液晶指向矢空间分布更复杂的情况,更精确细致的探测图像手段是需要

的。而且如上所述,对于夹在液晶盒中的液晶样品的锥光显微的理论分析,只是应用了简单的晶体光学模型,而并没有仔细考虑到液晶薄膜 2 个界面之间的干涉相互作用对结果的影响。

2. 1. 3 阿贝折光计(Abbe refractometer)和液晶双折射率的测量

对于液晶材料来说,在一定的条件下是一种各向异性的物质,在光学上类似于晶体。尤其是热致向列相液晶一般类似于单轴晶体,光在其中传播会产生双折射现象。因此,液晶材料的双折射率是它的一个重要的参数。另外,液晶材料的双折射率也是其有序性的重要表征,所以测量液晶材料的双折射率在不同外界条件下的变化及其与其它物理量的联系,是液晶物理研究的重要内容之一。

在一般的液晶光学实验室及生产企业的检测实验室中,液晶双折射率的测量大多是依据折射定律,用阿贝折光计来进行的。阿贝折光计是根据折射极限法设计的定型仪器,它的基本实验原理当然是光折射的 Snell 定律。如图 7(a)所示,在 2 个折射率分别为 n_1 和 n_2 的介质的界面处,入射光和折射光的传播方向满足 Snell 折射定律:

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2, \tag{1}$$

其中: α_1 和 α_2 分别是入射角和折射角。

若光线从光密介质进入光疏介质,此时入射角小于折射角,所以随着入射角的逐步加大,可以使折射角达到 90° ,此时的入射角即为全反射临界角。阿贝折光计测定双折射率就是基于测定这个临界角的原理。如图 7(b)所示,ABCD 为一个折射棱镜,其折射率为 n_2 ,AB 面以上是被测样品,其折射率为 n_1 。

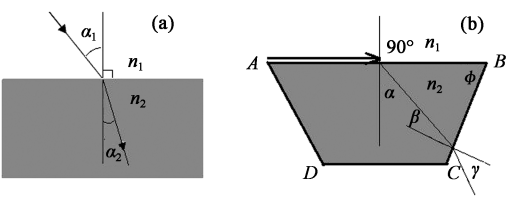


图 7 (a)光线在俩个介质界面处的折射和 (b)阿贝折光计的折射棱镜
Fig. 7 (a)Refraction on a boundary of two media and (b)refractive prism of Abbe refractometer

阿贝折光计在光学上基本上是一个望远镜系统,其光路安排如图 8 所示。当不同角度的光线

射入 AB 面时,其折射角都大于 γ ,如果用一望远镜对出射光线观察,可以看到望远镜的视场分为明暗两个部分,如图 8 中右上角的插入小图所示。这两个明暗部分之间有明显的分界线,此即全反射临界角的位置。

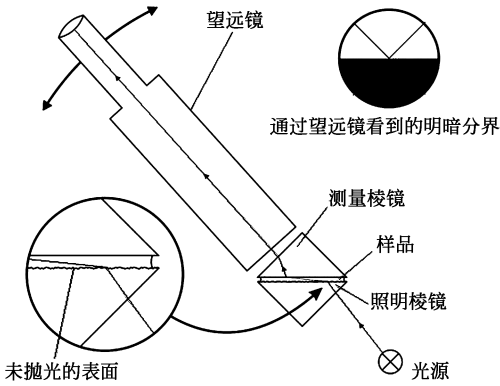


图 8 阿贝折光计的光路安排简图

Fig. 8 Light path arrangement of Abbe refractometer

按图 7(b)所示,对于透明的固体或液体样品(折射率是 n_1),Snell 定律的公式为:

$$n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin \alpha, \quad n_2 \sin \beta = \sin \gamma. \quad (2)$$

由 $\varphi = \alpha + \beta$ 及 $\sin(\varphi - \beta)$ 的展开式代入式(2)中,可得:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 \sin(\phi - \beta) = \\ n_2 (\sin \phi \cos \beta - \cos \phi \sin \beta), \end{aligned} \quad (3)$$

再由式(2)可得:

$$\begin{cases} n_2^2 \sin^2 \beta = \sin^2 \gamma \\ n_2^2 (1 - \cos^2 \beta) = \sin^2 \gamma \\ \cos \beta = [(n_2^2 - \sin^2 \gamma) / n_2^2]^{1/2} \end{cases}, \quad (4)$$

最后有:

$$n_1 = \sin \phi (n_2^2 - \sin^2 \gamma)^{1/2} - \cos \phi \sin \gamma. \quad (5)$$

棱镜的 φ 和 n_2 均为已知,所以在测得临界角 γ 之后,即可换算得被测物质之折射率 n_1 。

阿贝折光计既可以测定透明或半透明液体的样品,也可以用于测定相应的固体样品。但按照常规的测试方法,它只能测量各向同性介质的单一均匀的折射率。如果对棱镜的表面进行取向的工艺处理,使被测液晶指向矢垂直锚泊于棱镜的底面,则用相应的不同偏振方向的入射光,阿贝折光计也可以被用于同时得到所测各向异性液晶的 n_o 和 n_e 。当然,所测液晶的最大的折射率不能大于棱镜的折射率 n_2 。此法测量的精度主要取决

于液晶分子垂直取向的好坏,其测量精度可达到 ± 0.002 。用阿贝折光计测量液晶双折射率的优点是方法操作简单方便,已仪器化,读数较准确和试样用量较少;其缺点是一般只能用来做可见光范围内的双折射率测量,除非专门改装仪器,再者它也只能用来测量双折射率,同时要求液晶样品是均匀地垂直锚泊于样品所占据的空间内的。

2.1.4 喀诺劈(Cano wedge)和手征向列相液晶的螺距测量

众所周知,手征向列相(或胆甾相)液晶的螺距,可以由观察这种指向矢在空间周期性螺旋变化的液晶样品,在选择反射或反常旋光性出现时的光波长来测定^[9]。但是有一个前提是,如要利用上述方法测定液晶的螺距,则必须先要知道液晶对于测试光的折射率。这是因为测试光在液晶中的波长是短于它们在空气中的波长,差了一个折射率因子。在实验室中我们所测量的是测试光在空气中的波长,而可以作为液晶螺距表征的波长则是测试光在液晶中的波长。这样我们就可能需要先安排另一个实验,去表征该液晶材料在测试光波段附近的折射率或色散。

喀诺劈(Cano wedge)技术可以被用来测量手征相液晶的螺距,而并不需要预先知道或测量液晶的折射率或色散^[9]。可以用两块平板玻璃互相倾斜搁置或用一个大半径(长焦距)的透镜放在一块平板玻璃上构成一个喀诺劈。图 9 所示的是一个由大半径透镜和一块平板玻璃所形成的喀诺劈及其所生成的干涉花样。

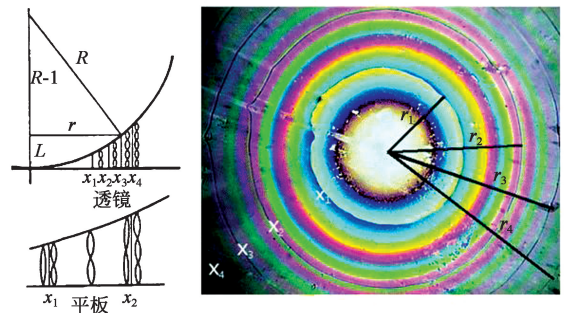


图 9 喀诺劈及其干涉花样示意图

Fig. 9 Interference images from Cano wedge

如果使用适当的锚泊剂,使得液晶分子在两个界面上都会基本上垂直于表面而排列,则在劈中将会有一些位置,使得那儿的界面间的距离正好吻合于液晶材料的半个螺距的整数值。在这些

特定区域的两侧,为了使半个螺距的整数值吻合于两个玻璃表面的距离,螺距则必须或多或少有些变化,所以液晶就被畸变了。当然,更为重要的是,大致在这些特定区域的中部,液晶的半个螺距的数目必须相应地增减一个值。也就是说,在那儿液晶产生了缺陷,这将会以一条尖锐的暗线出现在偏光显微镜下。因此,在喀诺劈下就可以看到一些不等间距的圆环,恰如图 9 所示。显然,如果准确地测量了这些圆环之间的距离,那么在知道了劈的角度,或透镜曲面的半径后,就能够计算出相邻缺陷处的两个表面之间的距离差。当然,这一定等于液晶的半个螺距的大小,也就是测定了液晶的螺距。另外,由于在每个缺陷附近,液晶的螺距随着两个玻璃表面之间距离的增减而慢慢地变化,使得选择反射所产生的颜色也会在线之间发生变化,从而产生了彩色的干涉图样,亦如图 9 所示。当然,严格地从光波的干涉的原理考虑,液晶层上下界面处的其他各介质层(如果有的话)对光干涉所产生的影响,有可能会对结果的精度产生一定的扰动,而需加以注意。尽管,在一般测试情况下,仅仅是薄薄的锚泊取向剂所可能产生的影响,往往可以忽略不计。

2.2 液晶盒诸状态参数的光学测量

2.2.1 旋转晶体法和液晶锚泊预倾角的测量

通过定向摩擦覆盖在液晶盒内表面的锚泊层薄膜(如聚亚酰胺薄膜-Polyimide 等),可以约束液晶分子指向矢在盒内表面的取向状态。根据液晶分子的结构,锚泊层薄膜的品种及摩擦工艺状态的不同,被锚泊的液晶分子指向矢会与锚泊表面有一个小夹角,称之为预倾角。预倾角的大小及取向等取决于液晶分子指向矢与被摩擦的表面锚泊层的相互作用。因此,这预倾角是研究液晶盒中表面锚泊能的生成机理,对液晶分子指向矢在盒中空间分布的影响及对外界激励的响应等液晶物理及器件工艺开发等有关研究课题的重要基础,是液晶盒的重要结构参数之一。尽管已经开发出几种不同的测定预倾角的方法(如电容法及磁场归零法等),但是晶体旋转法,由于测试精度高,测试时间短,装备简单且已仪器化,所以在相关液晶实验室里得到了广泛地应用。

晶体旋转法测定液晶分子指向矢预倾角的原理是根据液晶的双折射效应。其实验结构的基本安排是将一水平锚泊的液晶盒置于两个正交的偏

振片之间。液晶的水平锚泊方向是位于光线的入射面内,并可绕着一个既垂直于这锚泊方向,又通过液晶盒中心层的轴旋转。在液晶盒表面垂直于入射光线时,液晶的锚泊方向与两个偏振片的偏振轴皆呈 45° 角,如图 10 所示。

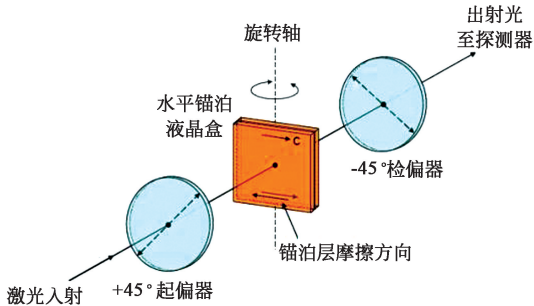


图 10 旋转晶体法测量液晶锚泊预倾角的光路安排简图

Fig. 10 Light path arrangement for measuring pre-tilt angle of aligned liquid crystal by rotating crystal technique

当一束单色光通过该系统时,由于液晶的双折射效应,其出射光将是在同一入射面内传播的,并具有相互正交偏振和一定的位相差的两束光(两个本征模)。由于液晶层还是相当薄的,所以这两束出射光能够重叠在一起并相干,从而可以通过与入射光偏振方向正交的出射偏振片。当改变这一系统的某些条件时,如单色光的波长,入射光的角度(旋转液晶盒)或液晶盒的厚度等,这两束出射光的相位差将会随之相应改变,从而呈现有极大及极小值交替变化的出射干涉图样。如上所述,当两个偏振片的偏振方向正交,而液晶盒锚泊层的摩擦方向又与两个偏振片的偏振方向均呈 45° 角时,干涉现象最为明显。显然旋转液晶盒是最为方便的得到明显的干涉图样的手段。

从对称性出发,可以定性地分析预倾角与旋转晶体所得实验结果的关系。即如果液晶盒中的液晶指向矢没有任何预倾角的话,那么对于液晶盒的正转和反转来说,结果应该是一样的,即输出的干涉图样应该是相对于旋转角为 0° 时(液晶盒表面垂直于入射光方向)对称分布的。但是,如果液晶盒从上到下有一个均匀的预倾角,那么对一个绕着上述的轴旋转的液晶盒来说,正转和反转的情况将会是不一样的。所以,输出的干涉图样

对于旋转角 0° 是不对称的。其干涉图样的对称中心偏离上述的旋转角 0° 的角度,就应该是与液晶分子指向矢的预倾角密切相关的。

从定量研究来说,仔细分析这干涉图样的对称中心偏离的角度,并考虑到盒外介质(大多是空气)的折射率及由液晶本身的双折射所产生的,对以不同角度入射偏振光的有效折射率,就可以由理论计算来得到这整个液晶盒中液晶分子指向矢的预倾角来。图 11 给出了推导理论公式用的简图,其中液晶分子指向矢的预倾角是 α (定义图中所示的预倾角为正值),而液晶盒的旋转角度是 β 。

将如图 11 所示的液晶盒放入如图 10 所示的实验系统中,液晶的水平锚泊方向是分别与 2 个正交偏振的偏振方向各呈 45° 角的,则按琼斯矩阵(Jones matrix)^[10-11] 此入射光线通过这样一个

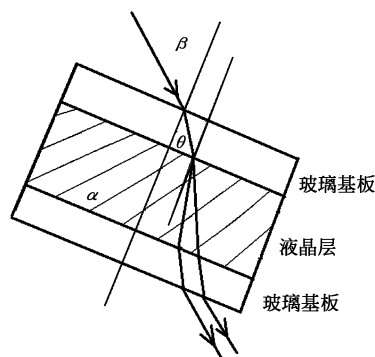


图 11 一个具有预倾角是 α , 相应的偏振光线的入射角是 β 的液晶盒简图

Fig. 11 A liquid crystal cell with pre-tilt angle α and incident angle β of polarizing light beam

实验系统后两束相干光线的光学位相延迟是^[12-13]:

$$\delta(\beta) = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \beta + \frac{1}{c} \sqrt{1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \beta} - \frac{1}{b} \sqrt{1 - b^2 \sin^2 \beta} \right], \quad (6)$$

$$a = \frac{1}{n_e}, b = \frac{1}{n_o}, c^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha, \quad (7)$$

其中: d 是液晶盒的厚度, λ 是入射光的波长, n_o 和 n_e 分别是液晶的寻常光折射率及非寻常光折射率, α 是液晶分子指向矢的预倾角, β 是液晶盒的旋转角(即入射光线相对于液晶盒面法线的入射角)。则光的透过率将由下式给出(以液晶盒前入射偏振光的强度为 1, 而计算与其正交的出射偏振光的强度),

$$T(\beta) = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\delta(\beta)}{2} \right]. \quad (8)$$

‘对称点’ β_x , 相应于干涉条纹花样的中心点, 通常被用来确定预倾角。

下面以厚度为 $35 \mu\text{m}$ 的, 充了 5CB 液晶, 并具有 5° 预倾角的样品盒作为模拟计算的例子。在波长 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 时, 室温下 5CB 的两个折射率的典型值可分别取为, $n_o = 1.530$ 和 $n_e = 1.707$ 。将这些参数代入(6)(7)和(8)三式中, 可以得到透过率 $T(\beta)$ 与液晶盒这种状态的旋转角 β 之间的关系如图 12 中所示。为了进行比较, 图 12 中也标出了预倾角为 0° 时的 $T(\beta)$ 与 β 之间的关系曲线。

图 12 中的虚线是对应于液晶指向矢预倾角

是 0° 的情况的, 可以很清楚地看到它是对称于旋转角 0° (入射光线垂直于液晶盒面) 的。实线是对应于预倾角是 5° 的情况的。可以看到, 对于这种情况, 偏振转换透射谱的对称中心偏离了旋转角是 0° 的垂直入射的原点, 偏离值为 $\beta_x = -16.5^\circ$ 。当然, 如果液晶盒的预倾角是 -5° , 则对称中心点的偏离值应为 16.5° (图中没有包括预倾角是 -5° 的曲线)。这清楚地说明了, 旋转晶

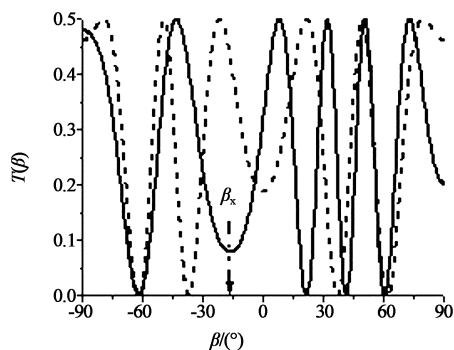


图 12 5CB 液晶盒预倾角为 5° (实线) 和 0° (虚线) 时的 $T(\beta) / \beta$ 关系的模拟计算

Fig. 12 Modelling calculation of the $T(\beta) / \beta$ at pre-tilt angle 5° (solid line) and 0° (dot line) of a 5CB cell

体法可以很好地应用于测定液晶盒中液晶分子指向矢预倾角的大小和方向。

将前面的(8)式所表示的 $T(\beta)$ 对 β 求导,并让其结果等于零,则由其中 $\delta(\beta)$ 对 β 求导的结果

$$\frac{1}{c^2}(a^2-b^2)\sin\alpha\cos\alpha-\frac{a^2b^2}{c^3}\left(1-\frac{a^2-b^2}{c^2}\sin^2\beta_x\right)^{-1/2}\sin\beta_x+b(1-b^2\sin\beta_x)^{-1/2}\sin\beta_x=0, \quad (9)$$

从式(9),我们可以看到,这个对称中心点对旋转零点的偏离是与液晶盒的厚度与光波的波长无关的,只与液晶材料的双折射值和其分子指向矢的预倾角相关。当然,如果将图 12 中的预倾角为 5° 的模拟谱图作为实验的实测结果,将其对称中心点的偏离于 0° 为 -16.5° 的值作为 β_x ,则从(9)式可得到‘测量’的预倾角是 $\alpha=5.01^\circ$ 。这当然是非常接近于‘实际’的预倾角值(5.0°)。可以看出,在具体实验中,对称中心点偏离旋转零点的准确判断,对于最后得到实际预倾角的精确度是相当关键的。

应当指出的是,上面所介绍的旋转晶体法,一般只是适用于水平锚泊的液晶盒表面所可能有的较小的预倾角($\sim 0^\circ-10^\circ$)的探测,否则对称中心点会偏出旋转角 β 的扫描范围。另外,也要求盒子要有相当的厚度,不能太薄($\sim$ 几十微米),否则这对称中心点会变得非常难于判定。这当然相当程度上限制了这种方法的实际应用。虽然近期也开发了一些改进的旋转晶体法,可以用于较薄液晶盒及较大的预倾角的测量^[14-16],但是,由于理论模型的限制,它们也只是适用于,在整个液晶盒中液晶分子指向矢的倾斜角只是均匀分布的情况的。

2.2.2 液晶盒-偏振片组合旋转法和液晶锚泊扭曲角状态的测量

水平锚泊的液晶分子指向矢在液晶盒中的扭曲角排列情况,也是液晶盒物理的一个非常重要的状态参数。它既涉及到描述液晶分子与表面锚泊剂相互作用的扭曲(Torsional)锚泊能的测量及该锚泊本质的物理研究,而又与在显示中占据重要位置的正交扭曲向列相(Twisted Nematic-TN)液晶盒的工艺研究与设计息息相关。

对于一个对称的 TN 液晶盒而言,如果在上下两个界面处锚泊剂上的摩擦方向之间的夹角是 ϕ_i^0 (如 90°),而在填充了液晶材料后,实际的指向

等于零的部分,可得到透射谱图的中心对称点(极值点)所对应的旋转角 β_x 与预倾角 α 的关系。将式(6)对 β 求导,并让其等于零,则得到如式(9)所示的结果^[11]:

矢之间的夹角是 ϕ_i ,则在一个界面上的指向矢的扭曲角 $\Delta\phi$ 可由式(10)定义:

$$\Delta\phi=\frac{1}{2}(\phi_i-\phi_i^0). \quad (10)$$

这个 TN 液晶盒的每单位面积上的自由能 F 应该是液晶自身的弹性形变能 F_b 和两个表面锚泊能 $2F_s$ 之和,

$$F=F_b+2F_s. \quad (11)$$

如果盒中的向列相液晶既没有材料天然具有的,也没有由螺旋添加剂所造成的螺距,则

$$F_b=\frac{K_2}{2d}\phi_i^2, \quad (12)$$

$$F_s=\frac{1}{2}A_\phi\sin^2\Delta\phi, \quad (13)$$

在式(12)和(13)中, K_2 是液晶的扭曲弹性常数, d 是液晶盒的厚度, A_ϕ 是扭曲锚泊强度。相对于 $\Delta\phi$ 取自由能 F 的最小值,则有:

$$A_\phi=\frac{2K_2\phi_i}{d\sin(2\Delta\phi)}. \quad (14)$$

所以,如果盒中液晶分子指向矢的实际扭曲角 ϕ_i 及盒厚 d 可以被测量出来的话,根据上式就可以计算得到 A_ϕ 。这样,测定这扭曲锚泊强度 A_ϕ 的工作,在知道了液晶的扭曲弹性常数 K_2 的前提下,就简化成只要确定液晶在盒中的实际扭曲角 ϕ_i 和盒子厚度 d 了。

T. Akahane 等人提出了一种测量一个 TN 液晶盒的实际扭曲角及其光学延迟的实验方法^[17]。在这个方法中,被测试的 TN 液晶盒是夹在两个偏振片之间的。在微机控制的步进马达驱动下,液晶盒和检偏器都可以或各自自由地,或以一个速度比(1:2)同步地绕垂直于盒面的轴旋转。在各种相应的旋转组合下,垂直入射偏振光透过强度的变化被记录下来,并通过由琼斯矩阵(Jone's Matrix)所推出的描述透过强度变化的公式,最后得到该 TN 液晶盒的实际扭曲角和光学延迟来。图 13 给出了该实验装置的简图。

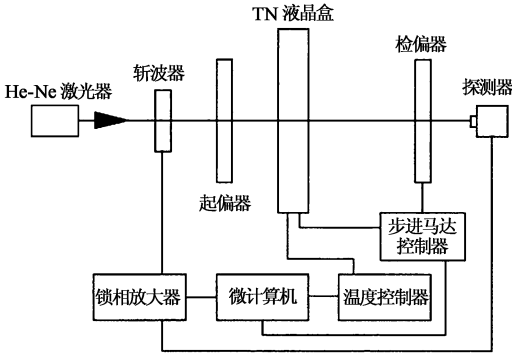


图 13 测量一个正交扭曲(TN)液晶盒的实际扭曲角和光学延迟的实验装置图

Fig. 13 Experimental set-up for measuring actual twist angle of the director direction and optical retardation of a 90° twisted nematic liquid crystal cell

在透过强度的理论推导中所用到的几个角度之间的关系,如图 14 所示。起偏器的偏振方向是设置在一个固定的位置的,检偏器与起偏器的偏振方向之间的夹角是 Ψ_p ,而液晶盒中上下表面的指向矢之间的实际扭曲角是 ϕ_t ,液晶盒的前表面指向矢实际锚泊方向与起偏器偏振方向之间的夹角是 Ψ_0 (这个角的绝对值在实验测试前是不知道的)。

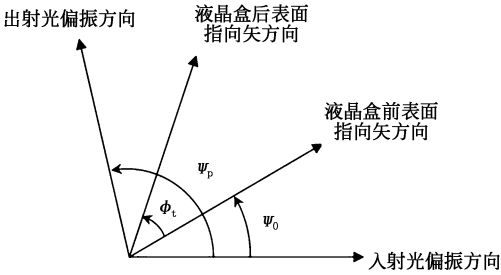


图 14 起偏器偏振方向,液晶盒前后表面指向矢方向及检偏器偏振方向之间关系图

Fig. 14 Relation among the directions of polarizer, analyser and directors at the front and back boundaries of the cell

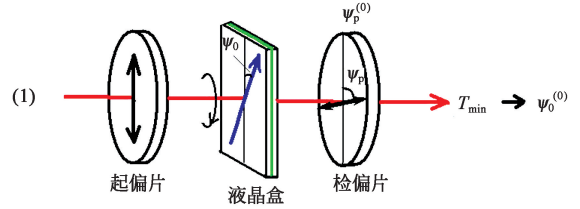
应用琼斯矩阵^[10-11]去求上述光学系统对于垂直入射偏振光的透射强度 T ,可有

$$T = \left[\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin\theta \sin(\phi_t - \Psi_p) \right]^2 + \frac{u^2}{1+u^2} \sin^2\theta \cos^2(\phi_t + 2\Psi_0 - \Psi_p), \quad (15)$$

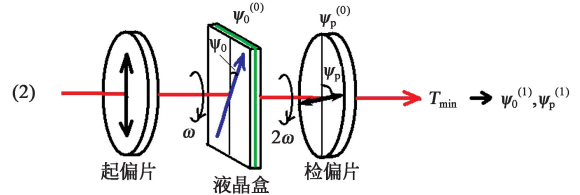
此处:

$$u = \pi \Delta n d / \lambda \phi_t, \quad \theta = \phi_t \sqrt{1+u^2}, \quad (16)$$

由(15)和(16)两式,可以得到 Ψ_0 和 Ψ_p 需要满足的一系列关系,以使得 T 取最小值^[15],从而可以由此设计出下列的四个实验步骤:



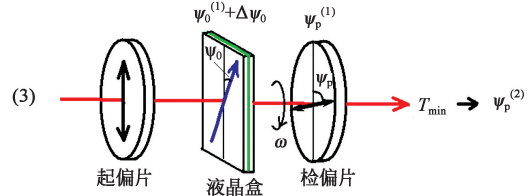
将 Ψ_p 设置到某一个值,即 $\Psi_p^{(0)}$,并把 TN 液晶盒置于某个任意位置(即 Ψ_0 的初始位置未知),然后转动 TN 液晶盒,即开始扫描 Ψ_0 ,寻找光透射强度的最小值。将这个对应于最小透射强度的 TN 盒的位置标定为 $\Psi_0^{(0)}$ 。



将 TN 液晶盒和检偏器以角速度为 1 : 2 的比率同步从 $(\Psi_0^{(0)}, \Psi_p^{(0)})$ 旋转,直到找到透射强度为最小值的位置 $(\Psi_0^{(1)}, \Psi_p^{(1)})$ 。此时, $\Psi_p^{(1)}$ 和 $\Psi_0^{(1)}$ 满足下列的方程式,

$$\tan(\phi_t - \Psi_p^{(1)}) = -\sqrt{1+u^2} \cot\theta, \quad (17)$$

$$\Psi_0^{(1)} = \frac{\Psi_p^{(1)} - \phi_t}{2} + \frac{\pi}{4}, \quad (18)$$



将 TN 液晶盒设置在 $\Psi_0^{(2)} = \Psi_0^{(1)} + \Delta\Psi_0$, 此处 $\Delta\Psi_0$ 是一个适当的角度。然后,只旋转检偏器,直到找到透射强度为最小时的角度值 $\Psi_p^{(2)}$ 此时应有:

$$\Psi_p^{(2)} = \frac{\alpha(\phi_t/u, \Psi_p^{(1)}, \Delta\Psi_0) + \pi}{2}, \quad (19)$$

此处: α 是 $\phi_t, u, \Psi_p^{(1)}, \Delta\Psi_0$ 的函数。(4)由方程(17)和(19)同时对 ϕ_t 和 u 求解。从方程(16)可以得到 $\Delta n d$, 在知道液晶的双折射 Δn 的前提下,填充液晶后的液晶盒的厚度 d 及液晶在盒中的实际扭曲角 ϕ_t 可以得到。应该指出的是,在上述的实验步骤中,为了确定 ϕ_t 和 $\Delta n d$,只需要 Ψ_0

的相对值,而不是它的绝对值。实际上对于不是很强锚泊的液晶盒来说, Ψ_0 的绝对值是无法事先知道的,这应该是上述实验方法的一个优越之处。

下面,我们用一个数值模拟的例子,来观察上述实验方法,是如何测定一个 TN 液晶盒中指向矢的实际扭曲状态和盒厚的。假设被测试的 TN 液晶盒前后表面的摩擦方向是正交的,即 $\phi_i^{(0)} = 90^\circ$ 。而盒中指向矢的实际扭曲角是 $\phi_i = -85^\circ$ (扭曲角的负值表示这扭曲是左旋的,即从盒的前表面向左扭曲转向盒的后表面)。液晶的双折射是 $n_o = 1.530, n_e = 1.730 (\Delta n = 0.20)$, 盒的厚度 $d = 1.2 \mu\text{m}$, 入射光的波长是 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 。那么,按照上面所述的 4 个实验步骤和相关的计算公式,(对于第一个步骤,可设定 $\Psi_p^{(0)} = 0^\circ$,即一开始检偏器与起偏器偏振方向相互平行。当然,这个预设值的具体大小,对于最终结果并没有影响),我们应该得到相应于透射强度 T 取最小值时检偏器的两个重要转角是: $\Psi_p^{(1)} = 118.85^\circ$ 和 $\Psi_p^{(2)} = 133.03^\circ$ 。也就是说,对于上述的液晶盒,如果我们在实验中,按步骤(1)到(4)测得检偏器的两个转角就是上述两个值的话,我们就应该得到此 TN 液晶盒中的实际扭曲角是 -85° 和光学位相延迟是 0.24 mm 的测试结果(在知道了液晶的双折射值是 0.2 之后,盒的厚度可以得到是 $1.2 \mu\text{m}$)。如果再考虑到液晶的扭曲弹性常数 $K_2 = 4.09 \times 10^{-12} \text{ N(5CB)}$,则根据(14)式这液晶盒表面的扭曲锚泊强度 $A_\phi = 1.16 \times 10^{-4} \text{ J/M}^2$ 。

由于在基础研究及应用开发等领域中,对液晶盒中指向矢扭曲分布状态的精确测量的需要,基于 2×2 琼斯矩阵的,适用于各种扭曲角分布状态的测量方法手段也在不断地被提出和验证^[18-20]。

2.2.3 法布里-玻罗(Fabry-Perot)干涉和液晶盒腔厚的测量

液晶盒的空腔厚度对于液晶器件的基础及应用开发研究也是一个非常重要的参数。对于这样一个相对较薄厚度(几个到几十个微米)的精确测量,已经开发了很多方法和手段。按液晶盒的结构特点,其中大多是基于均匀薄膜的光学干涉测量原理:法布里-玻罗(Fabry-Perot)干涉原理的。因为常规的空液晶盒基本上就是一个由两块平行的玻璃板和夹在其中的薄空气隙所组成的光学系

统。玻璃基板的厚度是在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 左右的,而空气隙的厚度却只有几个到几十个微米。一般说来对于构成液晶盒的玻璃基板,其平行度并没有,也不需要达到很高的光学级别。所以,在玻璃基板的上下两个界面之间的光学干涉被平均掉了,可以忽略。这样液晶盒中空气薄膜中的多光束干涉可以由图 15 所示的光路来表述。其中, n 是空气隙的折射率,它大约是 1.00 ; d 是空气隙的厚度,也就是液晶盒的腔厚; λ_0 是探测光的真空波长; θ 则是光线在腔中的折射角。按照平行平板的多光束干涉理论^[21],在平板薄膜中的每一个波和它前一个波的位相之差为:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n d \cos \theta. \quad (20)$$

因此,多光束干涉后的反射光强度 $I^{(r)}$ 和透射光强度 $I^{(t)}$ 应分别为,

$$I^{(r)} = \frac{4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}, \quad (21)$$

$$I^{(t)} = \frac{J^2}{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}, \quad (22)$$

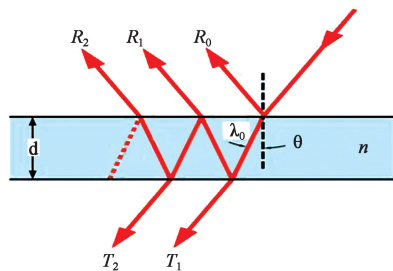


图 15 平行薄膜的多光束干涉

Fig. 15 Multi-interference of a thin film with parallel boundaries

其中: R 和 J 分别为平板表面的反射率和透射率,而且应有 $R+J=1$ 。显然,在 $\delta = 2m\pi$ ($m=0,1,2,\dots$) 时,反射光强度有为零的极小值,而透射光强度则有为 1 的极大值。这由反射光强或透射光强相邻两个极小值或极大值的位置,可以得到空气腔的厚度 d 。

如果,固定入射光的波长,而采用入射角扫描,则有:

$$d = \frac{\lambda_0}{2n(\cos \theta_m - \cos \theta_{m+1})}. \quad (23)$$

而如果固定入射角为垂直入射,并扫描入射

光的波长,则有:

$$d=\frac{1}{2n(\frac{1}{\lambda_{01}}-\frac{1}{\lambda_{02}})} \quad (24)$$

所以,在具体实验上可以采用两种手段来激发和探测液晶空盒的法布里-玻罗模-角度扫描及频率扫描。角度扫描可使用单一频率的(激)光源,但需要旋转液晶盒,并同步记录反射(透射)光随入射角而变化的强度。而在频率扫描中,光束垂直入射,液晶盒可保持不动,但需要有强度较均匀的宽谱光源和相应的光谱灵敏度较一致的宽谱光电记录器,并还需注意相关材料有无明显色散的问题。一般说来,为了尽量减少实际实验过程所可能产生的误差,频率扫描法较为常用。

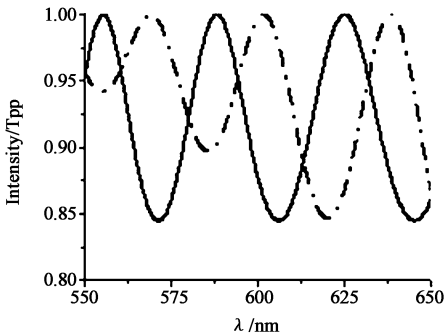


图 16 频率扫描下液晶空腔的法布里-玻罗干涉型的透射强度图谱

Fig. 16 Transmission spectrum of an empty Fabry-Perot-type liquid crystal cell under frequency scanning

对于一个空盒腔隙是 $5.0\ \mu\text{m}$ 的液晶盒,按照(22)式,并设玻璃基板的折射率为 1.517,图 16 以黑实线给出了频率扫描下 P-偏振光透射强度(T_{pp})的计算图谱(对于玻璃基板在 550~650 nm 波长范围内的色散忽略不计)。当然,这就应该跟实际实验中所测得的数据是一致的。将相邻的透射强度的极大值所对应的光波长,代入式(24),就会在得到这个液晶盒的腔隙就是 $5.0\ \mu\text{m}$ 。

当液晶盒中已经填充了液晶材料的情况下,只要提高温度使液晶处于其各向同性相,原则上,前面提及的测试方法仍然是适用的,只要将上面个公式中的 n 以此时液晶的各向同性的折射率代入即可。但是,如果盒中的液晶指向矢已处于某种锚泊及分布状态,并需要保持的话,则需要由可以综合考虑液晶指向矢分布状态及盒腔间隙的实

验手段来统一处理。基于 2×2 的琼斯矩阵,已经发表了许多综合考虑和同步测量液晶盒各种光学结构参数(包括液晶盒厚度)的实验方法^[22-26]。

3 琼斯(Jones)矩阵和液晶盒的实际光学结构

但是,上一节提出的各个实验方法步骤和实验结果的处理,都是建立在单一晶体的晶体光学的基础上的。即把填充了液晶的整个液晶盒,看作是一块单一的各向异性晶体,并忽略了系统中各介质层之间所有可能的多次折-反射所造成的干涉效应及其对于整个系统光学延迟的影响,而应用 2×2 的琼斯矩阵^[10-11]作单次透射计算(除了液晶盒空腔厚度的测量)去拟合或分析试验结果的。然而,实际的液晶盒应该是一个多层介质膜的光学系统。一般说来即使是最简单液晶盒的结构,也是由空气-玻璃基板-锚泊材料层-液晶结构层-锚泊材料层-玻璃基板-空气诸层所组成的。对于这样一个由多层介质薄膜所组成的光学系统,由入射的一定偏振方向的入射光,到通过液晶盒最后产生的一定偏振方向的反射-透射光,一般说来,是应该由考虑了多层介质膜之间的多次干涉效应的 4×4 的 Berreman 矩阵^[27-28]来处理的。只有这样的模拟计算才会得到与具体实验数据相匹配的结果。

首先,分析一下在 2.2.2 节中所处理的液晶盒中的扭曲角分布的测量问题。如果,我们取空气的折射率 $n_{\text{a}}=1.000$;玻璃基板的折射率 $n_{\text{g}}=1.517\ 0$,厚度 $d_{\text{g}}=1.00\ \text{mm}$;锚泊材料层的介电常数 $\epsilon_{\text{p}}=2.560\ 0+i0.020\ 0$,厚度 $d_{\text{p}}=23.0\ \text{nm}$;液晶层的双折射率是 $n_{\text{o}}=1.530$, $n_{\text{e}}=1.730$ ($\Delta n=0.20$),厚度是 $d=1.20\ \mu\text{m}$,以及光辐射的波长是 $\lambda=632.8\ \text{nm}$,则按该节所述的四个实验步骤,由处理多层介质膜实际光学响应的 4×4 Berreman 矩阵,两个相应的检偏器的旋转角度应该分别是: $\Psi_{\text{p}}^{(1)}=119.70^\circ$ 及 $\Psi_{\text{p}}^{(2)}=132.21^\circ$ 。显然,这两个按上述四个实验步骤,并由 4×4 的 Berreman 矩阵的计算所得到的角度,是与该节中按同样的实验步骤,而由 2×2 的琼斯矩阵计算所得来的角度,有着相当的不同。因为 4×4 矩阵是模拟了多层介质膜的真实的光学响应,所以由它所得到的角度(119.70° 和 132.21°),就应该是对于上述液晶

盒在实际实验中所‘测得’的角度。这样,如果把上述两个角度代入到有关的公式中去,则会得到液晶分子指向矢在盒中的扭曲角是 $\phi_t = -89.62^\circ$ 和盒厚是 $d = 1.23 \mu\text{m}$ 的‘结果’,尽管在实际的液晶盒中真实的扭曲角是 -85.0° ,而盒厚只是 $1.20 \mu\text{m}$ 。如果以这一 -89.62° 的扭曲角值和盒厚 $1.23 \mu\text{m}$ 及液晶的扭曲弹性常数 $K_2 = 4.09 \times 10^{-12} \text{N(5CB)}$ 代入(14)式,则这‘测得’的液晶盒表面的扭曲锚泊强度 $A_\phi = 1.57 \times 10^{-3} \text{J/M}^2$ 。显然,与真正的扭曲锚泊强度偏差了一个多数量级(13.53倍)。这当然是不可容忍的测量误差。

在实际使用的液晶盒样品中,往往首先在玻璃基板上镀有透明电极材料(如ITO等)。尤其是在精确测量扭曲锚泊强度时,需要施加强电场使盒中大部分液晶分子直立起来,以使盒表面的液晶分子被释放回到原始的摩擦锚泊方向(easy axis),以更准确地测定 $\phi_t^{(0)}$ 。所以在常规的被测试液晶盒结构中,在玻璃基板和锚泊材料层之间往往还会有ITO透明导电薄膜层夹在中间,这将使得样品结构的层系变得更为复杂。但是由于常规商用液晶盒的玻璃基板,无论在平行度还是平整度方面,往往达不到,也并不需要达到很高的光学级别,所以1mm厚的玻璃基板的上下两个表面之间的相互干涉作用,往往会被平均掉,而可以忽略不计。这样液晶盒样品的光学结构就可以等效于玻璃介质-ITO层-锚泊材料层-液晶层-锚泊材料层-ITO层-玻璃介质。如果我们以厚度为75.0nm而介电常数为 $3.560 + i0.300$ 的ITO透明电极层加入到上述的液晶盒层系结构中,保持其他材料及其有关参数不变,则由 4×4 的 Berreman 矩阵所得到的两个‘测量’的角度是: $\Psi_p^{(1)} = 119.72^\circ$ 和 $\Psi_p^{(2)} = 132.36^\circ$ 。如果同样把上述两个角度代入到有关的公式中去,则得到 $\phi_t = -89.28^\circ$ 和 $d = 1.23 \mu\text{m}$,并由式(14)而最后得到 $A_\phi = 8.25 \times 10^{-4} \text{J/M}^2$ 。这仍然是一个超过700%的相当大的不可容忍的误差。实际上,取决于各层介质膜的光学参数(包括厚度)的搭配,由‘实测’三个有关的角度值(由 4×4 的 Berreman 矩阵计算所得),然后由 2×2 的琼斯矩阵计算得到各种可能的指向矢在整个盒中的扭曲值,甚至可以达到 90° (相当于非常强的锚泊作用)或更大的值(如果不人为添加扭曲剂,如在超扭曲液晶盒-STN中那样,是不可

能的),这当然更是远远的偏离了该液晶盒中的实际锚泊状态。

其实,从物理光学观点上来看,用 2×2 的琼斯矩阵来计算,沿某个方向偏振的垂直入射光,一次直通各向异性晶体,所造成的两个本征模对于某个出射偏振方向上的光学延迟,就是忽略了系统中各界面单独的反射及它们之间的由多次折-反射所造成的干涉效应。从原则上讲,这些干涉效应对于这种光学延迟的影响,造成了对于前述的各透射强度极小点的测量偏离。问题是这种效应对于正确值的偏离影响有多大。

一般认为,对于各向同性介质薄膜的界面之间的干涉效应,只是同比列的影响着透射强度,但不会对上述有关角度的位置有任何影响。但是,对于在各向异性和各向同性介质界面之间的折-反射和依此引起的干涉效应,却会由于对不同本征模的不同作用,而对这些有关角度的位置产生些许影响,但一般不会太大。下面让我们以一个简单的实例,通过严格的解析分析来检查一下情况究竟如何^[29]。

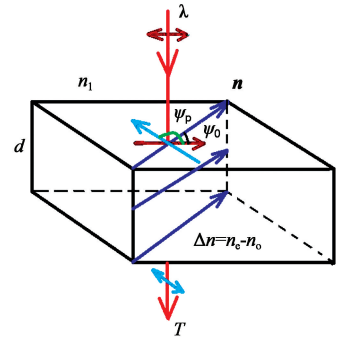


图17 一块平行排列单晶的透射率计算模型

Fig. 17 Model for calculating transmission of a parallel aligned single crystal

如图17所示,对于一层其指向矢均匀地水平排列的,且厚度为 d ,双折射为 Δn 的液晶薄膜,亦即其 $\phi_t = 0$,则按(15)式,应该在 $\Psi_0 = 0.5\Psi_p + 45^\circ$ 时,有一个透射强度的最小值 $T_{\min} = \cos^2(\pi\Delta nd/\lambda)\cos^2\Psi_p$, λ 是入射光的波长。当然,这是按照 2×2 的琼斯矩阵的计算结果。如果这液晶层是置于折射率为 n_1 的环境中,则按 4×4 的 Berreman 矩阵,其透射率 t 则应由式(25)所示:

$$t = t_s \cos\Psi_0 \cos(\Psi_0 - \Psi_p) + t_0 \sin\Psi_0 \sin(\Psi_0 - \Psi_p), \quad (25)$$

其中两个本征模的透过率分别是:

$$t_e = \frac{4n_1 n_e e^{i\beta_e}}{(n_e + n_1)^2 - (n_e - n_1)^2 e^{2i\beta_e}}, \quad (26)$$

$$t_o = \frac{4n_1 n_o e^{i\beta_o}}{(n_o + n_1)^2 - (n_o - n_1)^2 e^{2i\beta_o}}, \quad (27)$$

此处 $\beta_e = 2\pi n_e d / \lambda$ 和 $\beta_o = 2\pi n_o d / \lambda$ 。则总的透射强度 $T = t \cdot t^*$ 可表示为:

$$T = (A^2 + B^2) \cos^2 \Psi_0 \cos^2 (\Psi_0 - \Psi_p) + (C^2 + D^2) \sin^2 \Psi_0 \sin^2 (\Psi_0 - \Psi_p) + 0.5(AC + BD) \sin 2\Psi_0 \sin^2 (\Psi_0 - \Psi_p), \quad (28)$$

$$A = \frac{16n_1^2 n_e^2 \cos \beta_e}{16n_e^2 n_1^2 + 2(n_e^2 - n_1^2)^2 (1 - \cos 2\beta_e)}, \quad (29)$$

$$B = \frac{8n_1 n_e (n_e^2 + n_1^2) \sin \beta_e}{16n_e^2 n_1^2 + 2(n_e^2 - n_1^2)^2 (1 - \cos 2\beta_e)}, \quad (30)$$

$$C = \frac{16n_1^2 n_o^2 \cos \beta_o}{16n_o^2 n_1^2 + 2(n_o^2 - n_1^2)^2 (1 - \cos 2\beta_o)}, \quad (31)$$

$$D = \frac{8n_1 n_o (n_o^2 + n_1^2) \sin \beta_o}{16n_o^2 n_1^2 + 2(n_o^2 - n_1^2)^2 (1 - \cos 2\beta_o)}, \quad (32)$$

如果按 $\frac{\partial T}{\partial \Psi_0} = 0$ 和 $\frac{\partial^2 T}{\partial \Psi_0^2} > 0$ 来求 T 取最小值时的 Ψ_0 , 则有:

$$\Psi_0 = 0.5 \left\{ \Psi_p + \arccos \left[\frac{(1-E) \cos \Psi_p}{1+E} \right] \right\}, \quad (33)$$

其中:

$$E = \frac{A^2 + B^2 - (AC - BD)}{C^2 + D^2 - (AC + BD)}. \quad (34)$$

显然, 对应于 T 取最小值的 Ψ_0 并不总是 $0.5\Psi_p + 45^\circ$, 而是取决于 n_1, n_o, n_e, d 和 λ 。如果我们取 $n_1 = 1.00$ (空气), $n_o = 1.53$, $n_e = 1.73$, $d = 1.20 \mu\text{m}$ 和 $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$, 并让起偏器和检偏器的偏振方向平行, 亦即 $\Psi_p = 0$, 则由式 (33), 可有 $\Psi_0 = 43.23^\circ$ 。因为这是用 4×4 的 Berreman 矩阵的结果, 所以应该是实际‘测量’的结果。但是, 如果将此结果代入式 (15), 则会得到 $\phi_t = -3.54^\circ$ 结果, 尽管实际上 $\phi_t = 0^\circ$ 。如果, $n_o = 1.63$ 而不是 1.53 , 并保持其他参数不变, 则由式 (33) 所得到的实际‘测量’结果是 $\Psi_0 = 39.76^\circ$, 这样再由式 (15) 所得到的结果竟然是 $\phi_t = -10.48^\circ$, 远远地偏离于它的实际值 (0°)。显然, 即使对于这样一个简单的情况, 晶体的双折射值对于最小透射强

度所对应的 Ψ_0 值, 有着很大的影响。而不是像由 2×2 的琼斯矩阵所指出的那样, 没有任何影响 (仅仅影响了这最小透射强度的具体值)。

实际上, 作为一个包含有各向异性晶体层 (液晶) 的多层介质模系统, 它对入射偏振光的光学响应是整体起作用的。每一层介质模的光学参数 (折射率及厚度等等), 都会参与到系统整体的光学响应中去, 从而也影响着不同的本征模的光学行为。这远非简单的 2×2 琼斯矩阵的单通计算所能够正确描述的。所以, 建立在 2×2 琼斯矩阵基础上的测试方法和步骤, 往往会对液晶指向矢在盒中扭曲角的分布状态, 引入很多的不确定性, 甚至相当大的误差^[29]。当然, 这并不表明, 不能够由简单的方法判断指向矢均匀平行锚泊的液晶层的光轴取向。实际上将此液晶层夹在两个正交取向的偏振片之间, 由旋转此液晶层和寻找暗态的位置, 就可以很容易判定此液晶层的光轴取向, 正如在偏振光显微镜的常规操作中那样。上述结果只是清晰地指出了, 简单的 2×2 琼斯矩阵在分析和处理, 即使由相当简单的设置所获得的试验测试数据时, 也有可能出现偏差, 甚至是明显的误差。

另外, 由于特定的指向矢在盒中的分布状态, 及起偏器和检偏器偏振方向的设置, 使得由旋转晶体法来测量液晶指向矢在盒中的预倾角的实验方法, 则不受液晶盒中诸表面层的影响。这是由于在整个旋转液晶盒的实验过程中, 液晶指向矢总是以一个固定的倾斜角位于光线的入射面内, 使其 P-偏振和 S-偏振的两个本征模总是强度相等, 且彼此独立而互不干扰, 只是在出射处, 以彼此在检偏器偏振方向上的分量而相关叠加。所以, 最终输出谱图的式样也只是受中间的液晶层的双折射, 厚度及预倾角等对于两个独立本征模的不同的光学延迟的影响, 而与所有各向同性的诸表面层的折射率和厚度均无关 (它们对于两个强度相等的独立本征模, 既不影响其相等的强度, 也不会产生任何附加的光学延迟)。当然, 这是由这整个实验结构的特别安排而产生的特定情况, 是这旋转晶体法的优势所在。在这种特别情况下, 2×2 的琼斯矩阵和 4×4 的 Berreman 矩阵对于寻找透射谱图的中心对称点, 从而得到预倾角的测试要求都是适用的。而且不必考虑任何各向同性表面层的影响。

但是,在实际应用的液晶盒样品中,指向矢倾角往往在盒中是存在着各种不同的空间分布的。此时,液晶盒表面的液晶指向矢预倾角,跟盒中间部分的指向矢体分布和它们随外界影响的变化,是既有联系,但又并不完全一致的。在具体的一些有关液晶物理的研究工作中,往往需要单独探测表面指向矢的状态,及其随外界激励和盒中指向矢体部分变化的影响。显然上述的旋转晶体法,是无法应对的。因此,对于能够正确而又全面地表征实用液晶盒(盒厚一般在 $10\ \mu\text{m}$ 左右,甚至更薄的量级上)中全部液晶分子指向矢的分布状态,及其随外界激励响应的要求,更加正确而又精确的另外的技术手段是需要的。

最后,对于由法布里-珀罗多光束干涉原理去测量液晶盒空腔厚度的实验方法,液晶盒中诸表面层的影响确是必须加以考虑的,尽管此时组成液晶盒的诸层介质均是各向同性的。就以节 2.2.3 中所示的例子,如果实际的液晶盒两块玻璃基板均依次镀有 ITO 透明导电层及聚亚酰胺(PA)锚泊介质层,且各自的光学参数分别是:ITO-光学介电常数为 3.560,厚度是 75 nm;PI-光学介电常数为 2.25,厚度是 75 nm,其频率扫描的透射法布里-珀罗干涉谱图,则如图 16 中的点划线所示。显然,这与实线所示的,无任何表面层的液晶盒空腔的谱图,有着很大的不同。而且,显然不能够用式(22)和(24)来正确地加以描述,因为其谱图的幅度是随着光频率而变化的,而按式(24),由其相邻极值点的频率差计算所得到的盒厚也是随光频率而变化的。如果取这 3 个计算所得的盒厚的平均值的话,所得盒厚则为 $5.24\ \mu\text{m}$,这几乎是 5% 的测量误差,在用干涉法对液晶盒厚度的测量中是相当大的。这个问题首先由 K. H. Yang^[30] 在模拟计算中指出,按该文所采用的诸表面层的光学参数:ITO-光学介电常数 5.29,厚度 40 nm;PI-光学介电常数 2.250,厚度 100 nm,则平均盒厚为 $5.66\ \mu\text{m}$,这显然是更大的不可容忍的误差。这清楚地说明,尽管组成液晶盒的所有介质层均是各向同性的,但即使在盒的空腔厚度测量这样一个貌似简单的测试中,诸表面层的存在确实有着不可忽略的影响,而并非能够由单一空腔的法布里-珀罗干涉来正确的表述的。多层介质薄膜系统的多光束干涉考虑是必需的。

由于对液晶盒中指向矢分布状态的精确测量

的需要,许多新的方法手段不断地继续被开发和研究^[18-20,22-26]。但是综上所述,由于它们大多同样忽略了液晶盒是一个复杂的多层介质膜光学系统的事实,只是基于 2×2 琼斯矩阵,去计算往往并不与实际实验测量结果准确吻合的样品的单通透射强度,其准确性和可靠性还是应该有疑问,而需要进一步的检验。所以,对于液晶盒中液晶指向矢空间分布的精确测量,更为精准的光学测试方法和步骤是需要的,如将在下一节中所要介绍的光导波及光表面波技术等。

4 液晶物理研究中的光导波和光学表面波

取决于液晶分子的具体结构及样品盒表面的锚泊和外加电场的驱动等共同作用,在实际的液晶物理研究中,一般说来液晶指向矢沿盒面纵向是有一个并非均匀的静态或动态空间分布的。同时如上所述,液晶盒也是一个由多层各向同性-各向异性介质薄膜所组成的复杂的光学体系。所以,从液晶物理规律的准确及精细的研究需要来说,开发一个能够顾及到各层介质薄膜之间的相互干涉作用,并正确地描述液晶指向矢空间分布及其随外场驱动而动态变化的光学方法,也就是一个能够在液晶盒纵向上逐步剖析指向矢空间分布变化的光学方法,就是非常迫切及必要的了。

在 20 世纪 70 年代初期,为了解决光电磁波在多层介质薄膜中的定向传播的问题,光导波技术的理论及实验研究作为当时的光学前沿新领域而蓬勃开展起来。如果在多层介质薄膜系统中具有特定的光学参数构成,光电磁波会把主要能量集中于某一薄膜而传播,形成所谓的光导波。一般说来,光导波的传播动量具有分离的特征,即可具有若干个不同级次的光导波。而且,取决于导波光线的偏振状态,多层薄膜的光学参数构成,尤其是导波层的折射率分布状态及厚度,各不同级次的光导波的能量分布可重点响应于导波层的不同区域。

无独有偶,同样是在 20 世纪 70 年代初期,随着在积累了相当的理论及实验研究的基础上,液晶学科开始起步于光平面显示技术和器件等方面的开发应用研究。作为在可见光波段工作的液晶光平面显示器件基本元件的液晶盒,其容纳液晶

层的厚度是在几个微米范畴的,这正好也就是在可见光波谱内光导波工作的薄膜厚度范围。换句话说,从光学观点来看,液晶盒实际上也是一个具有其自身特点的光导波薄膜器件。而且,由于液晶在光学上是各向异性的单(双)轴晶体及其指向矢极易在外电(磁)场的驱动下重新排列和取向,因此液晶盒可以被看作是一个能够由电(磁)控改变其有效折射率空间分布(液晶指向矢空间分布)的各向异性介质光波导。所以从原则上来说,激发在液晶盒中传播的各种光导波,并探测其特征响应,应该会得到液晶薄膜中有关光学参数的分布特征,从而反推出牵涉到众多液晶物理课题的液晶指向矢在样品盒中的静态分布及动态响应。所以自上世纪八十年代末起,把光导波技术引入到液晶物理的光学研究中来,已成为导波光学和液晶物理这两个领域的交叉研究热点^[31-33]。

光学表面波(Optical surface wave)是一种特别的,只在两个介质的界面上传播的光电磁波。由于这种表面波的大部分光能量都集中在该界面上,所以该界面光学参量的任何些微变化,都会对这光学表面波的激励及传播情况产生明显的影响。反过来,由激励和监测这光学表面波的生成及传播,也会敏感地得到该界面的光学参量的静态及动态变化情况,从而使这光学表面波成为一种非常有用的表面状态探测手段。

对于液晶盒这样一种由多层各向同性-各向异性介质薄膜所组成的光学系统。诸表面层的光学状态及其与液晶分子指向矢的相互作用,影响着液晶指向矢在整个液晶盒中的分布排列及动态响应,从而决定着这液晶盒作为光学器件的应用效果。所以,对于液晶盒的表面区域的光学响应的精细探测,是液晶物理的基础研究及液晶器件的应用开发的重要领域。所以,自光学表面波的实验研究于 20 世纪 60 年代末期突破以来,这种近代光学技术也开始被引入到液晶物理的光学研究中来^[34-35]。

4.1 介质薄膜中的光导波^[36]和液晶光波导

4.1.1 射线光学模型

对于两个分离的界面,如果 $\beta > \max[\beta_c = \arcsin(n_c/n_g), \beta_s = \arcsin(n_s/n_g)]$ 和 $n_g > n_c, n_g > n_s$,如图 18 所示,则在两个界面处可以发生全反射。显然,在介质 n_g 中光电磁场是平面波的叠加,而在介质 n_c 和 n_s 中,光电磁场则都是离开各

自的界面指数衰减的迅衰场。

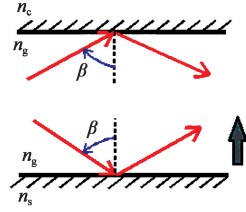


图 18 两个反射界面上的全反射波

Fig. 18 Total reflection waves on two reflection boundaries

但是,如果将这两个界面互相靠近,直到其间距离达到光波长的数量级(微米量级)。则这两个界面所产生的全反射平面波相互叠加及干涉,最后按相长干涉的要求生成相应级次的沿 Z 轴方向传播的光导波,如图 19 所示。

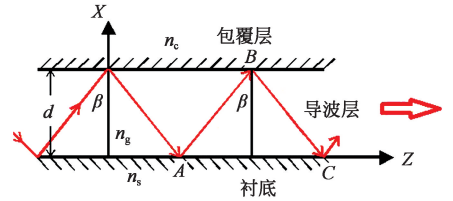


图 19 介质薄膜中传播的光导波

Fig. 19 Optical guided waves propagating in a dielectric thin film

我们首先可以应用射线光学模型和相长干涉的原理来得到在导波层薄膜中传播的各级次光导波的模式本征方程。若令真空中的光波矢为 $k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ 其中 ω 为光的角频率, c 为真空中的光速, λ 为真空中的光波长。显然,在导波层中传播的平面波的波矢应为,

$$|\mathbf{k}| = k_0 n_g, \quad (35)$$

$$k_x = k_0 n_g \cos \beta, \quad (36)$$

$$k_z = k_0 n_g \sin \beta, \quad (37)$$

因此,在导波层中的光电磁场的振荡是应该按以下方式表述的:

$$\exp[i(\pm k_x x + k_z z)], \quad (38)$$

其中: k_x 前面的正负号则分别对应于向上和向下斜传的电磁波。从图 19 中可以看出,虽然在导波层中锯齿状的光线沿着 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的路径传播,但是对于固定的 Z 位置处的波导截面来说,光波是沿着 X 方向上下运动的。显然,相长干涉的条件是:从薄膜的下界面出发的上行电磁

波的相移 $k_x d$ 加上在上界面的全反射相移 $-2\phi_{gc}$ 和从上界面下行的相移 $k_x d$ 加上在下界面全反射相移 $-2\phi_{gc}$ 的最后叠加结果,应该是 2π 的整数倍,亦即;

$$k_x d = m\pi + \phi_{gc} + \phi_{gs}, \tag{39}$$

式(39)称之为平面光波导的模式本征方程或色散方程。由于 m 是正整数,所以对于一定的波导结构只有一定的动量分离的光导波模式存在,它们是以不同的分离的在导波层内的反射角 β_m 来表征的。

按照光电磁场能量在导波结构中的分布情况的不同,应该存在 3 种不同类型的模式,如图 20 所示。

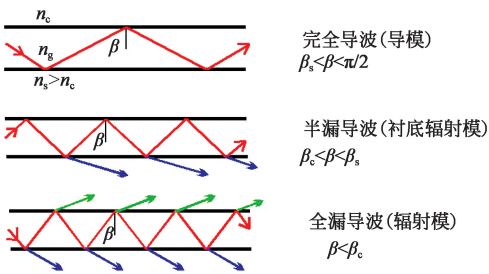


图 20 波导结构中的三种不同类型的模式
Fig. 20 Three different type modes in an optical waveguide

4.4.2 电磁模场理论

以上所述的射线模型处理,虽然可以推出在高折射率介质薄膜中所传输的光导波的模式本征方程,并得到传输动量分离的各级次光导波的表述,但是除了需要借用波动光学中的反射相移及干涉等概念外,却无法得到各级次导波光在多层介质结构波导中的光电场分布,而这对于光导波技术用于液晶物理的光学研究中又是至关重要的基础所在。所以,我们需要用波动光学的严格的电磁模场处理来解决这个问题。

从波导的结构可以看到,横向(X 方向)电磁场以相速度 ω/k_x 沿波导的纵向(Z 方向)传播,这就是通常所说的导波光。将其光电磁场的表达式代入麦克斯韦方程组^[34],并利用折射率分布与 Y 无关的条件,可以得到两组独立的方程。一组用于描述电场垂直于波传播方向的模式,称之为 TE 模。其 E_y 所遵从的方程为:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - k_z^2) E_y, \tag{40}$$

另一组为描述磁场垂直于波传播方向的模式,称之为 TM 模。其 H_y 所遵从的方程为,

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - k_z^2) H_y, \tag{41}$$

其中: $j = s, g, c$. 式(40)和(41)分别被称为 TE 波和 TM 波的标量亥姆霍兹方程,或简称之为 TE 和 TM 波的波动方程。满足这两个偏微分方程及边界条件的线性独立解,称之为平板波导的本征模,本征模对应的本征值是该模式沿 Z 方向的传播常数 k_z 。

图 21 给出了由此电磁模场理论计算所得到的头 3 个 TE 模的光电场分布情况简图。

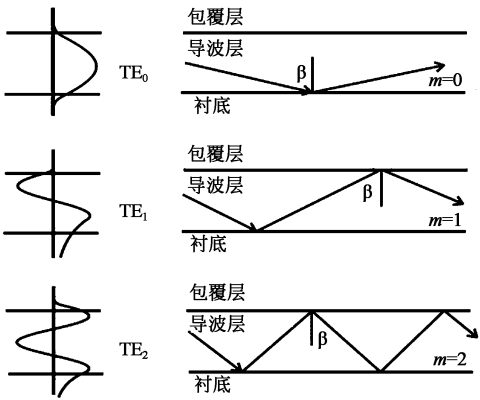


图 21 三个 TE 模的光电场分布和它们对应的射线光学模型
Fig. 21 Electric-field distributions of the radiation and its corresponding ray-light models for three TE modes

从图 21 可以看出,对于不同级次的模式其光电场在导波层中分布的强点的位置是相当不同的。换句话说,如果在导波层中的这些相应位置的光学参数出现些微变化的话,则对相应级次的导模会产生较大的影响,亦即,该级次的导模会对这些相应区域的光学参数的变化较为敏感。这样,由探测不同级次的光导模的情况就可以知道在导波层中不同位置处的光学参数状况,从而由激发和探测完整的导模动量谱就可以得到整个导波层介质的光学参数状况。如果这个波导结构就是一个待研究测试的液晶盒的话,那么从原则上讲,就应该得到液晶在其中的指向矢空间分布及动态变化等信息。这就是用光导波技术来进行液晶物理的光学研究的原理基础所在,它类似于对人体作层层扫描的 CT 技术。

当然,从这两个模式本征方程的导出过程可以知道,它只是适用于无源,无损耗.各向同性和非磁性的介质平板波导的.所以,尽管从原则上讲,上述的光导波技术用于液晶物理的光学研究的原理基础是可行的,但是,对于由液晶指向矢在样品盒中的空间分布所表征的各向异性介质光波导而言,进一步地理论分析及数值模拟计算方法的开拓是需要的.

4.4.3 液晶盒中光导波的偏振转换效应

在液晶样品盒中的液晶指向矢,在表面锚泊力矩,液晶分子之间的形变弹性力矩及外加电场所引起的电动作用力矩等共同影响下,其空间取向既可能在激发光的入射面内转动,也可以扭曲偏离这入射面.一般说来,热致液晶,尤其是向列相液晶,在光学上是等价于一个光学单轴晶体的,它们的指向矢的方向就是这单轴晶体的光轴方向,而其光学响应可以用一个折射率椭球来表征^[37].这折射率椭球的主轴(单轴晶体的光轴) N 的空间方向由两个方位角确定,倾斜角 θ —光轴跟盒面法线(X 轴)的夹角和扭曲角 φ —光轴在 YOZ 平面上的投影与 Y 轴的夹角,如图 22 所示.

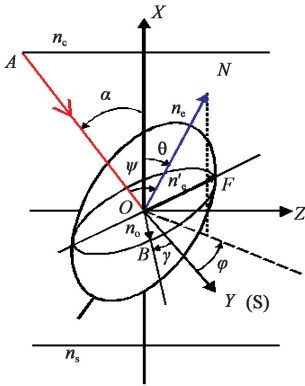


图 22 入射光的 P 和 S 偏振分量在一般取向的光学单轴晶体中的相互关系示意图

Fig. 22 Relationship between P-and S-polarization of incident light in a uniaxial crystal with general direction of optic axis

在各向同性介质 n_c 中传播的入射光的 S 偏振分量是沿着 Y 轴方向,而垂直于入射面 XOZ 的,而其 P 偏振分量是在入射面 XOZ 内,并与入射光线传播方向垂直.一般说来,在这单轴晶体中传播的光具有两个正交的模式,由于其具有不同的折射率,所以会在晶体中的入射面

XOZ 中出现两条不同的折射光线,此即所谓的双折射现象.根据晶体光学的原理^[37],在晶体中传播光线的两个本征模的偏振方向,是由其各自的在晶体中的传播光线的垂面与该晶体的折射率椭球所截椭圆的长短轴的方向所分别决定的.非寻常模的有效折射率是 n'_e ,其值处于该晶体的寻常折射率 n_o 和非寻常折射率 n_c 之间,但一般说来其偏振方向并不在入射面 XOZ 内.寻常模的折射率就是 n_o ,一般其偏振方向也并不垂直于入射面 XOZ ,如图 22 所示.所以一般说来,在晶体中传播光线的两个本征模的偏振方向是与入射光线的 P 和 S 偏振方向并不一致的.也就是说,如果有纯的 P 或 S 偏振的入射光,经过与一般取向的单轴晶体相互作用后,其反射(或透射)光还可能会有 S 及 P 的偏振分量,即由这单轴晶体引起了对入射光的 P-S 偏振转换.它灵敏地反映了晶轴在空间的取向状况.反过来,通过对这效应所激发的 P-S 转换导波谱的详细分析,亦可得到该晶体光轴(液晶指向矢)的空间取向分布,这正是光导波技术用于液晶指向矢逐层空间分布信息获取的优异之处.

如果有一条在晶体内沿 AO 在入射面 XOZ 中传播的光线,它与 X 轴夹角(折射角)为 α ,与光轴的夹角为 Ψ . AO 的垂面与折射率椭球截得一椭圆,其长短轴 OF 和 OB 的长度分别为 n'_e 和 n_o .如果这光线是非寻常模的,则对应于它的折射率是 n'_e ,其偏振方向沿着 OF .而如果这光线是寻常模的,则对应于它的折射率是 n_o ,其偏振方向沿着 OB .如果设 γ 为 OB 和 Y 轴(入射光的 S 偏振方向)之间的夹角,那么显然,只要 γ 不等于 0 或 $\pi/2$,则必有对于入射光的 P-S 偏振转换发生.如果对于图 22 进行仔细的几何分析,可以得到下列的定量结果:

$$\cos\Psi=\cos\theta\cos\alpha-\sin\theta\sin\alpha\sin\varphi, \tag{42}$$

$$n'_e=\frac{n_on_g}{\sqrt{n_o^2\sin^2\Psi+n_c^2\cos^2\Psi}}, \tag{43}$$

$$\cos\gamma=\frac{\sin\alpha\cos\theta+\sin\theta+\cos\alpha+\sin\varphi}{\sqrt{1-(\cos\theta\cos\alpha-\sin\theta\sin\alpha\sin\varphi)^2}}, \tag{44}$$

显然对于 $\gamma=0$ 或 $\pi/2$ 的要求,亦即没有 P—S 偏振转换,只有下面两种特殊情况:

(1) $\varphi=\pi/2$ (光轴在入射面上)和(2) $\varphi=0$,

$\theta=\pi/2$ (光轴沿着 y 轴垂直于入射面)。

4.4.4 光导波对于指向矢在液晶盒中空间分布的鉴定优势

下面通过一个对比实例来说明光导波技术对于表征液晶指向矢在盒中空间分布的优势所在。如图 23 所示的一个杂交锚泊(hybrid alignment)的液晶盒,在盒的下界面液晶指向矢是垂直于界面锚泊的,而在上界面则是平行于界面锚泊的。亦即,液晶的指向矢与 X 轴的夹角 θ 是在一个 $0^\circ\sim 90^\circ$ 的范围内在一个平面内从盒的下界面到上界面线性渐变的。如前所述,一般采用测量液晶盒偏振转换透射光的强度随锚泊平面在空间的旋转变化,来得到其光学位相延迟的信息,从而判断液晶指向矢的分布。在此方法中,取 Z 轴方向偏振的 P-偏振入射光,沿 X 轴方向从液晶盒的底面垂直入射,并探测沿 Y 轴方向偏振的 S-偏振出射光的强度及其随液晶锚泊平面相对于 Y 轴旋转角 ϕ 的变化,如图 23 和图 24 所示。

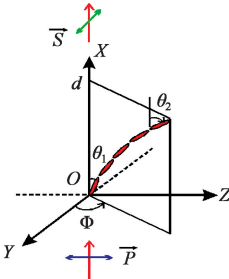


图 23 一个杂交锚泊的液晶盒的光学响应示意图
Fig. 23 The optical response of a hybrid alignment LC cell

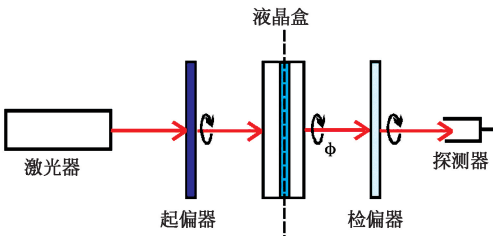


图 24 液晶盒的偏振转换透射光相位延迟测量装置简图
Fig. 24 Experimental set-up for measuring the optical phase delay of polarization conversion of transmission through a liquid crystal cell

按照琼斯(Jones)矩阵,这个结构的两个本征模的输出位相差 Δ 和 P-S 偏振转换的透过率 T_{PS}

在倾斜角由 θ_1 到 θ_2 线性变化时应该是,

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \left[\int_0^d \frac{dz}{\sqrt{1 - R \sin^2 \left(\theta_1 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{d} z \right)}} - d \right], \quad (45)$$

$$R = (n_e^2 - n_o^2) / n_e^2, \quad (46)$$

$$T_{ps} = 2 \sin^2 \phi \cos^2 \phi (1 + \cos \Delta), \quad (47)$$

所以,从原则上说,只要测得了 T_{PS} 和 ϕ 角的关系,就可以得到该液晶指向时分布所产生的光学位相延迟 Δ ,从而可以推出 θ_1 和 θ_2 来。但是,从式(45)可以清楚地看出,即使 n_o , n_e 和 d 被给定,仍然会有无限多套 (θ_1, θ_2) 给出相同的 Δ 和 T_{PS} 值。例如,如果 $n_e = 1.700$, $n_o = 1.500$, $d = 5.00 \mu\text{m}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 和 $\phi = 45.0^\circ$,我们可以发现一系列的 (θ_1, θ_2) 值: $(0.0^\circ, 90.0^\circ)$, $(5.0^\circ, 85.446^\circ)$, $(10.0^\circ, 80.880^\circ)$, $(20.0^\circ, 71.666^\circ)$, ... 将会给出相同的 $T_{PS} = 0.4903$,如图 25 所示。实际上,所有 4 个透过率 T_{PP} , T_{PS} , T_{SP} 和 T_{SS} 在上述一系列的 (θ_1, θ_2) 值下都是不可区分的。

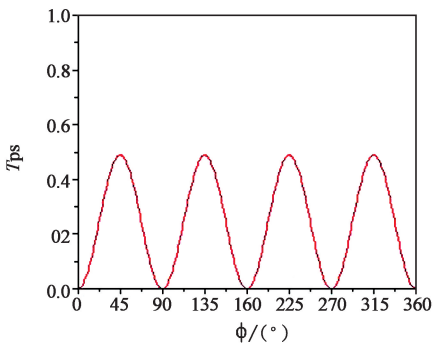


图 25 杂交锚泊液晶盒的 $T_{PS}-\phi$ 关系
Fig. 25 Relation of $T_{PS}-\phi$ through a hybrid alignment LC cell

但是在波导结构(液晶盒)中所激发的光导波动量谱中不同级次的光导波,尤其是偏振转换类型的,对于液晶盒中纵向不同位置的折射率(液晶指向矢)分布是各自特征敏感的。所以,光导波技术应该是一个详细探测液晶指向矢空间分布的候选者。图 26 是上述杂交锚泊液晶盒样品的偏振转换透射率 T_{PS} 的入射角扫描光导波谱的数值模拟(组成液晶盒的玻璃基板的折射率取为 1.517,对于这光导波谱的实验激发和探测可参阅相关文献[31-33]),共选用了 4 组不同的 (θ_1, θ_2) 组合,显

然这 4 种不同的倾斜角组合被完全清晰地分辨开来。

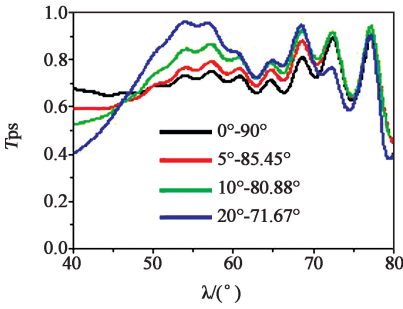


图 26 杂交锚泊液晶盒不同 (θ_1, θ_2) 组合的 T_{PS} 的光导波谱

Fig. 26 Optical guided-wave spectrum of T_{PS} through a hybrid alignment LC cell with different pair of (θ_1, θ_2)

涉及到各种类型导波机制的液晶波导样品结构,已经被广泛地应用到与液晶盒中指向矢空间分布紧密相关的,液晶物理课题的光学研究中。这既包裹了用对称金属包覆的完全导波结构研究向列相液晶的光电性质^[34]和铁电液晶的指向矢‘Chevron’结构^[35];用完全漏波结构通过探测指向矢空间分布,表征铁电液晶的频率色散^[38],也包裹了用半漏导波结构精确测定铁电液晶的指向矢空间分布^[39]及正交扭曲向列相液晶盒的实际扭曲角测定^[40]和向列相液晶复介电常数的精确测量^[41],以及更进一步把这种半漏导波技术与商用的椭圆偏振测量技术结合起来,成功而准确地测定向列相液晶在可见和近红外宽广谱域的色散数据^[42]等等。在进一步地发展了改进型的完全漏波液晶波导结构^[43]的基础上,一个常规商用液晶盒中向列相液晶的倾角锚泊力系数^[44]以及挠曲电系数 $(e_{11} + e_{33})$ ^[45]亦被精确的测定。

使用扩束的宽角度(动量)范围的入射光束和快速 CCD 的采样设置,可以将液晶光导波技术拓展到快速动态应用中去^[46]。这种动态液晶光导波技术,已被成功地应用于向列相液晶的平行锚泊盒中不同锚泊状态之间的动态粘滞系数的测量^[46]和动态切换效应^[47]及正交锚泊液晶盒中的反常流体效应^[48]的研究;同样地,该技术也被广泛地应用于各种杂交锚泊向列相(HAN)液晶盒中的各种动态响应的研究^[49-50];同时,它也可应用于实验探测一个超扭曲向列相液晶盒,在驱动电压迅速解除后的动态弛豫效应^[51]。

秉承液晶光导波技术的特点,这种动态的全漏导波结构,也成为在液晶物理研究及器件设计研发等动态领域中的强有力的工具。但是,由于动态响应的工作需要记录和处理大量的数据,所以进一步开发适当有效的软件系统及提供计算机的快速数据处理能力,对于优化该技术的应用前景是非常需要的。另外,从实验的角度来看,如何更有效地排除扩束激光的模式相干噪声,或开发较大强度的非相干扩束光源,也是对该技术进一步深入应用的挑战。

4.2 液晶和金属介质界面上的光学表面波

4.2.1 光学表面波(Optical surface wave)的基本概念

图 27 表示一个在界面(X-Y)上沿 X 方向传播的光学表面波的电场分布。 ϵ_1 和 ϵ_2 则是组成该界面的两个介质的光学介电常数; $\exp(-\alpha_1 z)$, $\alpha_1 > 0$ 和 $\exp(\alpha_2 z)$, $\alpha_2 > 0$ 则分别表示,此表面波在两个介质中的电场以离开此界面按指数衰减分布。

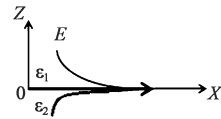


图 27 在单一界面(X-Y)上传播的光学表面波电场分布

Fig. 27 The electric field distribution of optical surface wave propagating along a single boundary (X-Y)

按照光学表面波的上述定义,则其沿垂直于界面的 Z 方向的电场分布应分别为

$$E_1(z) = (E_{1x}^0, E_{1y}^0, \frac{ik_x}{a_1} E_{1x}^0) \exp(-a_1 z) \exp[i(k_x x - \omega t)] (z > 0), \quad (48)$$

$$E_2(z) = (E_{2x}^0, E_{2y}^0, \frac{-ik_x}{a_2} E_{2x}^0) \exp(-a_2 z) \exp[i(k_x x - \omega t)] (z > 0), \quad (49)$$

$$a_1^2 = k_x^2 - \epsilon_1(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (50)$$

$$a_2^2 = k_x^2 - \epsilon_2(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (51)$$

其中: ω 是光的角频率; c 是真空中光速; k_x 是表面波在其传播方向上的波矢,且有 $Re\{\alpha_1\} \geq 0$, $Re\{\alpha_2\} \geq 0$ 和 $Re\{k_x\} > 0$ 。将由 Maxwell 方程导出的电磁场的边界条件代入上述公式中,可以

得到光学表面波存在并传播的四要素如下。

(1) 光学表面波是一个 P-偏振的横磁(TM)波,其偏振方向垂直于传播界面,

$$E_{1y}^0 = E_{2y}^0 = 0, \quad (52)$$

(2) $\epsilon_1(\omega)/\epsilon_2(\omega)$ 和 α_1/α_2 具有下面所示的关系,

$$\epsilon_1(\omega)/\epsilon_2(\omega) = -\alpha_1/\alpha_2, \quad (53)$$

即若 $\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega), \alpha_1, \alpha_2$ 皆为实数,则由 $\epsilon_1(\omega) > 0$ 必有 $\epsilon_2(\omega) < 0$ ($\alpha_1 > 0, \alpha_2 > 0$)。当然,若 $\epsilon_2(\omega)$ 是一个虚部远小于实部绝对值的复数(α_2 亦然),亦必然有 $\epsilon_2(\omega)$ 的实部应是负数的结果。由于在一般光频的情况下,电介质的介电常数是正实数,而某些金属材料(如金,银,铝等)的介电常数的是一个实部为负值,而虚部又相对较小的复数,所以,在以这些金属材料和电介质所组成的界面上,可以激励和传播上述的光学表面波。

(3) 表面波是一个‘慢’波,

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}, \quad (54)$$

若 $\epsilon_2 = \epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i}$ 是一个复数,则显然 $k_x = k_{xr} + ik_{xi}$ 也应该是一个复数,且有

$$k_{xr} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_{2r}}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}} \right]^{1/2}, \quad (55)$$

$$k_{xi} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_{2r}}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}} \right]^{3/2} \frac{\epsilon_{2i}}{2\epsilon_{2r}^2}, \quad (56)$$

对于一个正实数的 k_{xr} 显然需要 $\epsilon_{2r} < 0$ 和 $|\epsilon_{2r}| > \epsilon_1$ 。则有 $k_{xr}^2 > (\omega^2/c^2)\epsilon_1(\omega)$, 即表面波的传播波矢量要大于平面波在均匀电介质 ϵ_1 中的波矢量。当然,其衰减与金属介质的吸收成正比。

(4) 表面波在两个相邻介质中的‘趋肤’深度,

由(50)和(51)式的实数部分,可以得到表面波在两个相邻介质中的‘趋肤’深度(即表面波场强在两个介质中沿 Z 方向分别衰减到 $1/e$ 时的穿透深度)应分别是,

$$Z_1 = \frac{c}{\omega} \left[\frac{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}}{-\epsilon_1^2} \right]^{1/2}, \quad (57)$$

$$Z_2 = \frac{c}{\omega} \left[\frac{\epsilon_1 + \epsilon_{2r}}{-\epsilon_{2r}^2} \right]^{1/2}, \quad (58)$$

由上述各式可以清楚地看出,为了生成并承载这种 P-偏振的,且在组成此界面的两个介质中,光场强度以离开界面指数衰减的‘慢’表面波,两个介质的介电常数(实部)具有相反的符号是关键所在。

从物理本质来看,金属光学介电常数实部为负值主要是来自于其大量自由电子的存在^[52]。这些自由电子气振荡的量子表征是 Plasmon^[53], 如果这个自由电子气振荡是在光电场的驱动下实现的,那么它们的量子表征就应该是光电场的光子(Photon)加上自由电子气振荡的量子(Plasmon)的复合场量子,即 Photon-Plasmon Polariton。这应该是常说的等离子激元的物理本质。所以光学表面波往往被称作为 Surface Plasmon Polariton-SPP, 不过现在人们已经约定成俗的把它简称为 Plasmon Polariton 或直接称 Plasmon 了。实际上,在上述的光学表面波的 3 个要素中,(1)中所指出的-光学表面波的垂直于界面的偏振就是激励金属介质中的自由电子气集合振荡的需要及结果。而在(3)中所示的光学表面波的‘慢’波特性的波矢,则可以理解为,由于‘拖曳’了较重的电子一起运动,使得表面波的传播速度较之在电介质中传播的平面波有所下降。当然,(2)实际上是隐性地包含了本节所述的光学表面波(Surface Plasmon Wave)的根本-金属介质中自由电子气的存在。

显而易见,由于光学表面波的‘慢’波特性,从原则上来讲,无法由传播在电介质空间的平面波直接照射而被激励。所以,棱镜耦合及光栅耦合等光动量增强机制在具体实验中是需要的。由于光栅耦合的样品制备及实验数据模拟处理等方面较为繁琐,所以除了实用器件的特别需要以外,在通常实验室的研究测量工作中,棱镜耦合是常规的实验方法。在光学表面波的棱镜耦合中有 Otto 和 Kretschmann 两种结构,如图 28 中(a)和(b)所示。

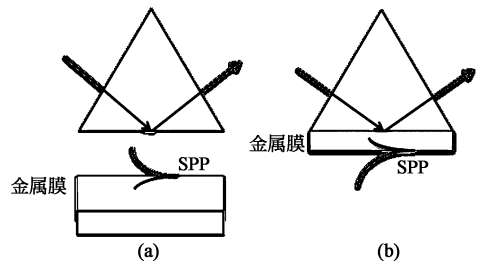


图 28 光学表面波的棱镜耦合技术中的(a)Otto 和 (b)Kretschmann 样品结构

Fig. 28 Prism coupling technique of optical surface wave, (a) Otto geometry and (b) Kretschmann geometry

在 Otto 结构中,由高折射率的棱镜在低折射率的薄电介质层中所产生的迅衰光电磁场,激励了在金属板(厚金属膜)界面上的光学表面波,而在 Kretschmann 样品结构中,则是此迅衰光电磁场穿过薄金属膜,而在金属膜下表面与电介质所形成的界面上,激励了相应的光学表面波。

4. 2. 2 液晶光学研究中的光学表面波

作为一种电介质材料,在液晶与金属介质组成的界面上,当然可以激励和传播等离子激元(Plasmon)型的光学表面波。而且,由于液晶的介电及光学各向异性(在一定的外界条件下,如温度等),使得在这种界面上的光学表面波的激励和传播有其独特的性质和被调制等特点,从而可以被用来探测液晶的光学参数(如折射率)及与表面指向矢分布等有关的结构参数(如表面锚泊能强度等),并亦可用此液晶来作为某些传感器及各种调制器等光学元件的基础材料。

先通过一个数值模拟介绍 Kretschmann 结构型的光学表面波在液晶物理研究中的应用。

在 20 世纪 80 年代初期,IBM 的 J. D. Swalen 等人首先用 Kretschmann 型结构去激励在金属介质和定向锚泊液晶之间界面上的光学表面波,并用来探测和研究该种液晶盒中,液晶分子指向矢的预倾角与外界驱动电场之间的关系^[54]。Swalen 的液晶样品盒及光学表面波激励结构如图 29 所示。液晶盒由高折射率的玻璃棱镜和玻璃基板所组成,此玻璃棱镜同时又提供激励光学表面波所需要的水平动量增强。棱镜底面所蒸镀的厚度为 50 nm 的薄金属膜,既作为 Kretschmann 型结构中的金属介质通道,同时又

与在下玻璃基板上蒸镀的厚金属膜共同作为施加驱动电压于液晶盒上的电极。在上下两个金属膜表面上倾斜蒸镀的,厚度约为 20 nm 的 SiO₂ 薄层,用来水平锚泊液晶分子于盒表面。由有机薄膜垫片所支撑的,厚度约为 10 μm 的空腔充有向列相液晶材料。

这实际上就是在 4. 1(D)最后所介绍的完全导波的液晶波导结构^[34-35],只是在目前的液晶锚泊状态和入射角大于一个临界角的情况下,液晶盒中的光电磁场只是一个穿透

深度大大小于盒厚(~10 μm)的迅衰场,从而只有上表面的光学表面波被激励和传播。

图 30 是一个在激励光束入射面内,带有预倾角 90°-θ 的水平锚泊的液晶和金属之间界面上的光学表面波的 Kretschmann 型激励示意图。这实际上就是图 22 的上界面在 α=90°,φ=90°以及第一层介质是金属的特定条件下的光电磁波传播情况。由于表面波是沿 Z 方向偏振且在界面上沿 X 轴方向传播,所以与之对应的液晶的有效折射率是示于图 30 的 n'。所以按(42)和(43)式,应该有,

$$n'_e = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta + n_e^2 \sin^2 \theta}}, \tag{59}$$

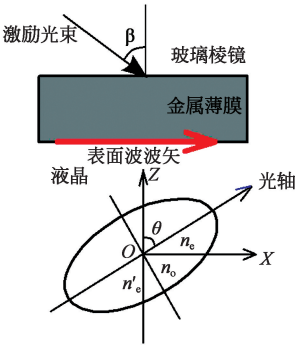


图 30 液晶与金属介质之间界面上光学表面波的 Kretschmann 型激励示意图

Fig. 30 Optical surface wave propagating along a boundary between LC and metallic medium excited by Kretschmann geometry

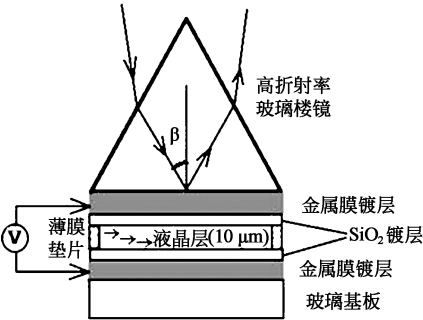


图 29 激励液晶盒中光学表面波的 Kretschmann 型样品结构

Fig. 29 Kretschmann type of sample geometry for exciting optical surface wave in a LC cell

如果我们按激励光波长是 λ=632.8 nm,银的介电常数是 ε₂=-18.0+i0.60,液晶的寻常和非寻常折射率是 n_o=1.530 和 n_e=1.707 及预倾角为 0°来估算表面波在液晶介质侧的‘趋肤’深度,则按(57)式可以得到,Z₁=170 nm。显然远远小于液晶盒的大约 10 μm 的厚度,所以在这

种情况下,对于表面波的激励和传播,可以只考虑液晶盒的上表面的情况就可以了。当然,对于具体的实验液晶盒,在金属薄膜和液晶材料之间尚有薄的大约 20 nm 厚度的 SiO₂ 锚泊层需要考虑。如果,我们设 SiO₂ 锚泊层的介电常数和厚度分别为 $\epsilon_s=2.50$ 和 20 nm,而耦合棱镜的折射率是 $n_p=1.800$,图 31 则给出了在 TM(p-) 偏振入射光激励下,由上述各步骤所产生的表面波的 ATR 理论模拟图谱。

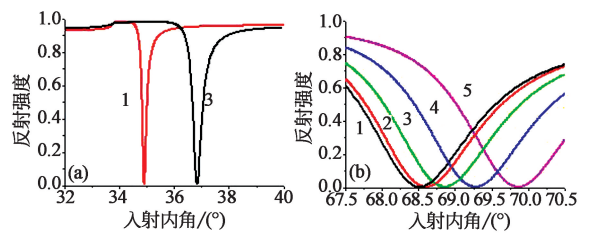


图 31 Kretschmann 型结构的液晶和金属界面上激励的光学表面波的 ATR 图谱

Fig. 31 ATR spectra of optical surface wave excited on a boundary between LC and metallic medium with Kretschmann geometry

图 31(a)中的 ATR 吸收谱 1 对应着棱镜-银膜-空气的情况,而吸收谱 2 则是棱镜-银膜-SiO₂ 锚泊层的结构,可以看出该光学表面波对于界面状态变化的敏感程度,仅仅 20 nm 的锚泊层就使得吸收谱移动了 2 度之多。图(b)中的 5 个 ATR 吸收谱分别对应于,在液晶盒中填充了其指向矢锚泊于光入射面的向列相液晶后,预倾角分别为 0°,5°,10°,15°和 20°等情况下(1-5),光学表面波的 ATR 谱的移动情况。显然,由这些 ATR 实验数据所得到的预倾角值,与通过液晶的弹性体形变理论作模拟计算所得到的,液晶分子指向矢表面预倾角与外界施加电压的关系相比较,可以得到液晶分子指向矢与该 SiO₂ 锚泊层之间的表面锚泊强度的信息。从图 31(b)可以看出,尽管表面波对临近界面介质的折射率些微变化非常敏感,然而在预倾角较小时($<5^\circ$),由于 n' 变化较小,所以分辨率并不是很高。这可以由把样品绕 Z 轴旋转 90°来加以解决。此时由于液晶分子指向矢是位于与入射面垂直的平面内,这样按(44)式,只有指向矢是沿 Y 轴垂直于入射面时(预倾角为 0°),才没有 P-S 的偏振转换。所以,在由 P-偏振的入射光激励表面波时,由这偏振转换所产

生的 S-偏振的反射光信号(Rps),就可以作为预倾角是多少的表征,如图 32。图中 6 条由 ATR 激励所产生的 Rps 谱线,表明了从 0°到 10°的指向矢表面预倾角状况(如每条谱线上面的数字标记)。由于,这是一个探测信号‘有无’和‘大小’的步骤,而光学反射强度的测量精度又很容易达到($10^{-4} \sim 10^{-5}$)的量级,所以这应该是一个由光学表面波的激励来探测液晶分子指向矢预倾角的较为实用可信和精确的方法。

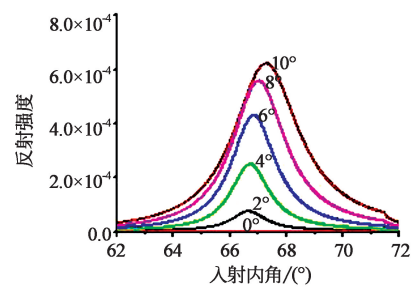


图 32 由激励光学表面波并监控偏振转换反射光信号来测定液晶指向矢预倾角的图谱

Fig. 32 Spectra for detecting pre-tilt angle of liquid crystal director obtained by exciting optical surface wave and monitoring the signals of polarization-conversion reflection light

由 Otto 结构激励光学表面波的不便之处在于,由于激励光迅衰场的穿透深度一般小于光的波长,耦合棱镜底面与金属介质表面之间的间隙必须被压缩并调节在这个量级。这在具体实验中不是非常方便做到的。然而,有时液晶盒下底面的指向矢锚泊状况需要较为详细及准确地探测时,利用金属镀层激励在这个下底面上传播的光学表面波,还是非常具有吸引力的实验手段。分析指出,利用液晶指向矢的光学各向异性,还是有可能由在液晶腔中的 S-P 偏振转换,来激励较厚液晶盒底部界面上传播的 SPP 的。对于在这种有液晶参与的界面上,SPP 模的激励和传播问题,已经有一些解析研究工作指出了,即使使用 S-偏振的入射辐射光,仍然可以在液晶盒底部的金属基板侧,激励和传播 SPP 型的光学表面波^[55-56]。LizhenRuan 等人使用杂交锚泊的向列相液晶盒(Hybrid Alignment Nematic - HAN Cell)实现了由穿过常规液晶盒厚度(几个微米)的 Otto 结构,来激励在液晶盒底部表面上传播的光学表面波^[57]。

4.3 液晶盒中光学表面波和光导波的交叉耦合及其应用

从导波光学的观点来看,液晶盒是一个主要由各向异性介质薄膜组成的光波导,可以在其中激励和传输各种形式的光导波。如果同时此液晶盒的上和/或下基板有金属薄膜的话,则原则上在某些条件下也会激励和传输 SPP 型的光学表面波。当然,如果一个光波导的导波层薄膜是各向同性介质的话,那么在盒中传输的光学表面波和光导波,由于水平动量区间的分离,是不会有相互之间耦合的。但是,由于液晶的光学各向异性的特点,在很多情况下,会产生 P-S 偏振转换。更由于液晶分子指向矢在盒空间中的各种形式的分布,及其随外界驱动而变化的特性,使得具有不同偏振状况的光导模,具有相当复杂的动量空间交叠,从而使得某些光导模和光学表面模可以在动量上相互交叉耦合。反过来,由于光学表面模对于液晶指向矢在盒表面区域的状态非常敏感,则使得这种交叉耦合信号又可成为指向矢表面状态及其动态变化的灵敏的探测手段。

较早时期,在涉及到具有金属表面镀层的液晶盒中有关液晶行为的研究工作中,只有在金属膜和液晶层界面上激励的 SPP 型的光学表面波,被用来探测液晶的相变及其在盒表面的预倾角随外加电压而变化等液晶物理现象^[54,58-60],虽然同时应该有相应的光导波被激励和传输在液晶层中。随后,这 SPP 型的表面模和由液晶的寻常及非寻常折射率所导致的两种类型的光导模,被同时加以激励和探测研究,并用来分别获得液晶盒的近表面区域及体中的指向矢分布信息^[34-35,61-62]。这些研究工作可以说是最早的指出了,由于在液晶盒中液晶指向矢的分布所导致的偏振转换效应,SPP 型的光学表面模和光导模可以在液晶层中发生耦合的可能性。最近,使用杂交锚泊的向列相液晶结构(Hybrid Aligned Nematic Liquid Crystal - HAN-LC)于对称金属包覆的完全波导结构^[63]及单层金属包覆的半漏波导(Half-Leaky Guided Mode - HLGM)结构^[64],这种光学表面波和光导波之间耦合的物理机制被加以详细地研究,并由此提出了一种非常精密准确地探测液晶盒表面指向矢状态及其动态变化的实验手段,其探测的精密准确度甚至远超过了光学表面波这种精密的光学表面探头本身。

下面,就以单层金属包覆 HAN-LC-HLGM 结构的工作^[64]为例,介绍这个光学表面波和光导波在液晶物理研究中的新应用。

单层金属包覆 HAN-LC-HLGM 的实验样品结构如图 33 所示。HLGM 结构是由高折射率的玻璃棱镜和低折射率的玻璃基板所组成,而 HAN-LC 结构则由上表面的 SiO_x 镀层(用于水平锚泊液晶指向矢)和下表面的卵磷脂涂层(用于垂直锚泊液晶指向矢)来实现。在棱镜底面和 SiO_x 镀层之间有金属(银)薄膜镀层,用于激励和承载 SPP 型的光学表面波,同时也作为液晶盒的上电极,而在玻璃基板上表面和卵磷脂涂层之间有 ITO 镀层,作为液晶盒的下电极。

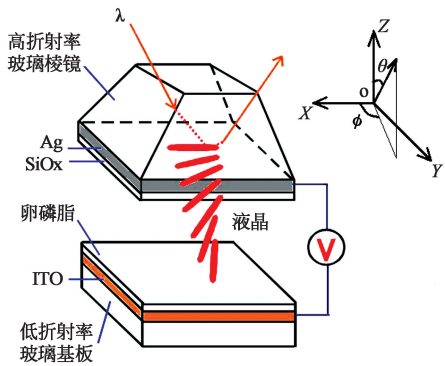


图 33 单层金属薄膜包覆的杂交锚泊向列相液晶盒的实验样品结构简图
Fig. 33 Experimental sample geometry of a hybrid alignment nematic liquid crystal cell covered by single metallic thin film

如图 33 所示,激励光的入射面是 ZOY,而杂交锚泊的液晶分子指向矢是排列在 ZOX 面内的(扭曲角 $\phi=0^\circ$)。在液晶盒的上表面附近,液晶分子指向矢的取向与激励光表面模及导模的偏振和传播方向之间的关系如图 34 所示。

在 ZOY 平面内传播的 P-偏振的入射光,激励起了沿 Y 方向传播的 P-偏振(沿 Z 方向)的 SPP 表面波,其沿 Y 方向的传播动量主要取决于沿 Z 方向的有效折射率 n_p 。在金属介质与液晶交界的上表面附近区域,液晶指向矢的倾斜角接近于 $\theta = 0^\circ$,并在一个深度 t 之内,以一个相当小的梯度 $\delta\theta' = \frac{d\theta}{dt} \ll 1$ 线性递减变化。所以,若液晶的两个本征折射率是 n_o 和 n_e ,那么,在这顶部区域深度为 t 处的有效折射率应该是,

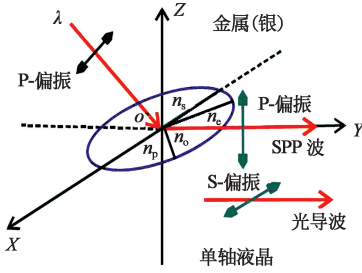


图 34 在 HAN 盒上表面附近的 SPP 表面模和光导模

Fig. 34 SPP surface mode and optical guided mode near upper boundary of a HAN cell

$$n_{pt} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\delta\theta't) + n_o^2 \sin^2(\delta\theta't)}} \quad (60)$$

因为在上表面附近的一个薄层内, $\delta\theta't \ll 1$, 即 $n_{pt} \sim n$, 我们仍然可以认为, 这 SPP 模是在一个金属与 Z 向折射率是 $\bar{n}_{pt}$ 的电介质之间的界面上被激励和传播的, 这 $\bar{n}_{pt}$ 是 n_{pt} 在 SPP 模穿透深度 t_{SPP} 中的平均值。按前面的式(57), 应该有

$$t_{SPP} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon_d + \epsilon'_m|}{\epsilon_d^2}} \quad (61)$$

其中: ϵ_d 和 ϵ'_m 分别是电介质的介电常数和金属的介电常数的实部, 此处应有 $\epsilon_d = n_o^2$ 。因此, 最后应该有,

$$\bar{n}_{pt} = \int_0^{t_{SPP}} n_{pt} dt / t_{SPP} = n_o + \Delta n \quad (62)$$

其中:

$$\Delta n = \frac{\lambda^2}{24\pi^2 n_o^3} (1 - n_o^2/n_e^2) (|n_o^2 + \epsilon'_m|) (\delta\theta')^2 \quad (63)$$

这个 $\bar{n}_{pt}$ 决定了 SPP 模的波矢。如果液晶盒的厚度是 $d = 12 \mu\text{m}$, 而在 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 的入射光波长 (H_e-N_e 激光) 时, 液晶材料的两个折射率分别是 $n_o = 1.517$ 和 $n_e = 1.732$, 银的光学介电常数是 $\epsilon'_m = -18.0$, 那么在没有外加驱动电压的情况下, $\delta\theta' = \pi/24 = 0.1309 / \mu\text{m}$ 及 $\Delta n = 0.00003$ 。这当然是一个非常小的变化。即使, 对应于 1.0 V 的外加驱动电压, 也只有 $\delta\theta = 0.292 / \mu\text{m}$, 即 $\Delta n = 0.00015$ 。很显然, 对于液晶指向矢倾斜角偏离界面所引起的 n_p 如此小的变化, 仅凭激励 SPP 模本身很难加以鉴别。

虽然, 对于相对较厚的 HAN 盒, 在没有或只有很小的外加驱动电场下, SPP 模是水平动量最大的, P-偏振的横磁(TM)模。但是, 对于 HLGM 样品结构来说, 在一定的入射角范围, 可以通过

P-S 的偏振转换, 在上表面附近区域激励起一系列 S-型的光导模。如图 34 所示, 这些 S-型的光导模的最大的水平动量主要取决于有效折射率 n_s , 在接近于上表面区域, $\theta \approx 90^\circ$, 因此 $n_s \approx n_e$ 。因此, 对于正性液晶 ($n_e > n_o$) 来说, S-型的光导模将有可能出现在 P-型的 SPP 模的水平动量空间, 而与之交叉耦合。虽然 P-S 偏振转换耦合的强度比只是正比于 $\sin^2(\delta\theta't) \cos^2(\delta\theta't) \sim (\delta\theta't)^2$, 是很小的, 但是在高折射率电介质 (n_H) - 金属薄膜 - 低折射率电介质 (n_L) 的结构中, 由高折射率电介质一侧激励另一侧界面上的 SPP 模, 有一个最大的光电场增强^[65],

$$T_{\max}^{\text{el}} = \frac{2|\epsilon'_m|^2 [|\epsilon'_m| (n_H^2 - 1) - n_L^2]^{1/2}}{n_L^2 \epsilon''_m (1 + |\epsilon'_m|)} \quad (64)$$

此处, $n_H = 1.732$, $n_L = 1.517$, 而 $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m = -18 + i0.65$, 是银在 632.8 nm 的介电常数, 则可得到 $T_{\max}^{\text{el}} \approx 130$ 。这样, 从界面到 SPP 的穿透深度 t_{SPP} 处的平均场增强大约是 82。考虑到这个激励 SPP 模所给出的场增强, S-型的光导模可能会给出其明显的印记在 SPP 模的共振谱上。此即我们所希望的, 对于接近上表面区域的指向矢倾斜角状态非常敏感的, P-偏振的 SPP 模和 S-型的光导模之间的有效耦合。

数值模拟证实了以上理论分析的结果^[64]。为了在实验上验证前面所述的理论分析及数值模拟结果, 对如图 33 所示的 HAN-HLGM 实验液晶盒结构, 在室温下充入向列相液晶 (Merck-BDH E7), 并分别施加 $0.00, 0.50, 0.75$ 和 1.00 V 的 10 kHz(rms) 交流驱动电压并记录其 P-P 反射强度的入射角度扫描信号。对于各自施加 0.00 和 1.00 V 的两个典型情况, 以圆圈为标记的 R_{PP} 实验数据和以实线为标记的对它们的数值拟合, 分别示于图 35(a) 和 (b) 中。 0.00 V 时实验数据的记录和数值拟合是在一个相当宽的入射角度范围内进行的, 包括了一系列的 TM-型光导模和 SPP 模, 这对于确定样品结构的基本参数是非常重要的。通过对图(a)所示实验数据的仔细拟合, 除了已知的上下玻璃基板的折射率 (2.9998 和 2.1418) 以外, 得到该样品结构的基本参数如下: 银膜 $\epsilon_{Ag} = -17.41 + i0.62$; $\epsilon_{XX} = \epsilon_{YY} = 2.3132 + i0.0003$, $\epsilon_{ZZ} = 3.0145 + i0.0003$, $d_{LC} = 14.65 \mu\text{m}$, 全盒扭曲角 $\phi = 0.0^\circ$; 其他介质层参

数如前所述。使用 E7 在室温下的有关弹性常数, $K_{11} = 11.42 \text{ pN}$ 和 $K_{33} = 18.20 \text{ pN}$, 以及在上下两个界面上的倾斜角锚泊强度, $W_{\theta 1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ J/M}^2$ 和 $W_{\theta 2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ J/M}^2$, 液晶的连续弹性体理论^[66] 可以给出液晶指向矢在此液晶盒中的分布轮廓。对于在未施加驱动电压情况下, TM-型导波的数据和理论拟合结果的详情示于图 35(a) 的插图中对于施加驱动电压的情况, 可采用 E7 在室温下的低频各向异性介电常数 $\epsilon_{zz} = 19.50$ 和 $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 5.40$, 并仍然应用液晶连续弹性体理论^[66] 来计算指向矢在盒空间的分布。

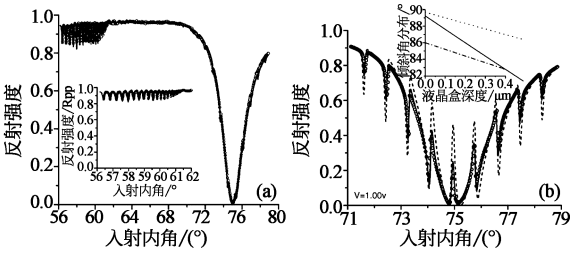


图 35 未施加驱动电压(0.0 V)(a) 和施加 1.00 V 驱动电压(b)两种典型情况的 R_{pp} 实验数据(圆圈)和理论拟合(实线)结果。改编自 Appl. Phys. Lett., 2008, 92:151103

Fig. 35 Experimental data (circle) and theoretical modelling (solid line) of R_{pp} in two typical situations (a)0.0 V and (b)1.00 V applied voltages. Adapted from Appl. Phys. Lett., 2008, 92:151103.

图 35(b) 中的实线就是应用液晶指向矢空间分布的这个计算结果所作出的理论拟合曲线。

在(b)中的小插图, 则分别用点线和实线给出了在没有驱动电压和驱动电压为 1.00 V 时的倾斜角在上表面附近的分布。很显然, 由于在表面锚泊, 弹性力和电场对指向矢的耦合之间的平衡作用下, 上表面的表面倾斜角偏离了水平锚泊($\theta_1 = 90.0^\circ$)。如果设想由于在上表面的表面锚泊力不够强, 使得表面的倾斜角变到 86.0° , 则在 $0.4 \mu\text{m}$ 的薄层中的倾斜角轮廓以点划线示于(b)的插图中, 而在盒中其他区域保持不变。尽管, 在这两种分布之间的差别是相当小的, 但是新的耦合谱(以点线示于图(b)中, 它的倾斜角上表面附近的分布以点划线示于小插图中)仍然可以清晰地与原来的区分开来。但是, 很清楚的是, SPP 模的轮廓在这两种情况中, 是没有任何变化的。

这不仅仅表示了此耦合谱对于表面指向矢轮廓是非常敏感的, 而且也指出了, 由连续弹性体理论^[66] 所预言的表面倾斜角分布是正确合理的。

5 液晶与纳米等离子激元学器件的光学调制

从光学表面波的生成及传播机制和组成其传播界面的材料特性来看, 光学表面波存在有 3 个方面的损耗机制。一是界面的粗糙度对传播中的光学表面波所造成的杂乱散射(衍射)损失, 二是光学表面波的输出耦合机制所造成的再辐射损耗, 而三则是金属在光频段复介电常数的虚部造成的不可逆的吸收损耗(焦耳热损)。第二种损耗是 SPP 模的激励及探测所必需承受的, 而第三种损耗则取决于金属膜材料及样品结构的选取和设计(如采用长程等离子共振表面模的结构^[67-68] 等)。对于事关重要的第一种损耗的研究, 则导致了对于单个金属颗粒及其规则阵列对光电磁场响应的深入探索, 发现了在纳米尺度局域上金属颗粒对光电磁波响应的结果-本地表面等离子激元共振(LSPR-Localized Surface Plasmon Resonance)的存在, 从而开拓引导光学表面波这个学科进入了一个全新的发展方向-纳米等离子激元学(Nano-plasmonics)。

5.1 本地表面等离子激元共振-LSPR 和金属颗粒纳米点阵的光学响应^[69]

应该说, 单个金属小颗粒与入射的平面(光)电磁波的相互作用是经典光学的一个较为‘古老’的领域了。因为这小颗粒仍然是金属介质, 且浸没于周围的电介质中, 所以金属中的自由电子气在外界(光)电磁场的激励下, 还是会和激励光子一起集合振荡于某个共振频率处, 从而在这金属颗粒的界面上产生 SPP 共振, 使得临近空间的电磁场集中于颗粒近场某些区域。但是由于这种等离子激元共振局限于小金属颗粒内部及非常临近界面的区域, 而不能传播开来, 故被称之为 LSPR。早在 20 世纪初 Mie^[70] 就根据 Maxwell 方程对入射到圆球形的物质颗粒上的平面电磁波的散射、消光和吸收进行了较为系统的分析研究。图 36(a)示意了在平面光电磁场驱动下, 单个金属纳米颗粒附近所激励产生的 LSPR 及其所引起的局域光电磁场分布的强烈畸变。

实际上,在对可能应用于实际器件的纳米金属(点)阵列对入射平面电磁波响应的研究中,除了单个金属纳米颗粒的 LSPR 频率及近场增强状况可以由颗粒的材质、尺寸、形状及周围电介质的光学参数而确定外,由于在这些金属颗粒的纳米阵列中,这些有序或无序排列的纳米金属颗粒之间的距离也是远小于光的波长,从而使得整个纳米金属颗粒阵列对入射平面电磁波的响应是这些单个颗粒产生的响应的相干迭加,如图 36(b)所示意的两个金属纳米颗粒之间的 LSPR 相互干涉及颗粒间隙处强烈的局域光电场增强。

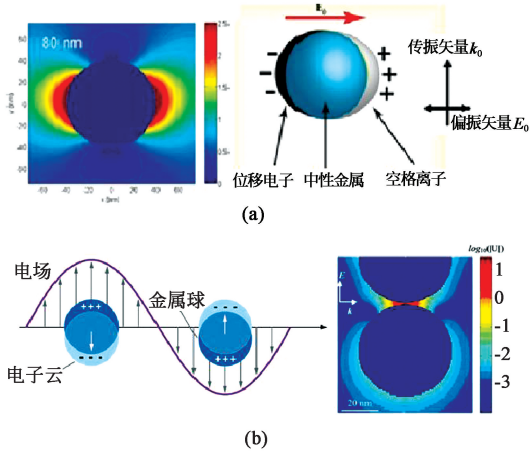


图 36 (a)单个金属纳米颗粒表面局域附近的光电场分布-LSPR,(b)距离远小于其 LSPR 衰减长度的两个纳米金属颗粒之间的模式干涉和在其间强烈的电磁场增强

Fig. 36 (a)Optical electric-field distribution located near surface of a single metallic nano-particle - LSPR, (b) Mode interference and strong enhancement of optical electric-field between two metallic nano-particles apart from a distance far less than the attenuation distance of the LSPR

这样,虽然单个金属纳米颗粒的 LSPR 局限于颗粒近域而不能主动传播开来,但是由于点阵中颗粒之间的距离远小于光波的波长和局域增强电场的衰减长度,所以每个颗粒的 LSPR 在明显衰减消失之前可以耦合起来,并对它们进行相应的逐点调控后,再耦合出去,如图 37 所示。这样,强烈地取决于这些颗粒之间的分布状况,使得纳米金属颗粒阵列对入射平面电磁波的响应呈现出五彩缤纷的许多花样。不仅仅是 LSPR 的共振频率,而且光电场在颗粒之间的增强分布等都增加

了许多可能,从而为近代纳米光子学的研究和应用提供了广阔的舞台。也为制备以 LSPR 为基础的纳米等离子激元学(Nanoplasmonics)器件开辟了崭新的可能性。

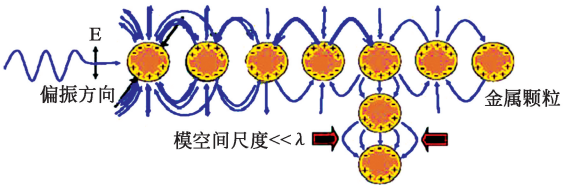


图 37 金属纳米颗粒之间的 LSPR 相互耦合及传递
Fig. 37 Coupling each other and delivering of LSPR between metallic nano-particle array

5.2 纳米等离子激元学及可调制的纳米等离子激元器件

作为近代纳米光子学的一个重要分支,Nanoplasmonics 首先是利用在金属纳米颗粒-电介质界面上所激励的 LSPR,致力于将光电场能量集中于一个亚波长维度的区域(特别是几十个纳米内),然后再通过这金属纳米颗粒的点阵,将各颗粒附近的 LSPR 光电场分布进行相干耦合,调制及传输,从而突破了传统的经典光学的许多限制,衍生出了许多新异的光学现象。目前的 Nanoplasmonics 学科仍然处于一个急速增长的时期。例如,仅仅一个对于经典光学最基础的突破,即超越了所谓的衍射极限的现象,就发展建立了以‘超透射’^[71]为代表的‘超衍射光学’(Beyond-diffraction optics)这个全新的子学科,开拓了许多诸如‘超透镜’,‘超高分辨率生物显微成像’及‘纳米超精致微加工’等新领域。其他诸如‘负折射率’和‘超物质’(Metamaterials)^[72-73];以变换光学为基础的‘空间折射率工程’和‘光学斗篷’^[74-76];‘表面增强拉曼散射’^[77];‘广义光束传播及控制’^[78-79]以及‘表面等离子激元的受激辐射放大’(Spacer)^[80]等,都无不突破了传统经典光学。而展现了 Nanoplasmonics 的绚丽风采和广袤的发展前景。

当然,Nanoplasmonics 的崛起主要得益于以下所述的 3 个要素,其中最主要的就是在物理概念上的突破。首先,光学表面波实际上是作为电磁振荡的光量子(photon)和金属中自由电子气在光电场驱动下的机械振荡形成的量子(plasmon)所生成的复合场量子—SPP 的电磁表现形式。这是两个量

子之间的一种强扰动耦合,其行为自然是完全不同于只来自光子振荡的平面光电磁波及它们在转播过程中与电介质的弱耦合,从而突破了对于平面电磁波在介质中转播的许多限制,如衍射极限等。另外,近代纳米制备技术的迅猛发展—电子束刻蚀、聚焦离子束刻蚀及(胶体)化学刻蚀等“从上到下”以及“从下到上”的纳米尺度样品制备手段,奠定了 Nanoplasmonics 的物质基础。最后,电磁波与物质相互作用的强力模拟软件(FDTD, HFSS 及 COM-SOL Multi-physics 等)的深入开发,更为 Nanoplasmonics 领域中的新方案设计 & 新器件研发等提供了强有力的工具。

LSPR 的一个突出的优越之处在于,它的响应不仅仅只取决于组成纳米颗粒的金属介质和其周围环境电介质的物质参数-光学介电常数,而且还与金属颗粒的大小、形状及与其所组成阵列的结构等空间参数息息相关。这样,尽管从原则上讲,可以由改变这些有关参数来实现具有各种可能功能的 Nanoplasmonics 器件。但是,这仍然是一个静态的被动的器件的概念,实现器件的不同功能,需要分别制备具有不同的参数组合的样品。为了能够充分地应用 LSPR 可以被广泛调制的自由度,扩大 Nanoplasmonics 器件的适时应用范围,可调制的纳米等离子激元学(Tuneable Nanoplasmonics)已成为新的研究热点,这就提出了对超材料样品结构的所有相关参数进行时空适时动态调制的迫切要求。

尽管在早期的工作中,有一些材料被用于由外部的电场或磁场来调制组成阵列的颗粒的间隙,从而达到调制超材料结构参数的目的,如某些半导体及铁磁材料等。但是,液晶材料还是比较好用 & 常用的调制材料,这是由液晶材料本身的特点决定的。因为对于光学调制来说,不管是调制频率范围,还是调制相位移动,对于超材料本身都是要调制它的光程响应,亦即折射率 & 传播距离的乘积。由于液晶作为一种新的物态,具有既是液体又是各向异性晶体的特点。这使得液晶除了易于与其他相应介质构成纳米级超材料之外,同时又极易在较小的外界动态激励(电场、磁场及温度等)的影响下改变其折射率响应 & 空间形态。因此使得液晶本身以及由它参与组成的超物质混合物就成为为较为理想的用于 Tuneable Nanoplasmonics 的调制材料。由液晶材料参与的可调

制纳米等离子激元学器件,已成为一个具有极大基础研究价值 & 实用意义前景的探索方向。这同时也对液晶物理的光学研究方法及数据处理提出了新的挑战 & 开拓的需要。

5.3 液晶在可调制的纳米等离子激元器件中的应用

一般说来,可以有两种途径将液晶材料参与到纳米等离子激元器件的光学调制中去:

(1)液晶层和纳米等离子激元结构层是相对分立的。即液晶主要还是以单一介质形态作为纳米等离子激元器件结构中的可调制环境介质而出现 & 发挥调制作用的(这或者使该液晶层形成纳米超材料结构的环境的一部分,或者使纳米超材料成为液晶盒的一或两个界面)。尽管在某些光驱动调制的场合,是由液晶与偶氮苯等染料分子的宾-主混合物作为调制介质的,但仍然是通过光驱动来改变偶氮苯分子(宾)的构形,以达到改变液晶分子指向矢(主)的相态,从而整体作为可调制的环境介质来最后完成调制整个纳米等离子激元器件的目的。这样,利用纳米超材料的光学响应非常敏感于其环境介质的有关光学及材料参数(分布)变化的特点,而向列相液晶的有关光学及材料参数又非常敏感地随外界激励而被调制的优点,可以由各种激励方式组成向列相液晶驱动的可调制纳米等离子激元器件。

(2)将液晶材料和具有各种不同形态的纳米金属颗粒有序地混合在一起,形成组份更为复杂的纳米等离子激元器件样品层。由液晶易于受光、电、磁及热等外界激励而被调制的优点,结合金属纳米颗粒阵列的 LSPR 具有随环境变化而选择性地被激励并强烈地改变其周围光电场空间分布的特点,使液晶分子指向矢和金属纳米颗粒互相影响,从而产生更为复杂 & 敏感的调制效果。这种新型的,具有独特光学响应的液晶-纳米等离子激元器件的调制机制,由其无需在液晶中由掺杂染料介质就可实现光-光调制的新颖性质及其它很多变换的可能性,吸引了很大的研究兴趣,并已成为液晶光学的基础研究 & 新型器件应用开拓的新的热点所在。

在第(1)种调制结构中,对液晶材料的外界调制驱动既可以是电-激励的,也可以是光-激励的,甚至是(电)热-激励的。在调制过程中液晶材料被影响的既可以是分子指向矢的空间分布,亦即

对一定方向入射偏振光的有效折射率空间分布的调制^[81-83],也可以是对液晶材料的所占据的空间尺寸的调制(如对铁电液晶材料)^[84-86]。总之,从光学调制的角度来说,都是对器件性能至关重要的光学延迟的关键因素-光程的调制。

在此领域内可以列举的一些近期工作的例子是:(a)电-激励的,以金属纳米超材料结构作为向列相液晶盒一个基板的,纳米等离子激光光透射可调制控制器件^[81]; (b)电-激励的,以向列相液晶作为金属纳米超材料结构覆盖层的,纳米等离子激光超物质可调光吸收器(MMA-Meta-Materials Absorbers)^[82]; (c)光-激励的,以金属纳米超材料结构作为向列相液晶盒上基板的,纳米等离子激光可调彩色滤波片^[83]; (d)(电)热驱动的,以空间尺寸可调的液晶弹性体作为纳米光子晶体基板的可调选色器^[84-85],以及(e)光-激励的,液晶弹性体调制的 Plasmonic 金属纳米光栅^[86]等等。

由于上述所有的工作中,液晶调制层和纳米等离子激光结构基本上是分立的,所以,随外界各种激励机制而作光程调制的液晶层,可以只作为等离子激光结构的可调制变化的动态边界条件,而出现在整个器件结构的设计,模拟及实验结果的数据处理中。这样,已经开发应用的电磁波与物质相互作用的强力模拟软件,如 FDTD, HFSS 及 COMSOL Multi-physics 等,仍然可以像在静态模拟计算中一样使用。只不过随动态调制范围的加大,而增加计算的工作量而已。

下面通过两个实例来简单介绍第(2)种调制机构的机理及结果和对光学处理的要求。

5.3.1 由金纳米颗粒阵列的 LSPR 直接变换液晶薄膜指向矢结构的全光调控器件^[87]

取决于金属纳米颗粒(NP)的材料本性,尺寸,形状,周围电介质的光学参数及由其组成的纳米阵列的结构参数等因素,在金属纳米颗粒上可以由光激励并承载 LSPR,从而把激励光的能量约束在这些颗粒附近。当密堆积的 NP 结构满足于 $d \ll \lambda$ 的极限条件时(d 是颗粒之间的间距, λ 是入射光的波长),这些 NP 就像一些相互作用的点偶极子,而其远场散射则被强烈地压制。最后的结果就是在这些颗粒之间的空间产生了高度局域的散射场,形成了所熟称的‘热点’(‘hot spots’)。如果将向列相液晶层淀积在由金纳米颗粒(AuNPs)所形成的密堆积层上,则在这些

AuNPs 间隙中由于共振激励所产生的高度局域的散射场就有可能方向性地切换这向列相液晶的指向矢取向,起码在非常贴近于 AuNPs 的层面附近。这个液晶指向矢的‘重新取向’是可逆的和可重复的,而不需要任何光锚泊材料层或外加驱动电场。从而实现了由纯向列相液晶材料的全光调控。图 38 是一个有关上述物理-光学概念的实验样品结构及工作原理简图。

图 38(a)所示的是典型的样品结构。首先,将直径为 30 nm 的金颗粒(AuNPs)层淀积在干净的玻璃盖板(CS)上,再将各向同性态向列相液晶(NLC-5CB)置于干净的玻璃底板(GS)上。最后,将 CS 板盖在 GS 板上,组成实验样品盒。实验中所用的光源分别是:一个调谐到 532 nm 的连续波二极管激光器和一个可调谐的(700~1 000 nm)的 Ti-蓝宝石激光器作为激励光;一个钨卤素灯作为宽谱的白光探测光源。激励光束和白光宽带(WL)探测光束都聚焦在样品中央,而样品结构则固定在一个控温热台上。放置在光路中适当位置的正交偏振片,半波波片及硅放大光强探测器等,则用来测量透过强度及液晶分子指向矢在入射面内的转动。

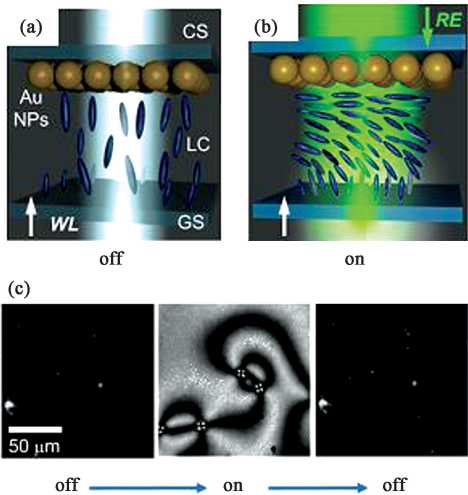


图 38 实验样品结构及工作原理简图. 改编自 Opt. Express, 2015,23:6888

Fig. 38 Experimental sample geometry and the working principle. Adapted from Opt. Express, 2015,23:6888

密堆积的 AuNPs 层提供了垂直于表面的锚泊力,所以 5CB 的分子取向是垂直于玻璃基板

的,正如图 38(a)所示。在 30 ℃和只有 WL 照射的情况下,在偏光显微镜的正交偏振片组合下,透射状态呈暗态,如图 38(c) 左边小图所示的‘off’ 态。当再加上一个波长在 515~560 nm 范围的激励光照射时,如图 38(b)所示,此时 WL 探测光的透射强度有很大的增强,相应的透射图像在一个相当大的面积中变得明亮起来,如图 38(c) 中间小图所示。这指出某些液晶分子的指向矢在样品的表面内重新水平取向。这个状态被称之为开通态(‘on’),此时 AuNPs 提供了接近金纳米颗粒局域的本地水平锚泊。这就使得整个液晶盒中液晶指向矢呈现了一种杂交锚泊状态。一旦附加的激励光源被关断,则透射强度又反转回到原来的暗态,如图 38(c)右面小图所示,则样品又处于关断态(‘off’)。

AuNP 的 LSPR 的共振激励频率是由金颗粒的直径及其周围环境介质的介电性质确定的。对于直径为 30 nm 的 AuNP 悬浮在其缓冲剂及 5CB 中时归一化消光指数谱(散射加吸收)示于图 39(a)中。由于介电常数的差异,相应于 5CB 的谱有稍微的红移。图 39(b)所示的是在不同的泵浦光波长下:0.03 W/cm² 光功率的 $\lambda=532$ nm 及 $\lambda=750$ nm, WL 光的透射强度谱随时间的变化。从图中可以清晰地看出,由于 532 nm 的泵浦光强烈地激励了 AuNP 的 LSPR,从而由在金颗粒间的电偶极子效应产生了具有较强横向电场的‘热点’,使得分布在金颗粒近场的 5CB 指向矢转向水平于盒面排列,则整个盒中呈杂交排列的指向矢分布让 WL 入射光以较强的透过率通过正交偏振片。但是,750 nm 的激励光不会激励任何 AuNP 颗粒上的 LSPR,从而液晶分子指向矢在盒中依然保持均匀的垂直排列,则正交偏振片后的光场依然呈暗态。同时,还可以看出,在开通/关断的过程中,切换速度还是非常快的,而在连续开通中,状态还是相当稳定的。图(c)和(d) 是对于 15 个 30 nm 直径的 AuNP 的六角形密堆积在两个不同的激励波长时(532 nm 和 750 nm)所做的有关散射图样的模拟计算,从(c)中可以看到,在 $\lambda=532$ nm 时‘热点’处电场强度有 10~50 倍的增强,而示于 39(d)中的 $\lambda=750$ nm 时,此散射强度被大大的压制了。这种液晶重取向的波长灵敏性,证实了在如此低的泵浦光功率下(0.03 W/cm²)所观察到的切换现象是来自于在泵浦激

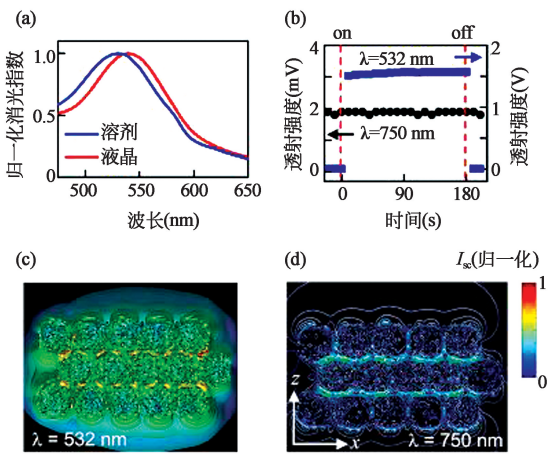


图 39 (a)悬浮在其缓冲溶剂(兰)及 5CB(红)中的 30 nm 直径的 AuNPs 的消光谱。(b)由光探测器对于共振(兰方块)和非共振(黑圆圈)激励所测量的 WL 的透射强度谱。虚线指出了何时激励光打开和关掉。对于在(a)中所示的 AuNP-5CB 激励谱散射电场强度的近场模拟:(c)共振情况(532 nm)和(d)非共振情况(750 nm)。光沿着 Y-轴入射,而沿着 Z-轴偏振。改编自 Opt. Express, 2015,23:6888.

Fig. 39 (a) Extinction spectra of 30 nm AuNPs suspended in its buffer solvent (blue) and in 5CB (red). (b) Transmission of WL as measured by photo-detector for resonant (blue squares) and non-resonant (black circles) excitation. Dashed lines indicate when the excitation light is turned on and off. Near - field simulations of scattered E-field intensity when incident excitation is (c) resonant (532 nm) and (d) non-resonant (750 nm) with the AuNP extinction peak in (a). The incident light is incident along the y-axis and polarized along the z-axis. Adapted from Opt. Express, 2015,23:6888.

光作用下液晶的重新取向,而不是强激励辐射在整个液晶层内引起的加热效应。

以上所述的实验样品装置在原则上实现了,由光激励 AuNPs 的 LSPR 所产生的‘热点’场增强,来驱动表层液晶指向矢重取向,来进行全光控制的器件。但是,考虑到具体的实用,仍然存在着激励光强的强度选择,既不能太大(否则会出现体加热效应),又不能太小(否则 LSPR 层会太薄);以及与 LSPR 层厚度(几十纳米)相比,液晶层厚

度($1\sim 2\ \mu\text{m}$)必须进一步变薄,以提高现有的响应速度(秒的量级)等问题需要在今后的工作中进一步优化。

上面所述的液晶与金属纳米颗粒之间的直接相互作用,从样品的基本结构方面来看,仍然是如前所述的,在液晶与金属纳米颗粒阵列之间具有一个相对清晰分离界面的状态。即液晶可以看作是金属纳米结构阵列的可被调制的环境介质,或金属纳米结构(面)阵列可以看作是液晶(盒)的一个具有可变换驱动(光)电场的覆盖层。只是在金属纳米颗粒(面)阵列间隙局域和液晶分子指向矢取向之间,所建立起的直接的光-电相互作用,可以实现新的调制机制和结果。

然而,对于一个可调制样品的实际制作而言,有一个需要解决的基本的问题就是:要实现大部分所希望的超物质功能,都要求样品有尽量高的金属纳米粒子体浓度,而这又是特别难于达到的。因为,此时纳米颗粒溶液会变得不稳定,而且又有着由于颗粒之间强烈的范德瓦尔斯力所引起的非规则团聚的难点。一般说来,在有机溶剂中,能达到的最大的金属纳米颗粒的体浓度大约是 0.1% ,而对于超物质的实际应用来说,比这要高 $1\sim 2$ 个数量级的体浓度是需要的。所以需要开发制作使液晶材料与具有高体浓度的金属纳米颗粒之间真正互混的样品。

5.3.2 由液晶和光学各向异性金属纳米颗粒互混组成的可调制纳米等离子激元器件

利用纳米颗粒和主体分子之间的软物质相互作用,已经实现了由高体浓度的金纳米圆颗粒和液晶互混组成的可调制超物质并研究了其应用^[88]。由将 $14\ \text{nm}$ 直径的金颗粒掺于处于近晶 A 相的 $8\text{CB}(4\text{-}n\text{-octyl } 4'\text{-cyanobiphenyl})$ 液晶中,得到了金属颗粒体浓度超过 50% 的液晶-金纳米圆颗粒的均匀混合物。这是由液晶 8CB 的近晶 A 相的特点所决定的。近晶 A 相的相态驱使液晶分子垂直于层面而按层排列,有相当大的能量倾向于将金纳米颗粒推于层外,这就有效地防止了不同层中的颗粒聚集。另外,对于在同一层中的纳米颗粒,液晶分子层必定产生形变来包容它们。液晶分子层的这个强烈的弯曲形变增加了额外的自由能需求,因为液晶分子更倾向于平整的层面。因此,两个陷于同一个分子层的纳米颗粒也不能够彼此过于靠近,因为这将更强烈地畸变

液晶分子层。用这个办法,可以制备出有着非常高的纳米颗粒体浓度的大体积的超物质材料,从而开辟了许多新的应用的可能途径。随着金纳米颗粒体浓度的增加,样品的 LSPR 吸收峰有着明显的红移。同时,随着这些颗粒体浓度的提高,吸收强度也明显加强。

上面所述的金纳米颗粒(GNP)是圆球状的,其本身的 LSPR 是对称而没有方向性的,仅受到激励光电场的偏振方向及颗粒阵列状况的节制。但是如果这些纳米颗粒是有方向性的(如纳米棒等),其本身的 LSPR 就是各向异性的,而且这些各向异性的金属纳米颗粒本身又有一个排列序的问题需要考虑。这样,这些金属纳米颗粒在(有序和各向异性)液晶(LC)中的有序排列及它们之间的各向异性-各向异性相互作用,就有可能组成一种新的可为外加电场,激励光及其它外加激励而调制的超物质结构。这将会导致更有效和更经济的技术去成就新基础科学的蓬勃发展。这实际上是一种各向异性的有机(液晶)分子与各项异性的无机(金属)纳米颗粒之间的互混及相互作用和彼此影响的新课题。

然而,实现这种可调制的亚观尺度的 GNP-LC 复合物的最大的障碍就是这些纳米颗粒在液晶中的较差的分散性。这是由于在分子尺寸和几百纳米之间的亚观尺度上,这些纳米尺度的颗粒有着较强的聚集倾向,使得这些在液晶中的固体微粒较难于控制和对其行为也了解甚差。正是由于难于控制这些相对于液晶分子较大的纳米颗粒所引起的液晶指向矢分布的弹性畸变,使得弹性中介力通过‘分享’由不同单个的纳米颗粒所引起的畸变去实现弹性自由能的最小化,从而促成了这些纳米颗粒的聚集倾向。此外,较高浓度散布的各向异性纳米颗粒的取向切换也是极具挑战性的问题。

(A)金属纳米棒长轴或金属纳米板板面水平锚泊于液晶指向矢的 GNP-LC 超物质^[89]

为了得到易于对低压电场和低强度光辐射响应的,在液晶中远距离取向的,各向异性金纳米颗粒的向列相分布,这些颗粒的表面首先用聚合物钝化,以施加一个弱的切向边界状态用于取向各向异性的主体液晶分子。这样就缓和了由这些纳米颗粒的表面边界状态所产生的弹性畸变,而不会产生附加的弹性中介力相互作用。这种聚合物

稳定的金纳米颗粒(GNPs)不仅仅在各向同性介质中,而且在液晶主体的(各向异性)中介相都工作的很好。类似于双向性染料分子在宾-主液晶器件中,GNPs 也会跟随描述本地液晶分子平均取向的指向矢 $\mathbf{N}$ 而切换。这种各向异性的表面相互作用导致了具有强烈的偏振敏感性的,可由电压和光调制的表面等离子激元共振 (SPR)。

实验样品的制备过程如下。首先由溶液法制备其平均直径和长度分别为 $20\text{ nm}\times 50\text{ nm}$ 和 $14\text{ nm}\times 88\text{ nm}$ 的短的及长的金纳米棒(GNPs),然后用乙二醇(ethylene glycol - thiol-terminated methoxy-poly, mPEG-SH)处理 GNPs 的表面,以弱化液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 和纳米棒表面之间的相互作用及使 GNPs 更易于散布到向列相液晶 5CB(4-cyano-4'-pentylbiphenyl)中去。在强力搅拌下,首先使 GNPs 极好地散布于 5CB 的各向同性相中,然后再缓慢降温到液晶的向列相。这个步骤大大地降低了纳米颗粒(棒)在 5CB 中的聚集,使得最后在液晶中只有分离的 GNPs 散布。液晶盒是由两片镀有 ITO 透明导电层的玻璃基片组成的。在玻璃基片上首先进行定向摩擦,然后旋涂上光锚泊剂层 - PAAD-22 (azobenzene polymer),以取向 5CB 的指向矢 $\mathbf{N}$ 。以线偏振的兰光照射来确定 $\mathbf{N}$ 的边界状态,而且这照射蓝光的偏振的空间取向可以由具有 $1\,024\times 768$ 个畴的液晶微显示器逐点调制。在 5CB 向列相液晶主体介质中,短和长纳米棒的纵向 SPR 峰分别移动到 690 nm 和 $1\,080\text{ nm}$ 。像‘宾体’染料分子在液晶‘主体’中一样,散布的纳米棒也会跟随着在厘米尺度上由表面摩擦或偏振光照射光锚泊层所控制的液晶指向矢 $\mathbf{N}$,如图 40 中(a)和(b)所示。因此,它们在偏光显微镜下的照片也取决于 $\mathbf{N}$ 和入射光偏振方向 $\mathbf{P}$ 之间的夹角,如图 40 中的(c)和(d)所示。

由于金属纳米颗粒棒形状上的各向异性,它们的纵向和横向的 SPR 是彼此不同的,所以锚泊取向的纳米棒-液晶混合物的消光谱取决于激励光的偏振方向 $\mathbf{P}$ 。纳米棒的取向标量序参数可以由其消光谱来确定, $S = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, 此处 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别是在 $\mathbf{P} \parallel \mathbf{N}$ 和 $\mathbf{P} \perp \mathbf{N}$ 时纵向 SPR 的消光系数的峰值。对于文献[89]所述的样品,短纳米棒是 $S=0.537$,而长纳米棒则有 $S=0.610$ 。由电场锚泊在各向同性流体中

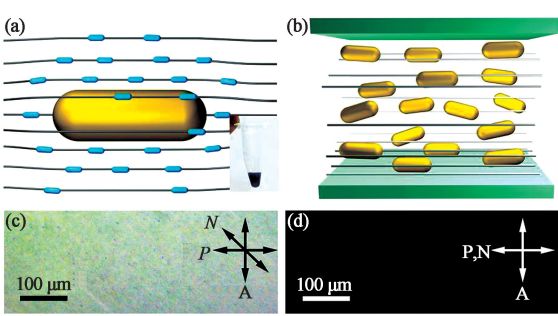


图 40 金纳米棒在向列相液晶中的锚泊. (a) 具有弱的切向边界条件的纳米棒在棒状液晶分子(兰绿色的)中的状态. 小插图是装有 GNP-LC 混合物的试管. (b) 散布的金纳米棒跟随液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 排列的简图. (c, d) GNP-LC 混合物的偏振光显微镜照片,激励光偏振方向 $\mathbf{P}$ 与液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 之间的夹角是(c) 45° 和(d) 0° . 改编自 NanoLett. 2014, 14: 4071.

Fig. 40 Alignment of gold nanorods in a nematic LC. (a) Schematic of a nanorod with weak tangential boundary conditions for (cyan) rodlike LC molecules. The inset shows a vial with the GNP-5CB dispersion. (b) Schematic of dispersed nanorods following $\mathbf{N}$. (c, d) POM micrographs of the GNP-LC composite with $\mathbf{N}$ at (c) 45° and (d) 0° to $\mathbf{P}$. Adapted from Nano Lett. 2014, 14: 4071.

的类似颗粒需要 $10^2\sim 10^5\text{ V}$ 的电压,这显然极大地限制了这些颗粒在诸如显示器件中的应用。但是,由于来自于主体液晶的中介作用,这种液晶-GNPs 体系在低至 1 V 的电压驱动下,纳米棒的长轴就可以跟随 $\mathbf{N}$ 而集体转动。

在平行锚泊的液晶盒中及用零或低电压驱动时,如果通过偏振片的入射激励白光的光电场 $\mathbf{E}$ 沿着指向矢 $\mathbf{N}$ 振荡,则其纵向 SPR 被激励。对于短的金纳米棒,其结果示于图 41(a)中,显然此时液晶盒呈现绿色。由于 5CB 具有正的(低频)介电常数,因此,在施加高驱动电压时, $\mathbf{N}$ 和纳米棒都变成垂直于盒面,所以金纳米棒的横向的 SPR 被激励(图 41b),则液晶盒转而呈现红色,也如图 41(a)所示。

由于 GNPs 在液晶主体中的序参数 S 是相当小于 1 的,所以使得金纳米棒并不能完美地随着 $\mathbf{N}$ 沿驱动电场排列。再加之,由于液晶指向矢在盒锚泊表面受到表面锚泊剂层的约束,所以,尽

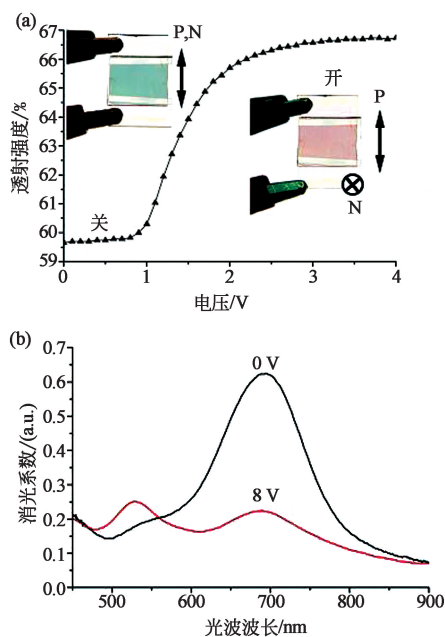


图 41 由短金纳米棒和 5CB 组成等离子激元-主液晶结构的电切换. 改编自 NanoLett. 2014, 14:4071.

Fig. 41 Electric switching of plasmonic guest-host LCs with short gold nanorods. Adapted from Nano Lett. 2014, 14:4071.

管在相当高的驱动电场下,液晶指向矢和金纳米棒也都不会完全沿驱动电场取向。虽然,有很多诸如此类的因素会影响着等离子激元-液晶组合物的动态效应,然而从总体上来说,它还是相当接近于原始的液晶态的结果的。

除了金属纳米棒以外,向列相液晶也可以取向锚泊其他形状的各向异性的 GNPs。向列相液晶倾向于将纳米板的大面积一面平行于其指向矢 N 锚泊,并可以让其板面自由绕其指向矢 N 转动。如图 42(a),(b)所示,对于一个尺度为 $50\text{ nm} \times 13\text{ nm}$ 的等边三角形金纳米板,其板面法线平均来说是垂直于液晶指向矢 N 的,并可以由于热涨落而绕其转动。这就可以在实验上提供一个对激励光偏振敏感的各向异性的 LSPR 消光谱。因此,跟纳米棒的情况类似,同样可以用来激励偏振方向不同的 LSPR 消光谱及由外加驱动电场来加以调制。

对于这种金属纳米板来说,其 SPR 共振可以分为分为在面(in-plane)和离面(out-plane)两种本征模式。当激励光是平行于板面而偏振时,可以激励 in-plane SPR 模式,而当激励光垂直于板

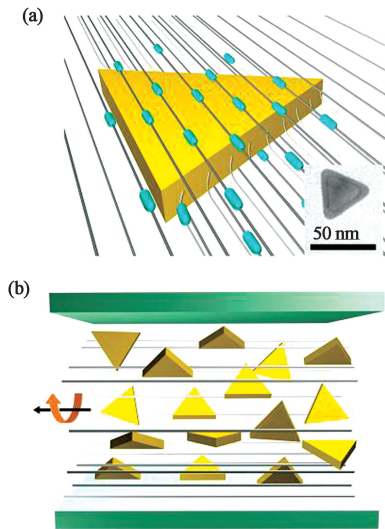


图 42 由锚泊的金属纳米板和液晶组成的等离子激元-主液晶混合物。(a) 液晶分子(兰绿色)和具有三角形边界状态的纳米板。插图是其 TEM 图像。(b) 板面法线平均垂直于液晶指向矢 N 锚泊的简图. 改编自 NanoLett. 2014, 14:4071.

Fig. 42 Plasmonic guest-host LCs with aligned nanoplatelets. (a) Schematic of a platelet with tangential boundary conditions for (cyan) LC molecules with the inset showing its TEM image. (b) Schematic of dispersion with platelet normals aligned, on average, orthogonally to N . Adapted from Nano Lett. 2014, 14:4071.

面而偏振时,比 in-plane 模式稍具一点蓝移的 out-plane SPR 被激励。描述金纳米板法线取向的标量序参数是: $S = 2(A_V/A_l - 1) \approx -0.350$, 此处 A_V 和 A_l 是盒中金纳米板的非偏振激励光的消光强度,分别测量于垂直的 N 和将液晶在 45°C 融为各向同性相之后。这是由于板面法线(相当于这纳米板的指向矢)平均是垂直于其取向来源-液晶的指向矢 N 的,所以这金纳米板在这复合物中的取向标量序参数是取负值的^[90]。

(B)金属纳米棒长轴或金属纳米板板面垂直锚泊于液晶指向矢的 GNP-LC 超物质^[91]

当然,液晶指向矢也可以垂直锚泊于混于液晶中的金属纳米棒长轴或金属纳米板的板面,如图 43 所示。与前面所述情况正好相反,金属棒的长轴(其‘指向矢’方向)是垂直于锚泊它的液晶指向矢 N 的,所以其排列取向的标量序参数是负

的。而金属纳米板的板面法线(其‘指向矢’方向)则由于平行于 $\mathbf{N}$,使其取向的标量序参数仍保持为正值。

垂直锚泊剂 DNOAP ($\text{N,N-dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxysilyl chloride}$) 可以用于处理金属纳米颗粒的表面,使液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 垂直于这些表面的法线方向而锚泊,对于具有平面和曲面边界的类胶体微粒皆如此。

散布于均匀锚泊的 5CB 液晶盒中的金-银纳米板(GANPs)也显示了明显的取向序,尽管平均说来,它是平行于均匀锚泊的液晶的远场指向矢的。当然,其标量取向序参数 S 是正值。正像前面所述的液晶指向矢切向锚泊于纳米颗粒表面的情况类似,由这种用 DNOAP 表面锚泊剂处理的,均匀散布于液晶的并使液晶指向矢垂直锚泊于其表面的金属纳米棒和纳米板和向列相液晶所组成的超物质材料,同样具有对入射激励光偏振敏感的,可以容易为外界驱动电场,光激励等调制的特性。

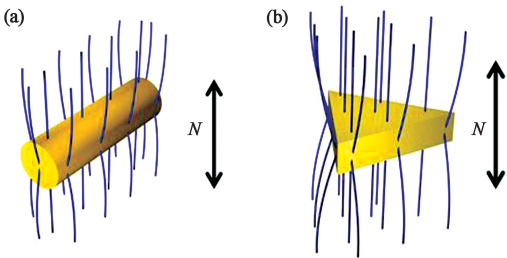


图 43 (a)金纳米棒(GNR)垂直于液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 锚泊简图.(b)正三角形金-银纳米板(GSNP)板面垂直于液晶远场指向矢 $\mathbf{N}$ 锚泊简图.改编自 Nano 2015, 9:3097.

Fig. 43 (a) A schematic showing a GNR aligned perpendicular to $\mathbf{N}$. Dispersion of GSNPs of different aspect ratios in a nematic LC. (b) A schematic showing a triangular GSNP aligned perpendicular to the far-field $\mathbf{N}$. Adapted from Nano 2015, 9:3097.

以上所述的理论分析和实验结果说明,由改变均匀分布的液晶指向矢 $\mathbf{N}$ 和具有弱切向边界条件的 LC-GNP 界面之间的的相对取向,可以产生弱表面相互作用,并能用来控制各向异性的 GNPs 在液晶中的极好散布和长程取向。由于这种可用于弯曲形的纳米颗粒表面上的技术手段,开辟了将各种各向异性的纳米颗粒均匀地分散于

各向异性的有机物(液晶)中去的新途径,而且这种金属纳米颗粒-向列相液晶(GNP-NLC)结构既可以用于可见光,又可以工作于近红外光谱领域,从而大大地拓展了这种新型超物质材料的研究开发及应用的领域。这包括设计和制造具有奇异性能的杂交纳米结构材料;自组制备电子-光学和全-光学器件,包括可调制纳米天线,等离子激元衍射元件,智能窗口材料,可调制的等离子激元偏振片等等。另外,从基础研究的角度来看,这种各向异性纳米颗粒的有序散布有可能会具有低对称性及各种新颖性质的观念上全新的介观相。

从液晶物理的光学研究方法方面来看,上述的金属纳米颗粒-向列相液晶(GNP-NLC)新材料,提供了一种新颖的,具有不同尺度范围的,纳米级的有机各向异性-无机各向异性结构长程有序混合的光学研究客体。尽管无论从样品材料的制备,光学应用实验的安排及结果的获取,还是实验数据的分析和处理等方面,都做了不少的工作并取得了相应的结果,但是在光学研究方面基本上仍然处于定性/半定量的阶段。当然,从原则上讲,这仍然是一个光电磁波与物质的相互作用的问题,属于麦克斯韦方程与物质方程的处理范围,应该可以由已经开发应用的诸多数据处理及模拟计算软件,如 FDTD, HFSS 及 COMSOL Multi-physics 等来加以处理。但是,对于从具体样品介质光学内涵的标定,到样品结构的边界条件的准确设定等,这些对于模拟计算和数据处理至关重要的条件,仍然尚属阙如。另外,如何从正确的物理图像出发,简化和提取这种仍然基本上属于导波腔(填充了有机各向异性-无机各向异性结构长程有序混合物的)的光学结构的基本的光学要素,去建立一个简化而又实用的定量的光学处理手段,也是值得努力的方向。当然,其结果又会反过来促进对于这新型材料结构的物理-光学过程的理解,并对这一新型光学材料的设计提供新的思路。所以,这一新型的 GNP-NLC 材料的开发和应用,又对液晶物理的光学研究提出了新的挑战和发展方向。

本节的内容着重指出了:液晶由于同时具有液态和晶态的特点,所以易于组装,并易于在外界条件(光、电、磁及热等)的激励下调制其平均指向矢取向及相态,即具有可流动性的、可调制的光学各向异性(双折射)的优异性能。因此,液晶对于

纳米等离子激元共振器件的光学调制是一个非常优异的待选材料。自20世纪末,等离子激元共振及纳米级超材料共同掀起近代光子学的新高潮以来,液晶参与的材料组装及器件调制领域已经出现了大量的前沿突破,并继续呈方兴未艾之势。上面所介绍的几个例子,只是简单地揭示了一下这个领域的巨大发展潜力而已。

6 结 论

本综述以液晶这一学科的纵向发展历史为轴线,介绍和讨论了在液晶物理研究及器件开发应用中的光学研究方法的进展,并前瞻其发展趋势。

首先应该指出的是,在本综述提到的晶体光学和液晶光学其实都是在光电磁波与(类)固体物质相互作用范畴内的。只不过在此综述中,晶体光学指的是一块其指向矢有固定均匀取向的单晶与光电磁波的相互作用,正像描述一块天然的固体单晶的光学响应那样。一般说来,它往往是以 2×2 琼斯(Jones)矩阵为基础的近似的处理方法。因为液晶这一新物态的发现和命名,就是以其特性为‘可流动的晶体’起步的,所以在液晶物理的初始和常规的光学研究中,也就首先借用了这一经典的晶体光学的概念和研究方法。当然,正如在此综述中所阐述的那样,这是不准确的,不严格的,甚至是可能产生误差和错误的。

在液晶物理的光学研究中,实际测试和应用的液晶材料大多是锚泊和局限在液晶盒中的,是

一个由多层介质膜所组成的光学系统。尤其是作为器件的核心部分的液晶层,在光学上往往是一个其指向矢可以在盒空间做静态/动态非均匀分布的各向异性薄膜。为正确地表征液晶材料本身的光学参数和其在液晶盒中的结构参数及响应变化等物理现象,本综述着重介绍了以描述和处理这种多层介质薄膜系统的 4×4 波曼(Berreman)矩阵为基础的光学方法在液晶物理研究中的应用,并称之为液晶光学。其中,现代光学所发展起来的光导波技术,光学表面波技术及它们之间的相互作用及耦合影响和液晶材料对其调制及应用等等,都加以了较为详细地介绍和比较。

作为液晶物理的基础研究及液晶器件的开发设计等应用研究的核心所在,在液晶盒中所填充的光学各向异性材料—液晶薄膜层本身,也在不断地开拓发展和变化中。近年来以光学纳米技术为基础而蓬勃发展的光学超材料(Optical meta-materials)也大大地拓展了液晶盒中的主动介质的光学组成。各种各样的液晶材料的混合物极大地丰富了液晶(盒)器件的功能范围。对于这一新兴领域的最新发展状态,本综述也进行了相应的涉猎和介绍尤其是在最后,重点介绍和讨论了刚刚开拓发展的,作为有机各向异性材料的液晶与无机各向异性材料的异型金属纳米颗粒的有序混合物,在液晶(盒)器件中的表现及应用前景和对于其光学测试及表征的挑战。

致谢:作者感谢清华大学科研发展基金(No. 120050121)对本文的支持。

参 考 文 献:

- [1] REINITZER F. Beiträge zur kenntniss des cholesterins [J]. *Montash. Chem.*, 1888, 9(1): 421-41.
- [2] LEHMANN O. On flowing crystals [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, 4: 462-72.
- [3] KLEMAN M. *Points, Lines and Walls in Liquid Crystals, Magnetic Systems and Various Ordered Media* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1983.
- [4] DE GENNES P G, PROST J. *The Physics of Liquid Crystals* [M]. 6th ed. Oxford: Clarendon Press, Oxford University Press, 1993.
- [5] 谢毓章. 液晶物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
XIE Y Z. *Liquid Crystal Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1988. (in Chinese)
- [6] MAUGUIN C B. Sur les cristaux liquides de Lehmann [J]. *Bull. Soc. Min.*, 1911, 34: 71-117.
- [7] LUCKHURST G R. Biaxial nematic liquid crystals: fact or fiction [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 393(1/2): 40-52.
- [8] SENYUK B, WONDERLY H, MATHEWS M, et al. Surface alignment, anchoring transitions, optical properties, and topological defects in the nematic phase of thermotropic bent-core liquid crystal A131 [J]. *Phys. Rev. E*,

- 2010, 82(4): 041711.
- [9] JONES R C. New calculus for the treatment of optical systems. I. Description and discussion of the calculus [J]. *J. Opt. Soc.*, 1941, 31(7): 488-93.
- [10] YEH P, GU C. Jones Matrix Method[M]//*Optics of Liquid Crystal Displays*, New York: Wiley, 1999: 103-160.
- [11] 彼得·J.柯林斯. 液晶-自然界中的奇妙物相[M]. 阮丽真译. 上海: 上海科技教育出版社, 2002.
COLLINGS P J. Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter[M]. Ruan L Z trans., Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2002. (in Chinese)
- [12] FRANCON M. *Handbuch der Physik XXIV*[M]. FLÜGGE S, ed. Berlin: Springer, 1956: 441-45.
- [13] SCHEFFER T J, NEHRING J. Accurate determination of liquid-crystal tilt bias angles [J]. *J. Appl. Phys.*, 1977, 48(5): 1783-1792.
- [14] SHIROTA K, YAGINUMA M, ISHIKAWA K, *et al.* Modified crystal rotation method for measuring high pretilt angle in liquid crystal cells [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, 34(9A): 4905-906.
- [15] GWAG J, LEE S, HO-PARK K, *et al.* High pretilt angle measurement by extended crystal rotation method [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 412(1): 331-333.
- [16] HWANG S J, HSU M H. Heterodyne method for determining the surface tilt angle of nematic liquid-crystal displays [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2006, 14(11): 1039-1043.
- [17] AKAHANE T, KANEKO H, KIMURA M. Novel method of measuring surface torsional anchoring strength of nematic liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35(8): 4434-437.
- [18] KUO L Y, LEE K L, WU J J. Method for measuring twist angle of nematic liquid crystal cell [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45(11): 8775-8777.
- [19] LEE C H, ELSTON S J, Raynes E P. Small twist angle measurement in homogeneously aligned liquid crystal cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(9): 093507/1-3.
- [20] LEE C H, SALTER P, RAYNES E P, *et al.* Analytic twist angle measurement in liquid crystal cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(8): 083505/1-3.
- [21] BORN M, WOLF E. *Principles of Optics*[M]. 5th ed. Oxford, New York: Pergamon Press, 1975.
- [22] CHEN K H, CHANG W Y, CHEN J H. Measurement of the pretilt angle and the cell gap of nematic liquid crystal cells by heterodyne interferometry [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(6): 14143-14149.
- [23] JIN S G. Simultaneous determination of the pretilt angle and the cell thickness of a liquid crystal cell [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114(2): 124511.
- [24] LIU M H, KUO W C, WEI H C, *et al.* Cell parameter measurement of a twisted nematic liquid crystal device using interferometric polarimeter under normal incidence [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(9): 8759-8766.
- [25] TANG S T, KWOK H S. Transmissive liquid crystal cell parameters measurement by spectroscopic ellipsometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(1): 80-85.
- [26] PINZÓN P J, PÉREZ I, SÁNCHEZ-PENA J M, *et al.* Spectral method for fast measurement of twisted nematic liquid crystal cell parameters [J]. *Appl. Opt.*, 2014, 53(23): 5230-5237.
- [27] BERREMAN D W, SCHEFFER T J. Bragg reflection of light from single-domain cholesteric liquid-crystal films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25(13): 902.
- [28] AZZAM R M A, BASHARA N M. *Ellipsometry and Polarised Light*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1987.
- [29] YANG F Z, SAMBLES J R. The influence of surface reflectivities on measurement of the torsional anchoring strength of nematic liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(7): 3998-007.
- [30] YANG K H. Measurements of empty cell gap for liquid-crystal displays using interferometric methods [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, 64(9): 4780-781.
- [31] YANG F Z, SAMBLES J R, BRADBERRY G W. Guided modes and related optical techniques in liquid crystal alignment studies[M]//*The Optics of Thermotropic Liquid Crystals* ELSTON S J, SAMBLES J R, eds. London: Taloy and Francis Ltd, 1998, 85-95.
- [32] YANG F Z, SAMBLES J R. Physical properties of liquid crystals: nematics [M]// *Measurements of Physical*

- Properties of Nematic Liquid Crystals by Guided Wave Techniques*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 2001: 344.
- [33] YANG F Z, SAMBLES J R. Guided mode studies of liquid crystal layers[M]//*Nanotechnology and Nano-Interface Controlled Electronic Devices*, Oxford: Elsevier Science, 2003, 271-312.
- [34] WELFORD K R, SAMBLES J R, CLARK M G. Guided modes and surface plasmon-polaritons observed with a nematic liquid crystal using attenuated total reflection [J]. *Liq. Cryst.*, 1987, 2(1): 91-105.
- [35] ELSTON S J, SAMBLES J R, CLARK M G. Determination of the director alignment in a ferroelectric liquid crystal device by observation of optical modes [J]. *J. Mod. Opt.*, 1989, 36(8): 1019-1025.
- [36] HUNSPERGER R G. *Integrated Optics: Theory and Technology* [M]. 3rd ed. New York: Springer Verlag, 1991.
- [37] BORN M, WOLF E. *Principles of Optics*[M]. 5th ed. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [38] LAVERS C R, SAMBLES J R. Wavelength characterisation of ferroelectric liquid crystal cells [J]. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(4): 729-734.
- [39] YANG F Z, SAMBLES J R. The optical tensor configuration in a surface stabilized ferroelectric liquid crystal determined by using half leaky guided modes [J]. *Liquid Crystals*, 1993, 13(1): 1-11.
- [40] YANG F Z, SAMBLES J R. Optical characterization of liquid crystals by means of half-leaky guided modes [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1993, 10(5): 858-866.
- [41] YANG F Z, JEWELL S A, RUAN L Z, *et al.* Complex permittivities of a nematic liquid crystal in a hybrid-aligned cell [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 2007, 24(3): 527-531.
- [42] ABBATE G, TKACHENKO V, MARINO A, *et al.* Optical characterization of liquid crystals by combined ellipsometry and half-leaky-guided-mode spectroscopy in the visible-near infrared range [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101(7): 073105/1-9.
- [43] YANG F Z, SAMBLES J R. Optical fully leaky mode characterization of a standard liquid-crystal cell [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1999, 16(3): 488-97.
- [44] YANG F Z, SAMBLES J R, DONG Y M, *et al.* Fully leaky guided wave determination of the polar anchoring energy of a homogeneously aligned nematic liquid crystal [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(6): 2726-2735.
- [45] Jewell S A, SAMBLES J R. Fully leaky guided mode study of the flexoelectric effect and surface polarization in hybrid aligned nematic cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(1): 19-24.
- [46] YANG F Z, DONG Y M, RUAN L Z, *et al.* Delay effect of switch-on in a supertwisted nematic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(21): 5070-5072.
- [47] RUAN L Z, SAMBLES J R. Leaky-wave exploration of two-stage switch-on in a nematic pi-cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(5): 052502/1-3.
- [48] RUAN L Z, SAMBLES J R. Flow-induced twist-compression in a twisted nematic cell [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90(16): 168701.
- [49] JEWELL S A, SAMBLES J R. Dynamic response of a dual-frequency chiral hybrid aligned nematic liquid-crystal cell [J]. *Phys. Rev. E*, 2006, 73(1): 011706/1-7.
- [50] JEWELL S A, SAMBLES J R. Backflow in the relaxation of a hybrid aligned nematic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(19): 3156-3158.
- [51] YANG F Z, DONG Y M, RUAN L Z, *et al.* Dynamical process of switch-off in a supertwisted nematic cell [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96(1): 310-315.
- [52] BORN M, WOLF E. *Principles of Optics*[M]. 5th ed. Oxford, New York: Pergamon Press, 1975.
- [53] PINES D. Collective energy losses in solids [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1956, 28(3): 184-198.
- [54] SPROKEL G J, SANTO R, SWALEN J D. Determination of the surface tilt angle by attenuated total reflection [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 68(1): 29-38.
- [55] ELSTON S J, SAMBLES J R. Polarization conversion using prism-coupled surface plasmon-polaritons [J]. *J. Mod. Opt.*, 1991, 38(7): 1223-1227.
- [56] Abdulhalim I. Surface plasmon TE and TM waves at the anisotropic film - metal interface [J]. *J. Opt. A: Pure*

- Appl. Opt.*, 2009, 11(1): 015002.
- [57] RUAN L Z, YANG F Z, SAMBLES J R. Otto-coupled surface plasmons in a liquid crystal cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(17): 171102.
- [58] CHU K C, CHEN C K, SHEN Y R. Measurement of refractive indices and study of isotropic-nematic phase transition by the surface plasmon technique [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 59(1-2): 97-108.
- [59] CHAO N M, CHU K C, SHEN Y R. Local refractive index measurement on a cholesteric liquid crystal using the surface plasmon technique [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 67(1): 261-275.
- [60] CHANG L, ZHAO J A, WANG X J. Anchoring properties of nematic liquid crystals studied using the attenuated total reflection method [J]. *Liquid Crystals*, 1987, 2(3): 251-260.
- [61] WELFORD K R, SAMBLES J R. Detection of surface director reorientation in a nematic liquid crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50(14): 871-873.
- [62] ELSTON S J, SAMBLES J R. The observation of half splayed states in ferroelectric liquid crystal filled cells by the excitation of optic modes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, 29: L641-L644.
- [63] YANG F Z, RUAN L Z, JEWELL S A, *et al.* Coupled surface plasmons and optical guided wave exploration of near-surface director profile [J]. *New Jour. Phys.*, 2007, 9(3): 49-59.
- [64] YANG F Z, RUAN L Z, SAMBLES J R. Exploration of the surface director profile in a liquid crystal cell using coupling between the surface plasmon and half-leaky optical guided modes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(15): 151103/1-3.
- [65] RAETHER H. Roughness on silver films [J]. *Surf. Sci.*, 1984, 140(1): 31-36.
- [66] LESLIE F M. Distortion of twisted orientation patterns in liquid crystals by magnetic fields [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1970, 12(1): 57-72.
- [67] SARID D. Long-range surface-plasma waves on very thin metal films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47(26): 1927-1930.
- [68] ZOGRAFOPOULOS D C, BECCHERELLI R, TASOLAMPROU A C, *et al.* Liquid - crystal tunable waveguides for integrated plasmonic components [J]. *Photon. Nanostruct. - Fundament. Appl.*, 2013, 11(1): 73-84.
- [69] 杨傅子. 从 Plasmon 到 Nanoplasmonics——近代光子学前沿及液晶在其动态调制中的应用 [J]. *物理学报*, 2015, 64(12): 124214/1-29.
- YANG F Z. From plasmon to nanoplasmonics-the frontiers of modern photonics and the role of liquid crystals in tuneable nanoplasmonics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(12): 124214/1-29. (in Chinese)
- [70] MIE G. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions [J]. *Ann. Phys.*, 1908, 25(3): 377-45.
- [71] EBBESEN T W, LEZEC H J, GHAEMI H F, *et al.* Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays [J]. *Nature*, 1998, 391(6668): 667-669.
- [72] PENDRY J B, HOLDEN A J, ROBBINS D J, *et al.* Magnetism from conductors, and enhanced non-linear phenomena [J]. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1999, 47(11): 2075-2084.
- [73] SHELBY R A, SMITH D R, SCHULTZ S. Experimental verification of a negative index of refraction [J]. *Science*, 2001, 292(5514): 77-79.
- [74] PENDRY J B, SCHURIG D, SMITH D R. Controlling electromagnetic fields [J]. *Science*, 2006, 312(5781): 1780-1782.
- [75] LEONHARDT U. Optical conformal mapping [J]. *Science*, 2006, 312(5781): 1777-1780.
- [76] CHEN H S, ZHENG B. Broadband polygonal invisibility cloak for visible light [J]. *Sci. Rep.*, 2012, 2: 255.
- [77] BLACKIE E J, LE RU E C, ETCHEGOIN P G. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of non-resonant molecules [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(40): 14466-14472.
- [78] YU N F, GENEVET P, KATS M A, *et al.* Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction [J]. *Science*, 2011, 334(6054): 333-337.
- [79] ZHANG J F, MACDONALD K F, ZHELUDEV N I. Controlling light-with-light without nonlinearity [J]. *Light*

- Sci. Appl.*, 2012, 1: e18.
- [80] NOGINOV M A, ZHU G, BELGRAVE A M, *et al.* Demonstration of a spaser-based nanolaser [J]. *Nature*, 2009, 460(7259): 1110-1112.
- [81] BUCHNEV O, OU J Y, KACZMAREK M, *et al.* Electro-optical control in a plasmonic metamaterial hybridised with a liquid-crystal cell [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(2): 1633-1638.
- [82] SHREKENHAMER D, CHEN W C, PADILLA W J. Liquid crystal tunable metamaterial perfect absorber [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(17): 177403.
- [83] LIU Y J, SI G Y, LEONG E S P, *et al.* Light-driven plasmonic color filters by overlaying photoresponsive liquid crystals on gold annular aperture arrays [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(23): OP131-OP135.
- [84] WU G L, JIANG Y, XU D, *et al.* Thermoresponsive inverse opal films fabricated with liquid-crystal elastomers and nematic liquid crystals [J]. *Langmuir*, 2011, 27(4): 1505-1509.
- [85] JIANG Y, XU D, LI X S, *et al.* Electrothermally driven structural colour based on liquid crystal elastomers [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(24): 11943-11949.
- [86] LAVOCAT J C. *Active photonic devices based on liquid crystal elastomers, Fabrication and applications* [D]. Photonic Science Physics Department, LENS - ICFO, December 2013.
- [87] QUINT M T, DELGADO S, PAREDES J H, *et al.* All-optical switching of nematic liquid crystal films driven by localized surface plasmons [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(5): 6888-6895.
- [88] PRATIBHA R, PARK K, SMALYUKH I I, *et al.* Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(22): 19459-19469.
- [89] LIU Q, YUAN Y, Smalyukh I I. Electrically and optically tunable plasmonic guest-host liquid crystals with long-range ordered nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(7): 4071-077.
- [90] LIU Q K, SENYUK B, TANG J W, *et al.* Plasmonic Complex fluids of nematiclike and helicoidal self-assemblies of gold nanorods with a negative order parameter [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(8): 088301.
- [91] ZHANG Y, LIU Q K, MUNDOOR H, *et al.* Metal nanoparticle dispersion, alignment, and assembly in nematic liquid crystals for applications in switchable plasmonic color filters and e-polarizers [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3097-3108.

作者简介:杨傅子(1945—),男,浙江上虞人,博士,教授,主要从事薄膜光学物理、液晶物理及液晶光学研究。E-mail: yangfz@tsinghua.edu.cn