

國立交通大學

電子物理系 碩士論文

在兆赫波段下 PAA 和 MBBA 兩種液態晶體的光學常數

The optical constants of the liquid crystals 4,4'-Azoxyanisole
and N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline in THz range

研究生：古正彬

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國九十八年七月

在兆赫波段下 PAA 和 MBBA 兩種液態晶體的光學常數

The optical constants of the liquid crystals 4,4'-Azoxyanisole
and N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline in THz range

研 究 生：古正彬

Student : Cheng-Pin Ku

指 導 教 授：趙如蘋 教授

Advisor : Prof. Ru-Pin Pan

國 立 交 通 大 學

電 子 物 理 系 研 究 所

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

在兆赫波段下 PAA 和 MBBA 兩種液態晶體的光學常數

研究生：古正彬

指導教授：趙如蘋 教授

國立交通大學電子物理系碩士班

摘 要

液態晶體的折射係數、吸收係數以及雙折射性，都是液態晶體在光學性質上的重要光學常數。兆赫波時域頻譜探測是研究物質在兆赫波段下光學性質很有用的一種方法，它可以提供我們在兆赫波通過待測物的電場強度以及相位的資訊。

我們利用兆赫波時域頻譜儀 (THz-TDS) 量測 MBBA 和 PAA 這兩種典型的向列型液晶。經由分析，實驗結果顯示 MBBA 液晶在兆赫波段下的雙折射率範圍為 $0.080 \sim 0.127$ ，且在 $0.2 \sim 1.6\text{THz}$ 範圍內沒有明顯的吸收頻譜。PAA 液晶在溫度 118°C 的兆赫波段下的雙折射率約為 0.06 ，且在 $0.2 \sim 1.2\text{THz}$ 範圍內沒有明顯的吸收頻譜。

The optical constants of the liquid crystals 4,4'-Azoxyanisole and N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline in THz range

Student : Cheng-Pin Ku

Advisor : Prof. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The refractive index, the index of absorption and the birefringence are all important optical constants in optics. Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) is an useful method to investigate the optical characters of the matters in THz range, and it can provide the information of the phase and amplitude of the electrical field when THz wave passes the sample.

We measure the two liquid crystals PAA and MBBA by using THz-TDS. It shows that the birefringence of MBBA is between 0.080 ~ 0.127, and there is no apparent absorption spectrum between 0.2 ~ 1.6THz. It shows that the birefringence of PAA at 118°C is about 0.06, and there is no apparent absorption spectrum between 0.2 ~ 1.2THz.

誌 謝

碩士班這兩年的時間，首先要感謝趙如蘋老師的指導。每次在實驗上遇到問題時，總是能從老師那邊得到許多幫助跟啟發，老師嚴謹的研究態度還有敏銳的物理直覺讓我受益良多。

感謝家任，你像實驗室裡的老大哥一樣，對我們這些小弟弟總是很照顧，沒有你解決不了的問題，不管在實驗還是生活方面都幫了我很多。感謝卓帆，不但給予我很多兆赫波實驗上的指導和幫助，也給了我很多想法跟觀點。感謝阿達在計算程式上的指導，這些對我分析數據幫助很大。感謝信穎給我很多很棒的想法，讓我去嘗試很多的試驗並且得到很多經驗。感謝實驗室裡的同儕韋達、小白熊、阿鈺、哲瑄，兩年來的相處，大家一起互相扶持，也一起歡笑，點點滴滴的時光真的叫我難忘。就算之後各奔前程，大家也不要忘記互相聯絡。感謝承山，在實驗中受了你很多指導還有幫助，真的很高興認識你。感謝學弟志昌、中平、家圻、啟元，平常幫忙我們實驗室的清潔還有一些瑣事，你們的活力十足也為實驗室帶來朝氣。

感謝錡錡和平常一起在排球場上打球的夥伴們，有你們的陪伴我才能盡情在排球場上揮灑汗水。

最後要感謝爸、媽、正德、正祥，沒有你們的支持，我沒有辦法完成碩士學業，因為有你們我才有動力繼續努力。

這一路上受到太多人的幫助了，因為有你們才有現在的我，真的謝謝你們。

目 錄

摘 要	i
ABSTRACT	ii
誌 謝	iii
目 錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vi
第一章 緒論	1
1-1 研究動機與目的	1
1-2 液態晶體簡介	3
1-3 論文架構	4
第二章 樣品製作與實驗系統架構	5
2-1 樣品製作	5
2-1-1 清洗玻璃	5
2-1-2 配向劑鍍膜	7
2-1-3 配向膜磨刷	8
2-1-4 切割間隙物(Spacer)	8
2-1-5 封裝液晶盒	8
2-2 液晶配向效果	10
2-3 兆赫波量測系統	12
2-3-1 兆赫波產生及偵測原理簡介	12
2-3-2 兆赫波量測系統架構	13
2-4 加熱溫控系統	15
2-5 液晶清亮點量測	16
2-5-1 液晶清亮點量測方法	16
2-5-2 液晶清亮點量測原理	18
2-6 實驗量測進行方法	19
第三章 理論分析	20
3-1 折射率理論	20
3-2 折射率分析	24
第四章 實驗結果與分析	26
4-1 MBBA 向列型液晶	26
4-1-1 電場時域圖	26
4-1-2 光強度頻域圖與相位頻域圖	28
4-1-3 折射率實部和虛部與頻率的關係	29
4-1-4 折射率實部與溫度的關係	31
4-1-5 雙折射率與溫度的關係	32

4-1-6 清亮點量測	33
4-2 PAA 向列型液晶	34
4-2-1 電場時域圖	34
4-2-2 光強度頻域圖與相位頻域圖	36
4-2-3 折射率實部和虛部與頻率的關係	37
第五章 結論與未來展望	39
Reference	81
附錄.....	83



表目錄

表 1-1.1 MBBA 液晶的相關資訊	42
表 1-1.2 PAA 液晶的相關資訊	43
表 2-1-1.1 玻璃基板規格及外觀	45
表 2-1-5.1 液晶樣品與參考樣品的厚度	45
表 4-1-4.1 公式(4-1-4.1)的擬合參數	64
表 5.1 MBBA 在液晶態時的折射率實部和虛部的範圍，以及在特定頻率下的雙折 射率。	76
表 5.2 PAA 在溫度 118°C 和 119°C 時折射率實部和虛部的整理。	77

圖目錄

圖 1-2.1 液晶的種類(a)向列型液晶(b)層狀液晶(c)膽固醇型液晶	44
圖 2-2.1 液晶座標轉換示意圖	46
圖 2-2.2 液晶樣品拍照示意圖	46
圖 2-2.3 MBBA 樣品在正交偏振片下旋轉 0 度、45 度的光強度變化。	47
圖 2-3.1 (a)兆赫波產生器與接收器天線；	48
(b)低溫成長之砷化鎵能帶圖。	48
圖 2-3.2 兆赫波時域頻譜系統	48
圖 2-3.3 兆赫波時域訊號 (a)未除濕之訊號；(b)除濕之訊號	49
圖 2-3.4 兆赫波時頻域圖 (a)水氣吸收頻譜圖；(b)除濕後頻域圖	49
圖 2-4.1 加熱系統圖。一組銅製恆溫組(內部)；一組鐵氟龍(外部)。	50
圖 2-4.2 加熱系統溫度測試圖	51
圖 2-5-1.1 液晶清亮點量測裝置圖	51
圖 3-1.1 (a)參考樣品；(b)液晶樣品	52
圖 4-1-1.1 MBBA 液晶樣品(26°C)與參考樣品 THz 時域圖。	53
圖 4-1-1.2 MBBA 液晶樣品在 26°C~32°C 非尋常光 THz 時域圖。	53
圖 4-1-1.3 MBBA 液晶樣品在 26°C~32°C 尋常光 THz 時域圖。	54
圖 4-1-2.1 MBBA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的光強度頻域圖，藍色虛線對 到的頻率為可信頻率。	55
圖 4-1-2.2 MBBA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的相位頻域圖。	55
圖 4-1-3.1 MBBA 量測非尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。	56
圖 4-1-3.2 MBBA 量測尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。	56
圖 4-1-3.3 MBBA 液晶在 26°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛部。	57

圖 4-1-3.4 MBBA 液晶在 39°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛部。	57
圖 4-1-3.5 MBBA 液晶在溫度 26°C ~ 36°C 之間的折射率實部。	58
圖 4-1-4.1 MBBA 在頻率(a)0.271、(b)0.315、(c)0.352、(d)0.388、(e)0.418、(f)0.447、(g)0.476、(h)0.506、(i)0.535、(j)0.564、(k)0.594、(l)0.623、(m)0.652、(n)0.681、(o)0.711、(p)0.740、(q)0.769、(r)0.799、(s)0.828、(t)0.857、(u)0.887、(v)0.916、(w)0.945、(x)0.975 及 (y)1.003 THz 之折射率對溫度變化的關係。圖中 O_x 分別代表量測到的 n_e 、 n_o 點；實線代表擬合之後的曲線；虛線代表 n_e 、 n_o 平均的折射率， $n_{ave} = (2n_o + n_e)/3$ 。	63
圖 4-1-5.1 MBBA 在頻率(a)0.271、(b)0.315、(c)0.352、(d)0.388、(e)0.418、(f)0.447、(g)0.476、(h)0.506、(i)0.535、(j)0.564、(k)0.594、(l)0.623、(m)0.652、(n)0.681、(o)0.711、(p)0.740、(q)0.769、(r)0.799、(s)0.828、(t)0.857、(u)0.887、(v)0.916、(w)0.945、(x)0.975、(y)1.003 THz 的雙折射率對溫度的關係圖。	69
圖 4-1-6.1 MBBA 液晶分子	70
圖 4-1-6.2 光穿透強度與溫度的關係圖，其中虛線所對到的溫度值及為 MBBA 樣品的清亮點溫度。	70
圖 4-2-1.1 PAA 液晶樣品(118°C)與參考樣品 THz 時域圖。	71
圖 4-2-2.1 PAA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的光強度頻域圖，藍色虛線對到的頻率為可信頻率。	71
圖 4-2-2.2 PAA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的相位頻域圖；此實驗用兩個不同樣品分別對 e-ray 及 o-ray 做量測。	72
圖 4-2-3.1 PAA 量測非尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。	73
圖 4-2-3.2 PAA 量測尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。	73
圖 4-2-3.3 PAA 液晶在 118°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛部。	74
圖 4-2-3.4 PAA 液晶在溫度 118°C 和 119°C 之間的折射率實部。	74
圖 5.1 MBBA 在液晶態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據	78
圖 5.2 MBBA 在液態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據	78
圖 5.3 PAA 在液晶態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據	79
圖 5.4 MBBA 在 23°C 時可見光範圍下的雙折射率[23]； 20000 $\text{cm}^{-1} = 500 \text{ nm}$ 。	80

圖 5.5 PAA 在 16978cm^{-1} 時隨溫度變化的雙折射率[24]。.....80
圖 1 MBBA 液晶在 28°C 、 30°C 、 32°C 、 34°C 、 36°C 、 36.5°C 、 37°C 、 41°C 折射率
的實部和虛部。.....85
圖 2 PAA 液晶在 119°C 折射率的實部和虛部。.....85



第一章 緒論

1-1 研究動機與目的

西元 1888 年，奧地利的植物學家 Friedrich Reintzer 發現膽固醇苯酯(Cholesteryl Benzoate, $C_{6}H_{5}CO_{2}C_{27}H_{45}$)在 $145.5^{\circ}C$ 時由晶體狀態隨著溫度逐漸上升而轉變成為白色渾濁的液體，直到溫度上升到 $178.5^{\circ}C$ 才轉變成為清澈的液體，而且這種物質還可以發出多彩的美麗光譜圖案。這種物質正是如今眾所皆知，簡稱「液晶」的液態晶體。

隔年 1889 年，德國的物理學家 O. Lehmann 以可加熱的偏光顯微鏡發現膽固醇苯酯具有異方性(anisotropy)結晶所特有的雙折射性(birefringence)[1]。結合 1970 年後在液晶領域快速的發展，許多液態晶體的物理以及化學性質慢慢被人們了解，也因此許多利用液晶做為材料的大量產品陸續出現在市場上，如「液晶顯示器」。液晶顯示器從早期的靜態顯示(如：電子計算機、溫度計)一直到後來的動態顯示(如：液晶電視、液晶顯示器)，都不斷地朝著為了達到更好的顯示效能而研究改進[2]。

近年來，液晶光學性質的研究與應用主要討論範圍是在可見光與遠紅外光波段下的使用[3]。然而，隨著兆赫波技術迅速發展[4]，我們必須將液晶光學性質的研究擴展到兆赫波波段範圍。為了研究開發兆赫波的光學元件，如：偏振片(polarizer/analyzer)、波長選擇器

(wavelength selection filter)和相位偏移器(phase shifter)...
等，我們必須掌握住在兆赫波段下更準確的液晶折射率和雙折射率。
本文選擇 MBBA(表 1-1.1)和 PAA(表 1-1.2) [1]這兩種典型的向列型
液晶做為實驗量測的材料。由於之前文獻[13][14][15][16][17]對於
MBBA 以及 PAA 所研究的頻率範圍都是在 50 cm^{-1} (約 1.5THz)以上，對於
低於 1THz 的頻率範圍的研究很少，而且只有用 IR 光譜或 Raman 光
譜等方法來研究在液晶態及液態下的 MBBA 和在晶體態及液晶態及液
態下的 PAA 吸收光譜，並沒有用過 THz-TDS 來量測，然而雖然近幾年
來慢慢有很多研究團隊開始利用 THz-TDS 量測 MBBA 和 PAA，但都僅
在吸收光譜上討論，沒有去計算出 MBBA 和 PAA 在兆赫波段下的折射
率。我們的兆赫波時域頻譜儀(THz-TDS)在放上液晶樣品量測後的可
信頻率範圍可以從 0.2 ~ 1.6THz，且在這頻率範圍內的解析度很好，
因此對於 1THz 以下的頻率可以量測並分析。這裡我的工作便是將
MBBA 和 PAA 這兩種典型的向列型液晶利用 THz-TDS 去量測，並且去
算出它們的折射率。

1-2 液態晶體簡介

液晶可以分成向列型液晶(Nematic Crystal, N)、層狀型液晶(Sematic Crystal, S)和膽固醇型液晶(Cholesteric Crystal, N*)。

向列型液晶又稱絲狀液晶(圖1-2.1(a))，因結構在顯微鏡下像絲線一般而得名，此類液晶分子為長型或圓盤狀，質心位置排列無秩序性，但 director (通常是取液晶分子的對稱軸方向為 director)有一個平均的方向性；層狀液晶也稱皂狀液晶(圖1-2.1(b))，因結構如同肥皂溶液般具有層狀結構而稱之，是三種液晶態中最具規則性的，其單層分子質心位置無秩序性，但同層分子director有特定的平均方向，可視為二維規則排列的物質。膽固醇型液晶(圖1-2.1(c))因此類液晶為膽固醇的衍生物而命名，液晶分子的排列在局部看來會和向列型液晶相似，但其 director 方向會隨空間某一方向變化，也就是說 director 方向會如同螺紋一般旋轉[5]。

本實驗所用到的兩種液晶MBBA跟PAA皆為向列型液晶，由於其化學結構不同，所以兩個液晶的液晶態溫度範圍差距很大。MBBA的液晶態溫度範圍約在21 ~ 47°C之間；PAA的液晶態溫度範圍約在118 ~ 136°C之間[5]。這兩種液晶皆是由Sigma-Aldrich公司購買。

1-3 論文架構

本實驗使用 THz-TDS 系統。將超快雷射打到砷化鎵光導天線上，使載子從價帶激發到導帶，再對天線加上一個偏壓，使其輻射出兆赫波(因為由馬克斯威爾方程式可知當電流隨時間變化時，會輻射出電磁波)。

當兆赫波經過液晶樣品，經由偵測天線接收，可以得到兆赫波的電場在時域上的分佈圖形，再將其圖形經由快速富立葉轉換(FFT)後，可以得到在頻域上的兆赫波強度及相位等資訊。再由折射率理論去分析訊號，我們可以得到液晶的折射係數跟吸收係數。

本論文第二章介紹實驗所用到的樣品之製作和設計，以及兆赫波系統，第三章介紹本實驗所用的折射率理論分析及計算，第四章針對我所量測出來的液晶光學常數訊號予以分析和討論，第五章則對這篇碩士論文內容給予結論以及未來展望。

第二章 樣品製作與實驗系統架構

2-1 樣品製作

本實驗利用磨刷配向法(Rubbing alignment)[6][7]的方式在玻璃基板上產生配向，並將樣品製作成 AP(Anti parallel)液晶樣品。

以下是液晶樣品的製作流程：

2-1-1 清洗玻璃

(1)本實驗使用石英玻璃當作液晶盒的玻璃基板，玻璃基板規格如表

2-1-1.1。

(2)將玻璃先用吹球將玻璃表面的微小灰塵清除乾淨，再用酒精擦拭後放入燒杯內，加入中性玻璃清潔劑，加水使液面蓋過玻璃，再將燒杯放入超音波振盪器中清洗 10 分鐘。

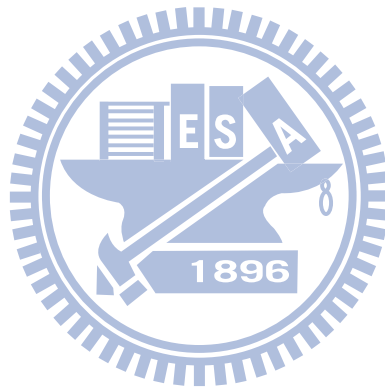
(3)使用清水將玻璃表面的清潔劑沖洗乾淨後，用氮氣將玻璃兩面吹乾，將玻璃放置到另一個乾燥的燒杯內，加入丙酮(Acetone)到燒杯內，使丙酮液面蓋過玻璃，再將燒杯放入超音波振盪器中清洗 10 分鐘。振盪結束後將丙酮回收以免污染。

(4)使用丙酮將玻璃表面的丙酮殘留物沖洗乾淨後，用氮氣將玻璃兩面吹乾，將玻璃放置到另一個乾燥的燒杯內，加入甲醇(Methanol)到燒杯內，使甲醇液面蓋過玻璃，再將燒杯放入超音波振盪器中清

洗 10 分鐘。振盪結束後將甲醇回收以免污染。

(5)使用甲醇將玻璃表面的甲醇殘留物沖洗乾淨後，用氮氣將玻璃兩面吹乾，將玻璃放置到另一個乾燥的燒杯內，加入去離子水(D. I Water)到燒杯內，使去離子水液面蓋過玻璃，再將燒杯放入超音波振盪器中清洗 10 分鐘。

(6)將玻璃表面以去離子水沖洗乾淨，並使用氮氣吹乾，放入烤箱中烤乾水氣(烤箱溫度設定 100°C，烤乾時間為 1 小時)，冷卻備用。



2-1-2 配向劑鍍膜

為了防止玻璃表面被污染，使得配向劑無法附著，所以在清洗完玻璃當天就會進行配向劑鍍膜的步驟。我們利用旋轉塗佈機 (Spin-coater)，均勻的將配向劑塗佈在玻璃表面，並藉由旋轉塗佈的轉速來控制在玻璃表面上鍍膜的厚度。以下是配向劑鍍膜的流程：

- (1) 我們使用的是 Nissan 130B 配向劑。使用前先將配向劑從冰箱拿出，放在常溫下約一個小時，待其回到室溫再開始使用。
- (2) 將玻璃放在旋轉塗佈機上面，先用吹球將玻璃上方表面的微小灰塵清除乾淨，用微量滴管取配向劑數滴均勻滴在玻璃表面上。並設定好旋轉步驟，其條件設定為第一步 2000 rpm(1 sec)、2000 rpm(40 sec)，第二步 3000 rpm(1 sec)、3000 rpm(40 sec)。整個塗佈過程中，室溫控制約在 25°C，濕度控制在 40%RH 以下。
- (3) 將配向劑塗佈好的玻璃放在加熱板上軟烤 80°C，時間為 5 分鐘，目的是使配向劑中的溶劑揮發。
- (4) 將軟烤完的玻璃放入已預熱高溫 170°C 的烤箱中，硬烤 1 小時。
- (5) 硬烤完成後，將玻璃取出放入培養皿中冷卻備用。

2-1-3 配向膜磨刷

將鍍好配向膜的玻璃基板放在磨刷機的平台，先用吹球將玻璃上方表面的微小灰塵清除乾淨，設定絨布用 900 rpm 的相同轉速以及相同轉動方向磨刷玻璃基板，使玻璃表面的配向膜產生配向效果。為了加強配向效果，我們對每一個玻璃基板都進行了三次同樣的磨刷動作。

2-1-4 切割間隙物(Spacer)

我們以白色鐵氟龍當作液晶盒的間隙物，先切割下一片直徑為 2.54 公分的圓形鐵氟龍，將鐵氟龍周圍留下約 0.4 公分的寬度，中間則切割掉當作液晶的充填位置。將切割好的鐵氟龍間隙物清潔表面乾淨後放置於培養皿中備用。

2-1-5 封裝液晶盒

取兩片已經配向磨刷好的玻璃基板，以相互平行的方式夾合，切割好的鐵氟龍當作間隙物，留下要灌入液晶的缺口，剩下兩片玻璃基板間的缺口則都用 AB 膠將其黏合。

待 AB 膠乾了之後，將液晶加熱到 isotropic 態，再由玻璃基板的缺口灌入液晶，以 AB 膠封合缺口，製作成 AP 液晶樣品。

參考樣品則是清洗完玻璃後，不需要表面配向以及夾間隙物，即可將兩片玻璃基板用 AB 膠黏合。

液晶樣品與參考樣品的厚度如表 2-1-5.1 所示。



2-2 液晶配向效果

在液晶樣品前後放置一組正交(Cross)的偏振片，如果液晶有明顯朝著磨刷方向配向，旋轉液晶樣品，因為透過液晶樣品的光強度變化，所以我們發現明顯的明暗變化。

為了瞭解光經過液晶分子後，光強度變化如何，我們定義起偏器(Polarizer)的偏振方向為原始座標系 XY 的 X 軸，將液晶長軸方向定義一新座標系 X'Y'，液晶分子長軸與起偏器的偏振方向夾了一個角度 ϕ (圖 2-2.1)，從瓊斯矩陣(Jones matrix)，定義當光通過偏振片後，

電場狀態為

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{XY} \quad (2-2.1)$$

再將其座標轉換至液晶長軸方向座標上

$$E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix}_{X'Y'} \quad (2-2.2)$$

電場分量在通過液晶的相位延遲後為：

$$E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} e^{i n_e k d} & 0 \\ 0 & e^{i n_o k d} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} e^{i n_e k d} \cos \phi \\ -e^{i n_o k d} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (2-2.3)$$

再將其轉換成原本座標系上

$$\begin{aligned} E_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i n_e k d} \cos \phi \\ -e^{i n_o k d} \sin \phi \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{i n_e k d} \cos^2 \phi + e^{i n_o k d} \sin^2 \phi \\ e^{i n_e k d} \cos \phi \sin \phi - e^{i n_o k d} \sin \phi \cos \phi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-2.4)$$

最後經過檢偏器 (Analyzer) 後

$$\begin{aligned} E_A &= E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_e kd} \cos^2 \varphi + e^{in_o kd} \sin^2 \varphi \\ e^{in_e kd} \sin \varphi \cos \varphi - e^{in_o kd} \sin \varphi \cos \varphi \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_e kd} \sin \varphi \cos \varphi - e^{in_o kd} \sin \varphi \cos \varphi \end{pmatrix}_{XY} \end{aligned} \quad (2-2.5)$$

剩下 y 方向至光檢器 (Photo detector)

$$\begin{aligned} \bar{E}_A &= E_0 (e^{in_e kd} \sin \varphi \cos \varphi - e^{in_o kd} \sin \varphi \cos \varphi) \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{n} kd} \sin \varphi \cos \varphi (e^{i\frac{\Delta n}{2} kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2} kd}) \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{n} kd} \sin \varphi \cos \varphi (2i \sin \frac{\Delta n kd}{2}) \hat{y} \quad \bar{n} = \frac{n_e + n_o}{2}, \Delta n = n_e - n_o \quad (2-2.6) \\ I &= |\bar{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \end{aligned}$$

其中 I_0 為入射光強度、 φ 為偏振片方向與液晶配向方向的夾角、 $\Delta\Phi$ 為相位延遲 ($\Delta\Phi = \Delta n kd$)，而相位延遲並不會因為水平旋轉樣品而改變，所以光強度為：

$$I = I'_0 \sin^2(2\varphi) \quad (2-2.7)$$

液晶樣品前後放入一組正交的偏振片，在起偏器前放置一光源，將液晶樣品與起偏器 (圖 2-2.2) 分別夾 0 度和 45 度拍照。可由式 (2-2.7) 得知，當液晶分子長軸與起偏器夾 45 度時，拍到的照片會最亮；當液晶分子長軸與起偏器夾 0 度時，拍到的照片會最暗。

圖 2-2.3 為我的 MBBA 液晶樣品分別在液晶盒分子長軸方向與起偏器夾 0 度以及 45 度時的配向效果照片。因為液晶層厚度有 0.254mm 厚，所以雖然可以看出明暗變化，但卻不是這麼明顯。

2-3 兆赫波量測系統

本實驗所使用的量測系統為兆赫波時域頻譜儀(THz-TDS)[8]。系統使用砷化鎵光導天線做為兆赫波發射器及偵測器，再利用步進馬達(Delay Stage)延遲偵測光的光程，將兆赫波在時域下的波形描繪出來。

2-3-1 兆赫波產生及偵測原理簡介

實驗所使用的光導天線，其結構為在矽基板上低溫成長一層砷化鎵(LT-GaAs)，並於其上面製作由Ni/Ge/Au合金所組成的導線(圖2-3.1 (a))。天線產生兆赫波脈衝的方式是利用波長800nm，脈衝時間為100fs，重複率為90MHz的超快雷射，激發砷化鎵中的載子由價帶到導帶[9][10]，能帶結構如圖2-3.1 (b)。透過外加的1KHz、5V_{pp}方波偏壓訊號，載子加速輻射出電磁波，此電磁波即為兆赫波。

在偵測器的部分，其天線結構與發射器完全相同。仍需要超快雷射激發載子，但不需要外加偏壓。當兆赫波打入天線時提供一個很大的順變電場，驅動載子在天線間隙中流動，可藉由鎖相放大器來收集電流訊號，電流訊號大小與兆赫波的電場大小有關。若要得到完整的兆赫波脈衝圖形，可藉由延遲偵測光的光程來得到整個時域訊號。量測得到的兆赫波訊號的值是相對的，值的正負號代表電場的方向。

2-3-2 兆赫波量測系統架構

系統架構圖如圖 2-3.2。將波長 800nm，脈衝時間為 100fs，重複率為 90MHz 的超快雷射導入 THz-TDS 系統中，利用分光鏡(Beam Splitter)將雷射光分成兩道，一道以功率 35mW 垂直入射至激發天線；另一道以功率 30mW 垂直入射至偵測天線。在天線之前放一個無色散之聚焦物鏡，讓雷射光可以準確打在天線的間隙上；天線背後貼上矽半球，使激發出來的兆赫波從砷化鎵射出至空氣中的折射角減小，增加兆赫波的收集率。輻射出來的兆赫波入射到拋物面鏡後，形成一道平行光。量測時，會將樣品放置於兩個拋物面鏡之間來做測量，並於入射兆赫波的樣品那一面放置光圈，調節光圈大小，確保兆赫波完全從液晶通過。由本系統天線激發出來的兆赫波，其線偏振方向為水平天線的間隙方向(以圖 2-3.1 (a)來說，兆赫波的線偏振方向為上下)。故在擺放偵測天線時，必須配合發射天線的方向，才能偵測到兆赫波。

要得到一個完整的兆赫波脈衝時域訊號，必須透過延遲偵測光的光程來達到目的。一開始雷射光經過分光器分別入射到發射與偵測天線，假設此時激發光加上兆赫波與偵測光的光程是相同的，令此時 $t=0$ ，則偵測器偵測到的是 $t=0$ 時的兆赫波的電場強度。當我們利用步進馬達移動偵測光路的長度時，則偵測光被延遲了 t' 秒，此時偵

測到的兆赫波是經過 t' 秒時的兆赫波電場強度。藉由此種方法即可將一個兆赫波脈衝完整的描繪出來。

此外，由於兆赫波對水氣的吸收非常強烈[11]，在我們量測之後得到的訊號中，水氣的吸收訊號跟我們所要的主訊號可能會混淆不清。因此我們在使用 THz-TDS 系統時，利用壓克力罩蓋住系統，並在量測過程全程在其中充入乾燥的氮氣，藉以排除在壓克力罩內的水氣，使濕度控制在小於 5%RH，減少兆赫波對水氣的吸收。圖 2-3.3(a) 為排除水氣前的時域圖形(濕度 53%RH)；圖 2-3.3(b) 為排除水氣後的時域圖形(濕度 $4 \pm 0.4\%$ RH)。圖 2-3.4(a) 為排除水氣前的頻域圖形(濕度 53%RH)；圖 2-3.4(b) 為排除水氣後的頻域圖形(濕度 $4 \pm 0.4\%$ RH)。由圖形比較可以得知，排除水氣後的時域以及頻域的兆赫波訊號，都明顯減少了因為水氣吸收而導致的圖形震盪以及吸收的峰值訊號。

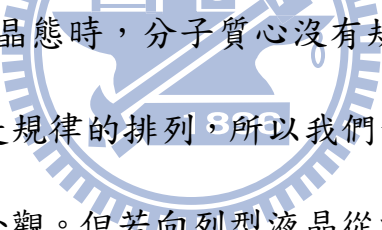
2-4 加熱溫控系統

本實驗利用加熱器 INSTEK MK1 Version 2.52 供給、控制我們所需要的溫度；加熱系統是由一組銅塊盒和恆溫功用的鐵氟龍所組成（如圖 2-4.1）。液晶樣品放在銅塊盒裡均勻加熱，銅塊盒上面開了小窗戶讓兆赫波通過待測液晶樣品，將銅塊盒放入鐵氟龍盒裡恆溫，以隔絕外面環境溫度對加熱系統溫度的影響。將銅棒塗上散熱膏，利用加熱器 INSTEK MK1 Version 2.52 使銅棒加熱我們的加熱系統。使用 2 支溫度偵測計，一支溫度偵測計讀取加熱系統的溫度，回饋給加熱器，以此控制加熱速率；另一支溫度偵測計接到萬用電表，直接接觸至兆赫波訊號會經過的液晶樣品周圍，讀取溫度偵測計所偵測到的電阻值，透過 GPIB 將萬用電表抓到的電阻值傳輸到電腦，利用 labview 程式將電阻值轉為所量測到的溫度值，並記錄加熱系統的溫度值。圖 2-4.2 為加熱系統溫度測試圖，當溫度穩定時，其溫度的誤差約為 0.006°C 。

2-5 液晶清亮點量測

為了得到液晶從液晶態轉變為液態的準確溫度，我們將液晶樣品放在一組偏振方向垂直的起偏器和檢偏器中，並固定液晶樣品長軸角度和起偏器夾 45 度。此時改變溫度可得到不同的光穿透液晶樣品的光強度，記錄光強度變化與溫度值。當液晶變為液態時，光強度會達到最小值，光強度如果從震盪變化瞬間變為最小值的那點溫度值即為液晶清亮點的溫度。

2-5-1 液晶清亮點量測方法



向列型液晶在其液晶態時，分子質心沒有規律性的亂排，但分子和分子之間平均來說是規律的排列，所以我們會看到在液晶態時，液晶通常都是不透明的外觀。但若向列型液晶從液晶態開始加溫，並且加溫到某一溫度時，液晶外觀呈現清亮透明的狀態，我們稱這一個溫度為液晶達到清亮點的溫度(T_c)，此時的液晶變成液態，分子質心和分子跟分子之間都沒有規律性的亂排。

本實驗所量測的兩種液晶 MBBA 和 PAA，雖然在各種文獻上提供了它們清亮點的溫度值，但為了更準確區別我在實驗中的液晶樣品之液晶態和 isotropic 態中間交界的溫度值，所以我們對實驗所使用的液晶樣品做量測清亮點的動作。

我們使用氬氖雷射光穿透一組正交的偏振片，雷射光強度則由光檢器(Photo detector)接收，光檢器外接一個萬用電表，以讀取到的電壓強度來代表光強度值。若起偏器(Polarizer)和檢偏器(Analyzer)為正交，此時光強度值應為最小值；若將液晶樣品的液晶長軸分子的方向與起偏器夾 45 度，此時光強度值應為最大值。當光強度值達到最大值，我們開始使用 2-4 節所提到的加熱溫控系統對液晶樣品做加熱溫控的動作，並利用 labview 程式紀錄溫度以及當下溫度的光強度值。裝置圖如圖 2-5-1.1。



2-5-2 液晶清亮點量測原理

從 2-2 節式子(2-2.6)所推導得到的光強度結論

$$I = |\vec{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad (2-5-2.1)$$

由於液晶長軸方向我們將它與起偏器偏振方向固定為 45 度，所以

(2-5-2.1)這條公式可將 $\sin^2(2\varphi)$ 視為定值，因此可以改寫為

$$I = I_0' \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right), \quad (2-5-2.2)$$

$$\text{其中 } \Delta\Phi = \Delta nkd, \quad (2-5-2.3)$$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ， λ 為入射光的波長，我們這裡使用的是波長固定為

632.8nm 的氬氬雷射，所以可以將 k 視為定值； d 為液晶層厚度，

這裡我們也可以將其視為定值。 Δn 為液晶的雙折射率，對於一

般液晶而言， Δn 會隨溫度升高而下降。所以我們這邊去改變液

晶溫度就是去改變它的雙折射率 Δn ，進而改變相位延遲 $\Delta\Phi$ ，

再經由正弦方程式得到強度不斷震盪的圖形。

若此時液晶達到清亮點變為液態，此時沒有雙折射性，則雙

折射率 $\Delta n = 0$ 。這時只能得到最小的光強度值，我們會看到一條

光強度最小的水平線圖形。

2-6 實驗量測進行方法

THz-TDS 系統會產生水平方向的兆赫波線偏振。將液晶樣品放置於加熱系統加熱，等待一段時間至溫度穩定，我們利用壓克力罩蓋住 THz-TDS 系統，在其中充入乾燥的氮氣除濕，讓相對溼度為 5%RH 以下，開始進行兆赫波時域圖量測。當液晶分子長軸放置的方向，與兆赫波偏振方向平行時，我們量到非尋常光(Extraordinary Ray, e-ray)的訊號；當液晶分子長軸放置的方向，與兆赫波偏振方向垂直時，我們量到尋常光(Ordinary Ray, o-ray)的訊號。利用 Labview 程式擷取下數據，並利用快速富立葉轉換(FFT)將時域圖形轉為頻域圖形，並對其分析。再利用第三章折射率理論分析得到 n_e 、 n_o 、 κ_e 、 κ_o 。



第三章 理論分析

3-1 折射率理論

在這裡的光學量測中，我們利用兩個樣品(圖 3-1.1 (a) (b))來做量測物，分別是灌了液晶的液晶樣品以及沒有灌液晶的參考樣品。液晶樣品是由兩片石英玻璃當作基板，兩基板中間四周以鐵氟龍當作間隙物，並灌入所要量測的液晶所組成的。液晶樣品的石英玻璃基板內側鍍上 Nissan 130B 配向劑，並利用絨布磨刷使配向劑達到配向效果，製作成水平配向的液晶樣品。參考樣品是由兩片緊密黏貼在一起的石英玻璃基板所組成。

我們現在假設兆赫波訊號是平面波，且正向垂直入射樣品表面。我們可以將穿透過參考樣品的兆赫波的電場部分寫成下面的形式，此時兆赫波的頻率為 f 。

$$E_{ref}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_0(f) \tilde{t}_{AW} \tilde{t}_{WA} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_w d_w}{c} \right)} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_A (d_s + \Delta d)}{c} \right)} e^{-i2\pi f t} df \quad (3-1.1)$$

其中 $E_0(f)$ 是入射的兆赫波的電場值， \tilde{n}_w 和 \tilde{n}_A 分別代表玻璃和空氣的複折射率。 $\tilde{t}_{AW} = 2 \times \tilde{n}_A / (\tilde{n}_A + \tilde{n}_w)$ 和 $\tilde{t}_{WA} = 2 \times \tilde{n}_w / (\tilde{n}_w + \tilde{n}_A)$ 分別代表空氣對玻璃接觸面和玻璃對空氣接觸面的複穿透係數。 d_s 代表液晶層的厚度。

$d_w = d_{w1} + d_{w2}$ 代表參考樣品的玻璃總厚度。 $d_w' = d_{w3} + d_{w4}$ 代表液晶樣品的玻璃總厚度， d_w 和 d_w' 的數值會有些微的差距。 $\Delta d = d_w - d_w'$ 代表參

考樣品的玻璃總厚度與液晶樣品的玻璃總厚度的差值。

假設兆赫波訊號是平面波，且正向垂直入射樣品表面。我們可以將穿過液晶樣品的兆赫波的電場部分寫成下面的形式，此時兆赫波的頻率為 f 。

$$E_s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E_0(f) t_{AW} \tilde{t}_{WS} \sum_{m=0}^N \left[r_{SW}^{\sim 2m} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} (2m+1) \right)} \right] t_{SW}^{\sim} t_{WA}^{\sim} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_W d'_W}{c} \right)} e^{-i2\pi f t} df \quad (3-1.2)$$

其中 $\tilde{t}_{WS} = 2 \times \tilde{n}_W / (\tilde{n}_W + \tilde{n}_S)$ 和 $\tilde{t}_{SW} = 2 \times \tilde{n}_S / (\tilde{n}_S + \tilde{n}_W)$ 分別代表玻璃和液晶的接觸面以及液晶和玻璃的接觸面的複穿透係數。 $r_{SW} = (\tilde{n}_S - \tilde{n}_W) / (\tilde{n}_S + \tilde{n}_W)$ 代表液晶和玻璃的接觸面的複反射係數。 \tilde{n}_S 代表液晶層的非尋常光的複折射率 ($\tilde{n}_e = n_e + i\kappa_e$) 或是液晶層的尋常光的複折射率 ($\tilde{n}_o = n_o + i\kappa_o$)。

$$\sum_{m=0}^N \left[r_{SW}^{\sim 2m} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} (2m+1) \right)} \right] \text{ 這式子代表液晶層之間的多次反射項。}$$

為求出 n 與 κ ，T. T. Tang 曾推導出考慮樣品厚度影響之計算公式，現將其敘述如下[12]。

將(3-1.1)式除以(3-1.2)式，可以得到下面的式子：

$$\sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}} e^{i(\phi_S - \phi_{ref})} = \frac{E_S(t)}{E_{ref}(t)} = t_{WS} \tilde{t}_{SW} \sum_{m=0}^N \tilde{r}_{SW} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} \right)^{2m}} e^{i2\pi f \left[\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} + \frac{\tilde{n}_W (d'_W - d_W)}{c} - \frac{\tilde{n}_A (d_S + \Delta d)}{c} \right]} \quad (3-1.3)$$

其中 $\sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}}$ 代表液晶樣品的電場開根號除以參考樣品的電場開根號的

透射率。 $\phi_S - \phi_{ref}$ 代表代表電場通過液晶樣品與電場通過參考樣品的相

位差。若將(3.1-3)式左右兩邊取 \ln ，可以表示為：

$$\ln \sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}} + i(\phi_S - \phi_{ref}) = \ln \left[t_{WS} \tilde{t}_{SW} \sum_{m=0}^N \tilde{r}_{SW} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} \right)^{2m}} + i2\pi f \left[\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} + \frac{\tilde{n}_W (d'_W - d_W)}{c} - \frac{\tilde{n}_A (d_S + \Delta d)}{c} \right] \right] \quad (3.1-4)$$

將(3.1-4)式化簡可得：

$$\ln \sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}} = \operatorname{Re} \left\{ \ln \left[t_{WS} \tilde{t}_{SW} \sum_{m=0}^N \tilde{r}_{SW} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} \right)^{2m}} + i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_S d_S}{c} + \frac{\tilde{n}_W (d'_W - d_W)}{c} - \frac{\tilde{n}_A (d_S + \Delta d)}{c} \right) \right] \right\} - \frac{2\pi f}{c} (\kappa_W d'_W - \kappa_W d_W + \kappa_S d_S - \kappa_A (d_S + \Delta d)) \quad (3.1-5)$$

$$\phi_s - \phi_{ref} = \text{Im} \left\{ \ln \left[t_{ws} \tilde{t}_{sw} \sum_{m=0}^N r_{sw} \tilde{r}_{sw} e^{i 2 \pi f \left(\frac{\tilde{n}_s d_s}{c} \times 2 m \right)} \right] \right\} + \frac{2 \pi f}{c} (n_w d_w' - n_w d_w - n_A (d_s + \Delta d) + n_s d_s)$$

(3.1-6)

將(3.1-5)和(3.1-6)式整理可得：

$$n_s = \frac{1}{2 \pi f \frac{d_s}{c}} \left[(\phi_s - \phi_{ref}) - \arg \left[t_{sw} \tilde{t}_{ws} \sum_{m=0}^N r_{sw} \tilde{r}_{sw} e^{i 2 \pi f \left(\frac{\tilde{n}_s d_s}{c} \right) 2 m} \right] \right] + n_A - \frac{(n_w - n_A) \Delta d}{d_s}$$

(3.1-7)

$$\kappa_s = \frac{1}{-2 \pi f \frac{d_s}{c}} \ln \left[\frac{\sqrt{T_s / T_{ref}}}{\left[t_{sw} \tilde{t}_{ws} \sum_{m=0}^N r_{sw} \tilde{r}_{sw} e^{i 2 \pi f \left(\frac{\tilde{n}_s d_s}{c} \right) 2 m} \right]} \right] + \kappa_A + \frac{(\kappa_w - \kappa_A) \Delta d}{d_s}$$

(3.1-8)

n_s 和 κ_s 分別為液晶折射率的實部和虛部。

3-2 折射率分析

由折射率理論，可以得知折射率的實部與虛部表示為：

$$n_s = \frac{1}{2\pi f \frac{d_s}{c}} \left[(\phi_s - \phi_{ref}) - \arg \left(t_{sw} \tilde{t}_{ws} \sum_{m=0}^N \left[\tilde{r}_{sw} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_s d_s}{c} \right)} \right]^{2m} \right) \right] + n_A - \frac{(n_W - n_A)\Delta d}{d_s} \quad (3.2-1)$$

$$\kappa_s = \frac{1}{-2\pi f \frac{d_s}{c}} \ln \left[\frac{\sqrt{\frac{T_s}{T_{ref}}}}{\tilde{t}_{sw} \tilde{t}_{ws} \sum_{m=0}^N \left[\tilde{r}_{sw} e^{i2\pi f \left(\frac{\tilde{n}_s d_s}{c} \right)} \right]^{2m}} \right] + \kappa_A + \frac{(\kappa_W - \kappa_A)\Delta d}{d_s} \quad (3.2-2)$$

假設空氣的複折射率 $\tilde{n}_A = 1$ ，從(3.2-1)和(3.2-2)式可以得到 2 個方程式以及 2 個未知數 n_s 、 κ_s 。但是每個方程式裡面又有

$\tilde{n}_s = n_s + i\kappa_s$ 這個未知數，所以沒有辦法藉由這兩個方程式直接求出 n_s 、 κ_s 。但我們可以假設滿足這 2 個方程式的 n_s 、 κ_s 只有一組，因此我們利用疊代法的方式將 n_s 、 κ_s 逼近一個數值。

一開始先給定一組初始值帶入方程式(3.2-1)、(3.2-2)，就會得到另一組 n_s 、 κ_s ，將得到的 n_s 、 κ_s 再帶入方程式(3.2-1)、(3.2-2)求一次 n_s 、 κ_s ，重覆此動作 20 次，我們就可以得到在特定頻率下，此頻率一組精確的折射率。用同樣的方法，我們便可以把整個頻率波段下的折射率計算出來。

若假設液晶樣品的玻璃基版與參考樣品的玻璃基版厚度一樣，液晶層的厚度與空氣層的厚度一樣，我們可由相位延遲公式： $\Delta\Phi = \Delta nkd$ 知道，兆赫波通過液晶樣品與參考樣品所造成的相位差為：

$$\phi_S - \phi_{ref} = (n_S - n_A)kd \quad (3.2-3)$$

由(3.2-3)式可得

$$n_S = \frac{\phi_S - \phi_{ref}}{kd} + 1 = \frac{(\phi_S - \phi_{ref}) \times c}{2\pi fd} + 1 \quad (3.2-4)$$

(3.2-4)式即為我們一開始假設給定的初始值 n_S

因為電磁波通過液晶會因為被液晶吸收而強度下降，所以我們可以得到下列關係式：

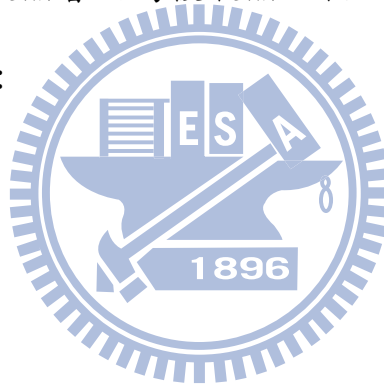
$$\sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}} = e^{-\kappa_S kd} \quad (3.2-5)$$

由(3.2-5)式可得

$$\kappa_S = -\frac{\ln \sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}}}{kd} = -\frac{c \times \ln \sqrt{\frac{T_S}{T_{ref}}}}{2\pi fd} \quad (3.2-6)$$

(3.2-6)式即為我們一開始假設給定的初始值 κ_S

同理，我們可以利用相同的折射率理論分析方式，算出我們使用的玻璃基板的折射率，其折射率為 $n_w \sim 1.95$ 、 κ_w 約小於 0.01。



第四章 實驗結果與分析

4-1 MBBA 向列型液晶

我們利用 THz-TDS 系統產生兆赫波，讓兆赫波訊號通過 MBBA 液晶樣品以及參考樣品，將所得到的資料分析。另外使用加熱溫控系統改變液晶的溫度，使樣品在不同溫度下進行量測。

4-1-1 電場時域圖

利用 THzTDS 系統量測所得到訊號，及為兆赫波電場時域圖。

實驗中，我們將兆赫波訊號正向打入 MBBA 液晶樣品還有參考樣品，並且在量測取得訊號過程中，全程對系統注入氮氣以去除水氣，減少兆赫波訊號對水氣的吸收。

當兆赫波的線偏振方向與液晶樣品配向方向平行時，得到的是非尋常光(Extraordinary Ray, e-ray)的訊號；當兆赫波的線偏振方向與液晶樣品配向方向垂直時，得到的是尋常光(Ordinary Ray, o-ray)的訊號。

圖 4-1-1.1 是在 26°C 下 MBBA 液晶樣品的非尋常光以及尋常光與參考樣品的兆赫波時域訊號。可以看到非尋常光以及尋常光的兆赫波時域訊號相對於參考樣品的訊號有被時間延遲到比較後面的現象。此外也可以看到非尋常光以及尋常光的訊號強度相對於參考樣

品的強度有些微減弱的現象，這可能是因為通過液晶樣品的非尋常光以及尋常光的些許兆赫波訊號有被液晶吸收掉。接著來比較非尋常光以及尋常光的訊號，可以從圖 4-1-1.1 上看到非尋常光的訊號比起尋常光的訊號會被時間延遲的後面一點，也就是非尋常光的訊號比起尋常光的訊號在液晶中的光程較長，因此可以合理推測 MBBA 的非尋常光的折射率 n_e 大於尋常光的折射率 n_o 。

圖 4-1-1.2 和圖 4-1-1.3 分別代表非尋常光以及尋常光在溫度 26°C、28°C、30°C、32°C 時主訊號附近放大的時域訊號。在圖 4-1-1.2 中，隨著溫度的上升，兆赫波電場時域訊號被延遲的越來越前面。因此隨著溫度的上升，尋常光的折射率 n_o 逐漸變小的趨勢。在圖 4-1-1.3 中，隨著溫度的上升，兆赫波電場時域訊號被延遲的越來越後面。因此隨著溫度的上升，非尋常光的折射率 n_e 逐漸變大的趨勢。

4-1-2 光強度頻域圖與相位頻域圖

將 THz-TDS 系統量測下所得到的兆赫波時域訊號利用快速富立葉轉換 (FFT)，可以得到兆赫波頻域訊號，可以得到在不同頻率下兆赫波訊號強度以及相位的頻域圖。

圖 4-1-2.1 代表在溫度 26°C 下的非尋常光與尋常光的強度頻域圖。可以從圖上看到非尋常光的強度比尋常光的強度大，所以可以推論尋常光的折射率虛部 K_o 會大於非尋常光的折射率虛部 K_e 。此外可以看到在 1.6THz 之後的訊號雜訊太大，所以將最大可信訊號定為 1.6THz。

圖 4-1-2.2 代表在溫度 26°C 下的非尋常光與尋常光的相位頻域圖。可以從圖上看到，非尋常光的相位延遲都比尋常光的相位延遲來的大，所以可以推論非尋常光的折射率實部 n_e 會大於尋常光的折射率實部 n_o 。

綜合兆赫波的時域圖形以及頻域圖形的資訊，可以大致歸納出液晶 MBBA 會有以下幾個特性：

1. 非尋常光的折射率實部 n_e 會大於尋常光的折射率實部 n_o 。
2. 尋常光的折射率虛部 K_o 會大於非尋常光的折射率虛部 K_e 。
3. 非尋常光的折射率實部 n_e 會隨著溫度的上升而有下降的趨勢；

尋常光的折射率實部 n_o 會隨著溫度的上升而有上升的趨勢。

4-1-3 折射率實部和虛部與頻率的關係

利用第三章折射率理論分析的數學分析原理，藉著比較液晶樣品訊號以及參考樣品訊號的比較，可以分別得到與頻率有關的非尋常光的折射率實部 n_e 與虛部 K_e 以及尋常光的折射率實部 n_o 與虛部 K_o 。

在處理訊號得到折射率的實部和虛部前，我們利用在改變不同溫度量測樣品前，先對參考樣品取一次兆赫波時域訊號；在取完所有溫度之後再取一次參考樣品的兆赫波時域訊號。經由快速富立葉轉換後得到量測前後兩次光強度頻域圖，藉由比較這兩次光強度頻域圖的比較，若兩次訊號沒有太明顯的差異，則我們可以確定在量測過程中，所有溫度所量到的訊號是可信的。圖 4-1-3.1 和圖 4-1-3.2 分別代表非尋常光以及尋常光，樣品在改變不同溫度量測前後的光強度頻域圖。可以看到非尋常光以及尋常光兩次量測前後的訊號沒有太大的差異，因此之後經由兆赫波訊號所分析出來的資料是可信的。

可以從圖 4-1-3.3 觀察到，液晶 MBBA 在 26°C 下折射率實部跟虛部隨頻率變化的關係， $n_e > n_o$ ， $n_e \approx 1.73$ 、 $n_o \approx 1.60$ ； $K_o > K_e$ ， K_o 小於 0.06， K_e 小於 0.04。從許多文獻可以知道 MBBA 在液晶態時，在低頻時大約在 3THz ~ 4THz 之間有比較明顯的吸收訊號

[13][14][15][16][17]。我們實驗中得到的可信頻率範圍從 0.2THz ~ 1.6THz，在這個頻率範圍內我們看不到明顯的吸收訊號。

從圖 4-1-3.4 可以觀察到，液晶 MBBA 在 39°C 下已經是液態，因為 n_e 與 n_o 的值完全重合， $n \approx 1.64$ ； K_o 小於 0.07， K_e 小於 0.06。從許多資料可以知道 MBBA 在液態時，在低頻時大約在 4THz 附近有一個比較明顯的吸收訊號[13][14][15][16][17]，但我們的可信頻率範圍約略從 0.2THz ~ 1.6THz，所以在這個頻率範圍內我們看不到明顯的吸收訊號。

除此兩個溫度之外，重複量測 MBBA 液晶在 28°C、30°C、32°C、34°C、36°C、36.5°C、37°C、41°C 不同溫度下的兆赫波時域訊號，並且經過快速富立葉轉換以及折射率理論分析，得到尋常光以及非尋常光的折射率實部與虛部(見附錄)。從這些溫度得到的折射率可以發現，當溫度達到 36.5°C 以上， n_e 與 n_o 的值幾乎完全重合，MBBA 液晶變成了液態，因此可以合理推測 MBBA 液晶的清亮點約略在 36°C ~ 36.5°C 之間。

圖 4-1-3.5 是 MBBA 液晶在溫度 26°C~36°C 之間的折射率實部。大致可以看到 n_e 值隨著溫度的上升而下降； n_o 值隨著溫度的上升而上升。

4-1-4 折射率實部與溫度的關係

研究折射率對溫度變化的情形是一件相當重要的事，從中除了可以得到液晶的雙折射率(birefringence)，進而可以運用到各種光學元件上。

本節選定幾個特定的頻率，0.271、0.315、0.352、0.388、0.418、0.447、0.476、0.506、0.535、0.564、0.594、0.623、0.652、0.681、0.711、0.740、0.769、0.799、0.828、0.857、0.887、0.916、0.945、0.975、1.003 THz 來觀察折射率對溫度變化的情形。我們將使用方程式(4-1-4.1)去擬合折射率的趨勢，這方程式本身沒有任何物理意義，只是為了讓我們更容易去觀察 n_e 、 n_o 變化的趨勢[18]

$$n = A \times (B - T_R)^C \quad (4-1-4.1)$$

其中 n 是折射率， $T_R = T - T_C$ ， T 為量測到的溫度， T_C 為液晶的清亮點， A 、 B 、 C 為擬合出來的參數。

圖 4-1-4.1 為各頻率下折射率實部對溫度的關係圖。圖中 O 、 X 分別代表量測到的 n_e 、 n_o 點；實線代表擬合之後的曲線；虛線代表 n_e 、 n_o 平均的折射率， $\bar{n} = \frac{2n_o + n_e}{3}$ 。其擬合參數如表 4-1-4.1 所示。

4-1-5 雙折射率與溫度的關係

液晶的雙折射率定義是指 $n_e - n_o$ 所得到的值。雙折射率通常與秩序參數(order parameter)有關，秩序參數是指液晶分子的排列整

齊程度，定義為 $S = \left(1 - \frac{yT}{T_c}\right)^\beta$ ，其中 T 為量測到的溫度， T_c 為液

晶的清亮點， y 、 β 為擬合的參數。而 Δn 與 S 的關係為 $\Delta n \propto \rho^{\frac{1}{2}} S$ ，其中 ρ 是液晶的體積密度，所以液晶的雙折射率可以表示為

$$\Delta n = D \times \left(1 - \frac{E \cdot T}{T_c}\right)^F \quad (4-1-5.1)$$

其中 D 、 E 、 F 為擬合的參數。

圖 4-1-5.1 為 MBBA 在頻率 0.271、0.315、0.352、0.388、0.418、0.447、0.476、0.506、0.535、0.564、0.594、0.623、0.652、0.681、0.711、0.740、0.769、0.799、0.828、0.857、0.887、0.916、0.945、0.975、1.003 THz 的雙折射率對溫度的關係圖。從圖上可以發現 MBBA 的 Δn 隨著溫度的上升而下降，當溫度超過相變溫度時， Δn 會瞬間趨近於 0。這可能是因為液晶分子受到的溫度越高，液晶分子的熱擾動就越劇烈，當溫度超過相變溫度時，液晶分子就會因為熱擾動而呈現混亂的排列，此時只有一個折射率，所以 Δn 會趨近於 0。

4-1-6 清亮點量測

根據許多資料得知，MBBA 的液晶態溫度範圍約略為 $21^{\circ}\text{C} \sim 47^{\circ}\text{C}$ ，所以 MBBA 的清亮點溫度為 47°C 。但是許多論文都有提及，由於 MBBA 液晶分子(見圖 4-1-6.1)中央基與環狀基間的鍵結對水很敏感，容易引起水解，所以可能會導致分子分解，因而造成 MBBA 的清亮點不論在什麼地方，都會有介於 $35^{\circ}\text{C} \sim 47^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍在變化的現象發生[16][19][20]。

由於 MBBA 的清亮點會有變化的現象發生，也為了更準確得知我的 MBBA 液晶樣品的清亮點溫度，我們利用 2-5 所提到的液晶清亮點量測原理及方法來量測我的 MBBA 液晶樣品。從圖 4-1-6.2 可以看到虛線所對到的溫度就是清亮點的溫度，其值約為 36.4°C ，與之前推測的清亮點溫度在 $36^{\circ}\text{C} \sim 36.5^{\circ}\text{C}$ 之間吻合。

4-2 PAA 向列型液晶

我們利用 THz-TDS 系統產生兆赫波，讓兆赫波打過 PAA 液晶樣品以及參考樣品，將所得到的資料分析。另外使用加熱溫控系統改變液晶的溫度，使樣品在不同溫度下進行量測。

PAA 液晶在室溫下是呈現黃色粉狀晶體，從晶體轉變成液晶態的相變溫度為 118°C ；從液晶態轉變成液態的相變溫度為 136°C ，所以 PAA 的液晶態是在 $118^{\circ}\text{C}\sim 136^{\circ}\text{C}$ 的高溫範圍下。本量測由於高溫量測下 PAA 液晶樣品會有液晶向樣品外面滲漏的現象，所以只有量測到 PAA 液晶樣品所能承受到的上限溫度，因此本量測取了溫度 118°C 和 119°C 兩個溫度。



4-2-1 電場時域圖

利用 THzTDS 系統量測所得到訊號，及為兆赫波電場時域圖。

實驗中，我們將兆赫波訊號正向打入 PAA 液晶樣品還有參考樣品，並且在量測取得訊號過程中，全程對系統注入氮氣以去除水氣，減少兆赫波訊號對水氣的吸收。

圖 4-2-1.1 是在 118°C 下 PAA 液晶樣品的非尋常光以及尋常光與參考樣品的兆赫波時域訊號。可以看到非尋常光以及尋常光的兆赫波時域訊號相對於參考樣品的訊號有被時間延遲到比較後面的現

象。此外也可以看到非尋常光以及尋常光的訊號強度相對於參考樣品的強度有些微減弱的現象，這可能是因為通過液晶樣品的非尋常光以及尋常光的些許兆赫波訊號有被液晶吸收掉。接著來比較非尋常光以及尋常光的訊號，可以從圖 4-2-1.1 上看到，雖然非尋常光以及尋常光的訊號非常接近，但仍然可以辨認出非尋常光的訊號比起尋常光的訊號會被時間延遲的後面一點，也就是非尋常光的訊號比起尋常光的訊號在液晶中的光程較長，因此可以合理推測 PAA 的非尋常光的折射率 n_e 大於尋常光的折射率 n_o 。



4-2-2 光強度頻域圖與相位頻域圖

將 THz-TDS 系統量測下所得到的兆赫波時域訊號利用快速富立葉轉換 (FFT)，可以得到兆赫波頻域訊號，可以得到在不同頻率下兆赫波訊號強度以及相位的頻域圖。

圖 4-2-2.1 代表在溫度 118°C 下的非尋常光與尋常光強度頻域圖。可以從圖上看到，雖然兩個強度訊號很接近，但還是可以辨認出非尋常光的強度比尋常光的強度大，所以可以推論尋常光的折射率虛部 K_o 會大於非尋常光的折射率虛部 K_e 。此外可以看到在 1.2THz 之後的訊號雜訊太大，所以將最大可信訊號定為 1.2THz。

圖 4-2-2.2 代表在溫度 118°C 下的非尋常光與尋常光的相位頻域圖。可以從圖上看到，非尋常光的相位延遲都比尋常光的相位延遲來的大，所以可以推論非尋常光的折射率實部 n_e 會大於尋常光的折射率實部 n_o 。

綜合兆赫波的時域圖形以及頻域圖形的資訊，可以大致歸納出液晶 PAA 會有以下幾個特性：

1. 非尋常光的折射率實部 n_e 會大於尋常光的折射率實部 n_o 。
2. 尋常光的折射率虛部 K_o 會大於非尋常光的折射率虛部 K_e 。

4-2-3 折射率實部和虛部與頻率的關係

利用第三章折射率理論分析的數學分析原理，藉著比較液晶樣品訊號以及參考樣品訊號的比較，可以分別得到與頻率有關的非尋常光的折射率實部 n_e 與虛部 K_e 以及尋常光的折射率實部 n_o 與虛部 K_o 。

在處理訊號得到折射率的實部和虛部前，我們利用在改變不同溫度量測樣品前，先對參考樣品取一次兆赫波時域訊號；在取完所有溫度之後再取一次參考樣品的兆赫波時域訊號。經由快速富立葉轉換後得到量測前後兩次光穿透強度頻域圖，藉由比較這兩次光穿透強度頻域圖的比較，若兩次訊號沒有太明顯的差異，則我們可以確定在量測過程中，所有溫度所量到的訊號是可信的。圖 4-2-3.1 和圖 4-2-3.2 分別代表非尋常光以及尋常光，樣品在改變不同溫度量測前後的光穿透強度頻域圖。可以看到非尋常光以及尋常光兩次量測前後的訊號沒有太大的差異，因此之後經由兆赫波訊號所分析出來的資料是可信的。

可以從圖 4-2-3.3 觀察到，液晶 PAA 在 118°C 下折射率實部跟虛部隨頻率變化的關係， $n_e > n_o$ ， $n_e \approx 1.85$ 、 $n_o \approx 1.79$ ； $K_o > K_e$ ， K_o 小於 0.1， K_e 小於 0.08。從許多資料可以知道 PAA 在液晶態時，在低頻時大約在 3.3THz 左右有比較明顯的吸收訊號[13][21]。我

們實驗中得到的可信頻率範圍從 0.2THz ~ 1.2THz，在這個頻率範圍內我們看不到明顯的吸收訊號。

除了 118°C，我們也量測了 119°C 的兆赫波時域訊號，並且經過快速富立葉轉換以及折射率理論分析，得到尋常光以及非尋常光的折射率實部與虛部(見附錄)。

圖 4-2-3.4 是 PAA 液晶在溫度 118°C 和 119°C 的折射率實部。大致可以看到 n_e 值隨著溫度的上升而下降； n_o 值隨著溫度的上升而上升。



第五章 結論與未來展望

利用兆赫波時域頻譜儀(THz-TDS)量測 MBBA 和 PAA 兩種向列型液晶在兆赫波段下的光學性質。

我們將 MBBA 在液晶態和液態下的吸收現象和 PAA 在液晶態下的吸收現象對文獻[13]的結果去做比較，結果如圖 5.1、圖 5.2 以及圖 5.3 所示。圖 5.1(a)是我在 26°C 液晶態時量測到 MBBA 的折射率虛部，在 0.2 ~ 1.6THz 範圍間沒有明顯的吸收現象；圖 5.1(b)是文獻在 30°C 液晶態時的吸收光譜，量測範圍約 1 ~ 7THz，在 4.05THz 左右有一個明顯的吸收現象，在 6THz 左右有一個比較小的吸收現象。圖 5.2(a)是我在 39°C 液態時量測到 MBBA 的折射率虛部，在 0.2 ~ 1.6THz 範圍間沒有明顯的吸收現象；圖 5.2(b)是文獻在 55°C 液態時的吸收光譜，量測範圍約 1 ~ 7THz，在 4THz 左右有一個明顯的吸收現象，在 6THz 左右有一個比較小的吸收現象。圖 5.3(a)是我在 118°C 液晶態時量測到 PAA 的折射率虛部，在 0.2 ~ 1.2THz 範圍間沒有明顯的吸收現象；圖 5.3(b)是文獻在 122°C 液晶態時的吸收光譜，量測範圍約 1 ~ 6THz，在 3THz 左右有一個明顯的吸收現象，在 1.65THz 左右有一個比較小的吸收現象。

實驗結果顯示 MBBA 在液晶態的兆赫波段下雙折射率範圍 0.080 ~ 0.127。根據文獻[22][23]，MBBA 在液晶態的可見光(範圍約在 390 ~

750nm)下雙折射率範圍約在 0.107 ~ 0.154，如圖 5.4。因此可以看到 MBBA 在兆赫波段下的雙折射率會比在可見光下的雙折射率還小，但 MBBA 在兆赫波段下的雙折射率仍然比一般物質還大，且在兆赫波低頻(0.2 ~ 1.6THz)的吸收現象較不明顯，所以 MBBA 在兆赫波低頻時且室溫下仍然可以拿來做一些兆赫波元件的應用。PAA 在溫度 118°C 的兆赫波段下的雙折射率約為 0.06。根據文獻[25]，PAA 在液晶態的可見光(範圍約在 580 ~ 645nm)下雙折射率範圍約在 0.194 ~ 0.274，圖 5.5 是在 16978cm^{-1} 時隨溫度變化的雙折射率圖。因此可以看到 PAA 在兆赫波段下的雙折射率會比在可見光下的雙折射率還小，但 PAA 在兆赫波段下的雙折射率仍然可以用在兆赫波元件，且在兆赫波低頻時的吸收現象也不明顯，再加上其液晶態的溫度範圍 118°C~136°C 的高溫，所以可以拿來做一些在兆赫波低頻下且操作溫度較高的兆赫波元件的應用。表 5.1 為 MBBA 在液晶態時的折射率實部和虛部的範圍，以及在特定頻率下的雙折射率。表 5.2 為 PAA 在溫度 118°C 和 119°C 時折射率實部和虛部的整理。

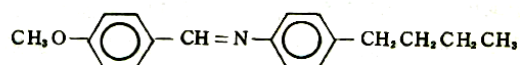
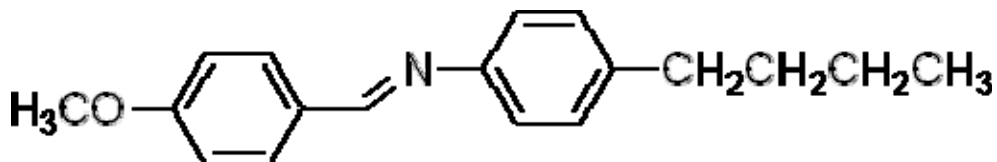
未來的展望是希望能改善兆赫波時域頻譜儀系統，使其可信訊號可以變大，以利於我們在研究不同液晶時，可以從更寬的兆赫波頻率裡找出液晶在兆赫波段下的光學性質；此外解決 PAA 液晶樣品在高溫下液晶會滲漏的問題，並完整量測 PAA 在兆赫波段下液晶態以

及液態時的光學常數；還有尋找更大的雙折射率、化學結構穩定且在兆赫波段下低吸收和低耗損的液晶材料，製作成更好的兆赫波液晶元件。



MBBA

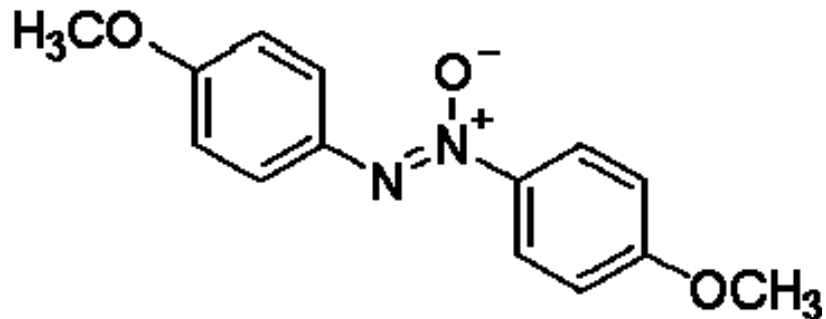
(N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline)



分子量	267
C - N 轉換點	21°C
N - I 轉換點	47°C
秩序度 (20°C)	$S = 0.618$
黏性率 (25°C)	$\eta_1 = 121 \text{ cP} (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$ $\eta_2 = 23.8 \text{ cP}$ $\eta_3 = 41.6 \text{ cP}$
折射率 (20°C)	$n_o = n_{\perp} = 1.543$ $n_e = n_{\parallel} = 1.798$ $\Delta n (= n_{\parallel} - n_{\perp}) = 0.255$
介電率 (25°C)	$\epsilon_{\parallel} = 4.7$ $\epsilon_{\perp} = 5.2$ $\Delta \epsilon (= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) = -0.5$
磁化率	$\chi_{\parallel} = -5.8 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\chi_{\perp} = -7.0 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\Delta \chi (= \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) = 1.2 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$
彈性係數 (22°C)	$k_{11} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{33} = 2.2 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{33} = 7.45 \times 10^{-7} \text{ dyne}$
導電度 (25°C)	$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 1.5$ $\rho_{\perp} > 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

表 1-1.1 MBBA 液晶的相關資訊

PAA (4,4'-Azoxyanisole)



	Transition temperature
crystalline phase to nematic phase	118 °C
nematic phase to isotropic phase	136 °C

表 1-1.2 PAA 液晶的相關資訊

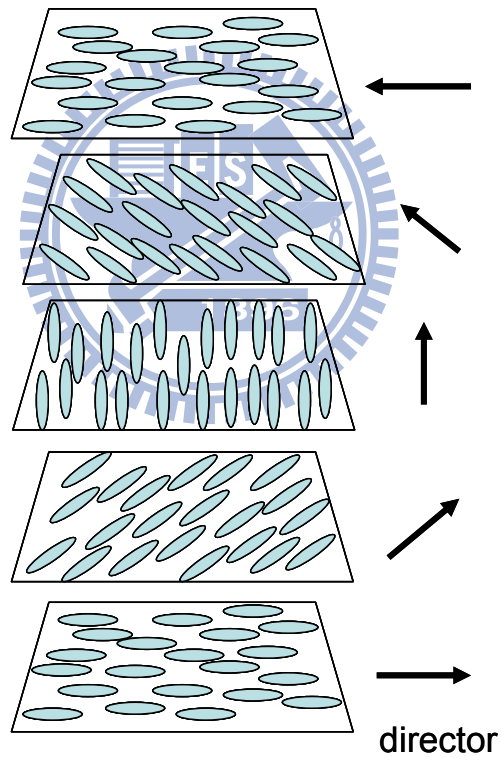
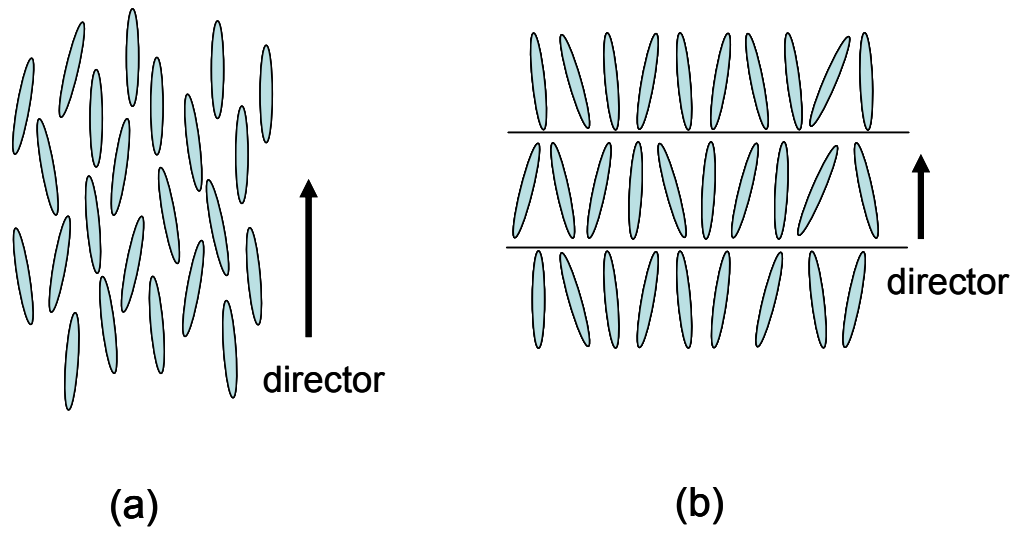


圖 1-2.1 液晶的種類(a)向列型液晶(b)層狀液晶(c)膽固醇型液晶

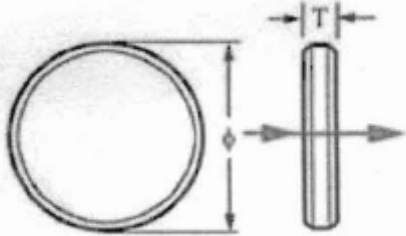
玻璃品名規格	外觀
<p>Fused Silica Windows</p> <p>Size : $\varphi = 25.4\text{mm}$, $T=3\text{mm}$</p> <p>Material: UV grade fused silica</p> <p>Diameter Tolerance: $+0.0, -0.1\text{mm}$</p> <p>Thickness Tolerance: $\pm 0.2\text{mm}$</p> <p>Clear Aperture: $>80\%$</p> <p>Parallelism: 1 arc minute</p> <p>Surface Quality: 60-40 scratch and dig</p> <p>Wavefront Distortion: $\lambda/4$ per 25mm</p> <p>Protective Bevel</p>	 <p>The drawing shows a circular fused silica window. The top view is a circle with a diameter dimension line labeled φ. The side view is a cylinder with a thickness dimension line labeled T. Arrows indicate the direction of the dimensions.</p>

表 2-1-1.1 玻璃基板規格及外觀

Sample	The LC layer thickness	The thickness of two fused silica of sample cell	The thickness of two fused silica of reference cell
MBBA	0.254 mm	6.328 mm	6.329 mm
PAA	0.258 mm(e-ray) 0.286 mm(o-ray)	6.327 mm	6.329 mm

表 2-1-5.1 液晶樣品與參考樣品的厚度

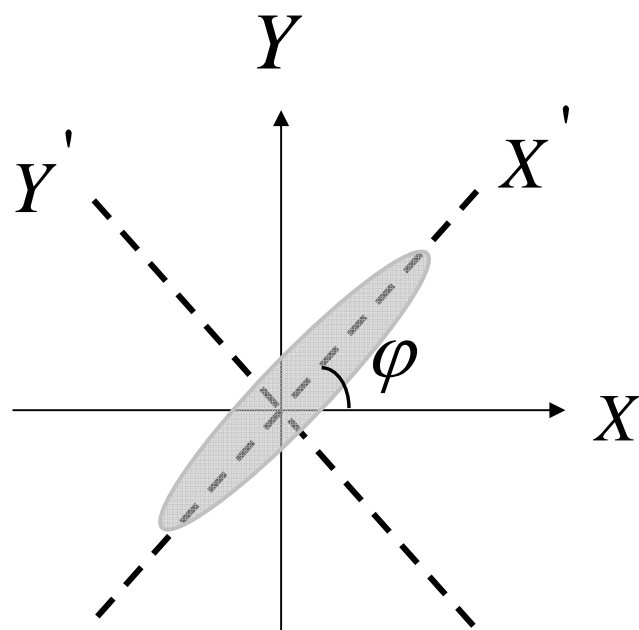


圖 2-2.1 液晶座標轉換示意圖

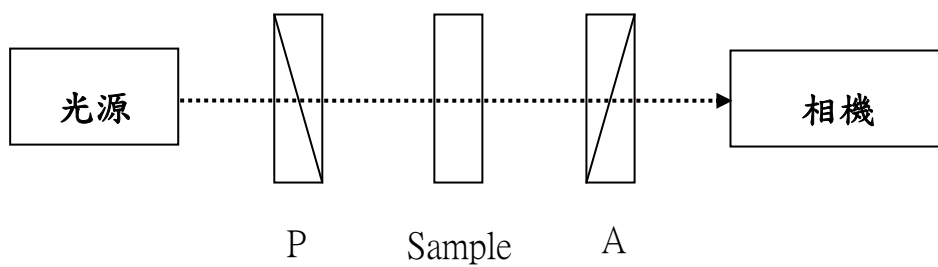
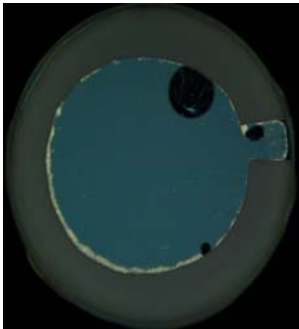
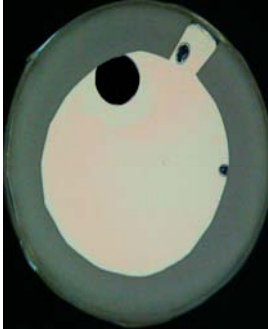


圖 2-2.2 液晶樣品拍照示意圖

Sample	0 度	45 度
MBBA		

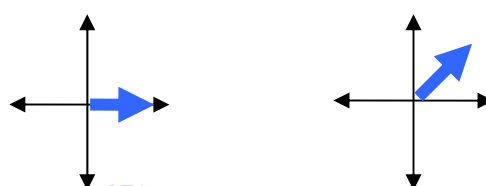


圖 2-2.3 MBBA 樣品在正交偏振片下旋轉 0 度、45 度的光強度變化。



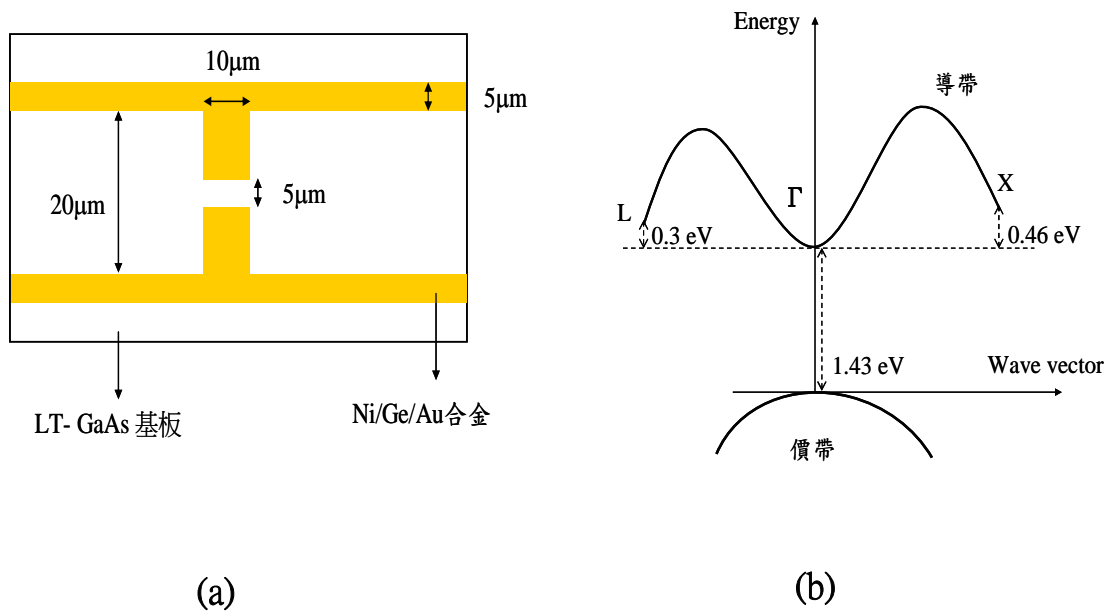


圖 2-3.1 (a) 兆赫波產生器與接收器天線；

(b) 低溫成長之砷化鎵能帶圖。

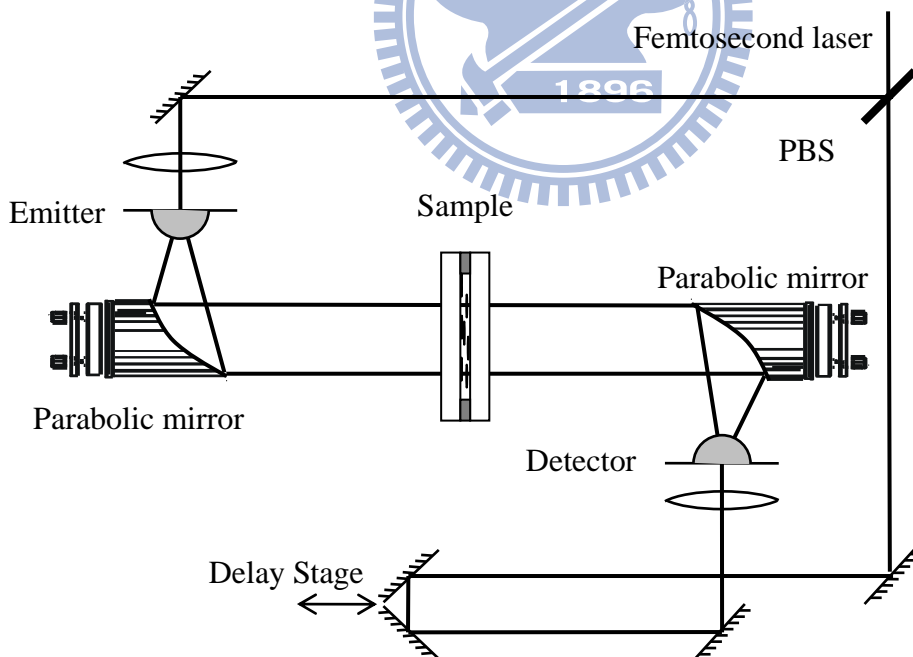


圖 2-3.2 兆赫波時域頻譜系統

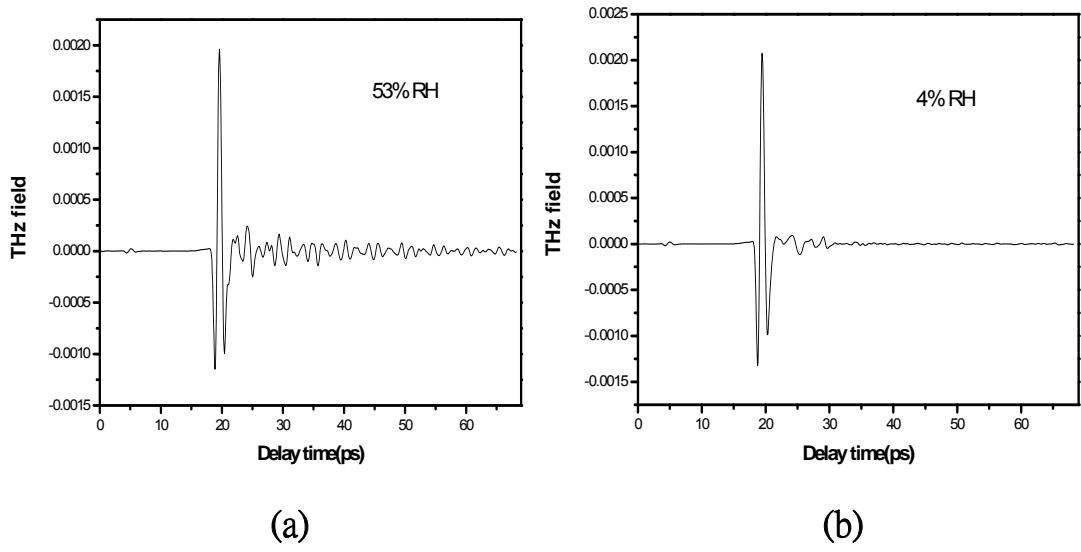


圖 2-3.3 兆赫波時域訊號 (a)未除濕之訊號；(b)除濕之訊號

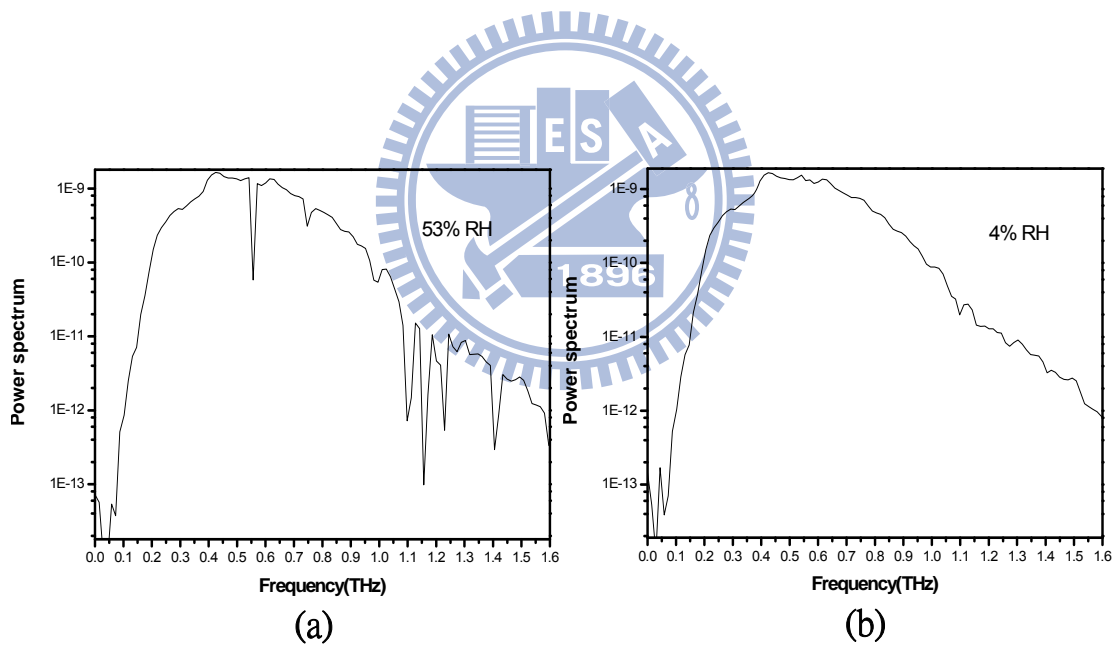


圖 2-3.4 兆赫波時頻域圖 (a)水氣吸收頻譜圖；(b)除濕後頻域圖



圖 2-4.1 加熱系統圖。一組銅製恆溫組(內部)；一組鐵氟龍(外部)。

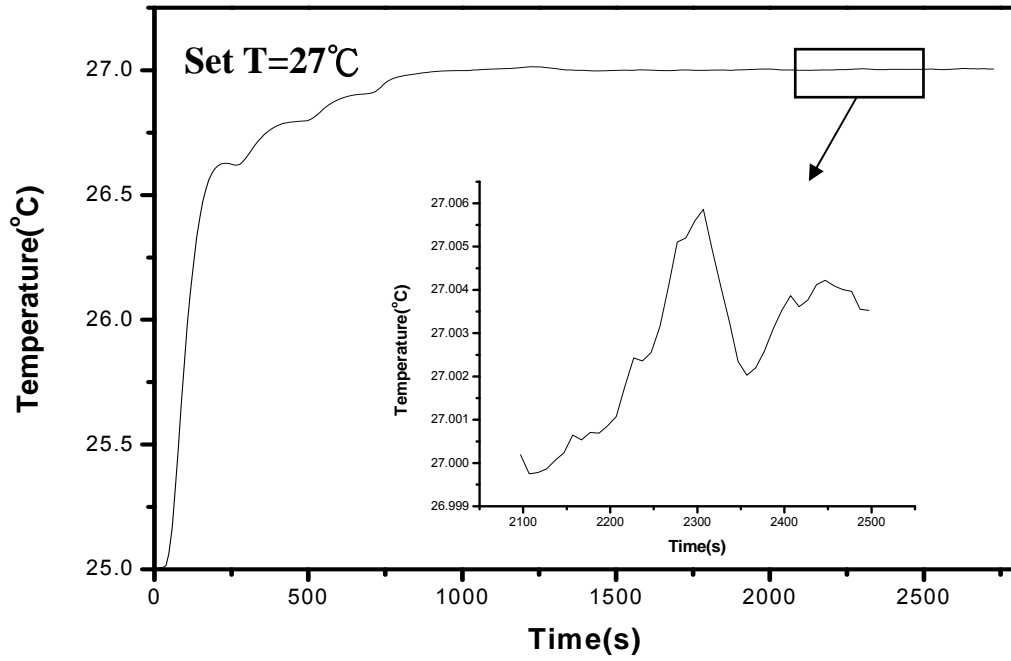


圖 2-4.2 加熱系統溫度測試圖

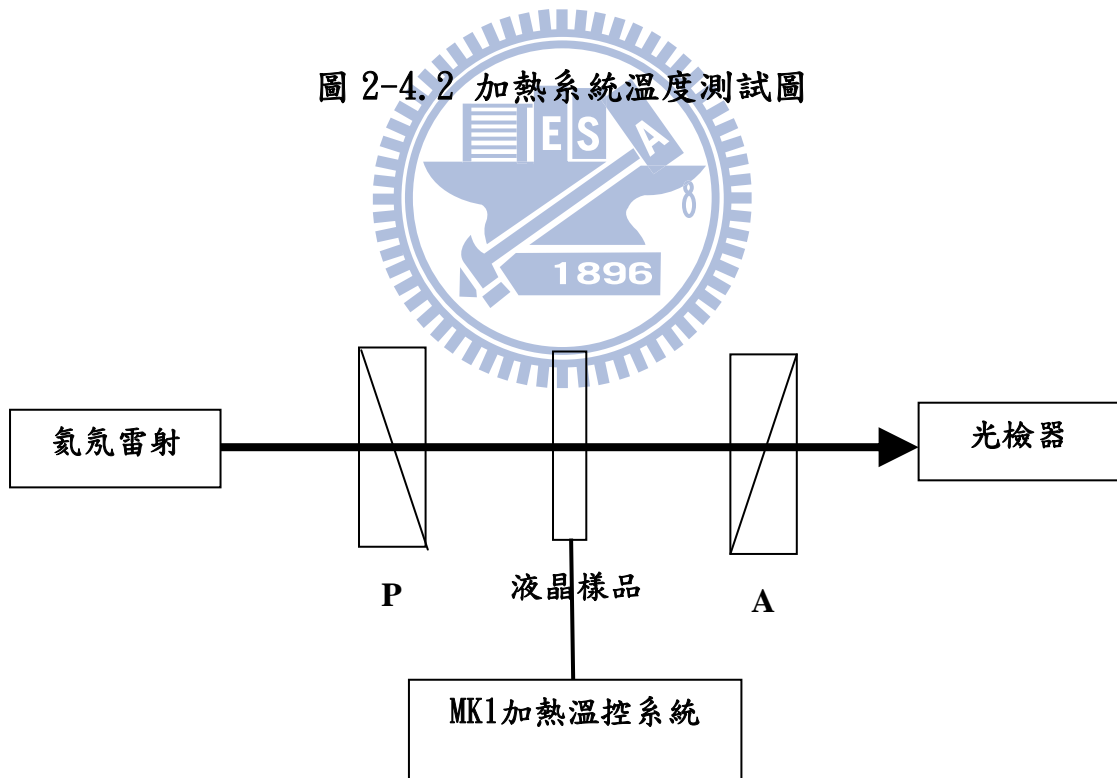


圖 2-5-1.1 液晶清亮點量測裝置圖

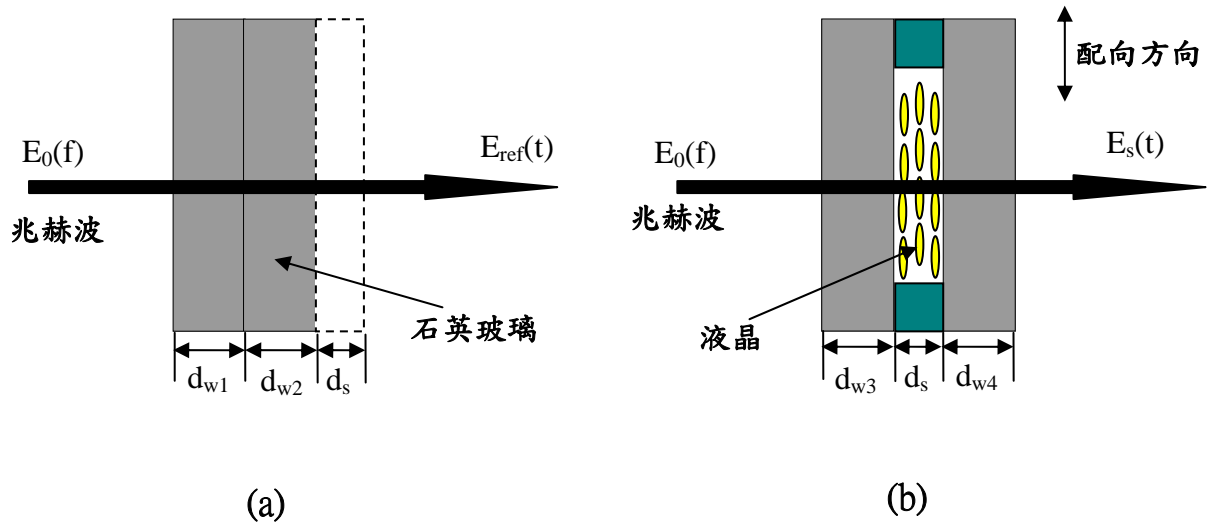


圖 3-1.1 (a)參考樣品；(b)液晶樣品



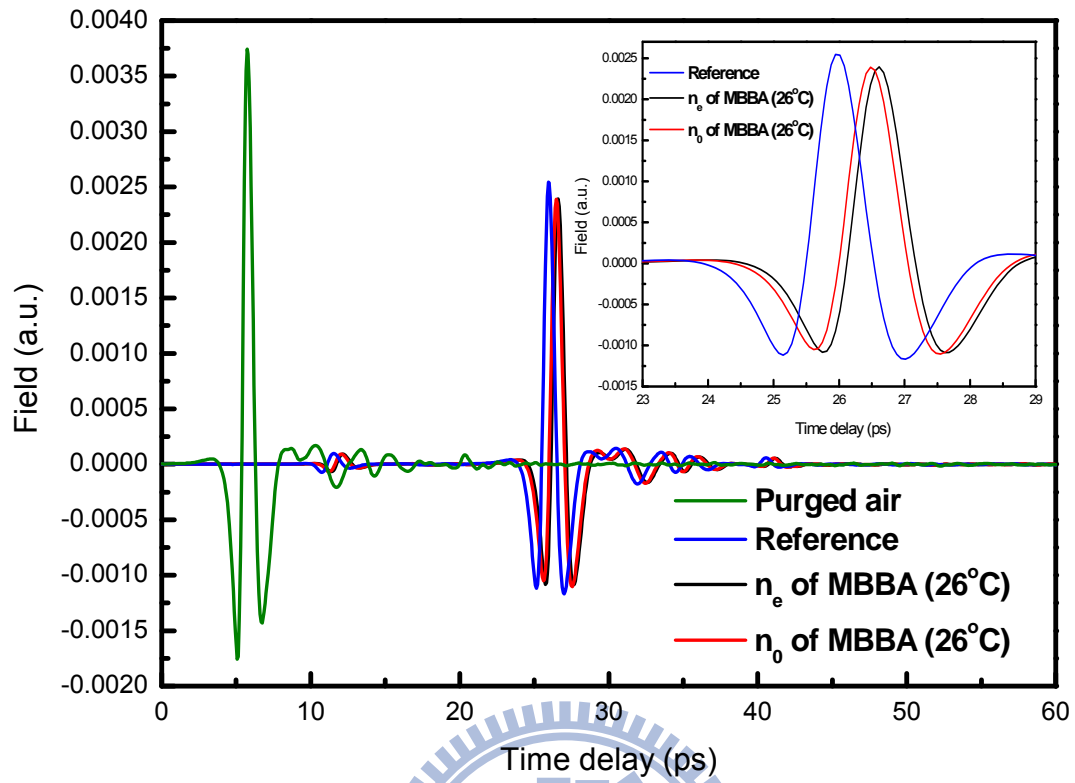


圖 4-1-1.1 MBBA 液晶樣品(26°C)與參考樣品 THz 時域圖。

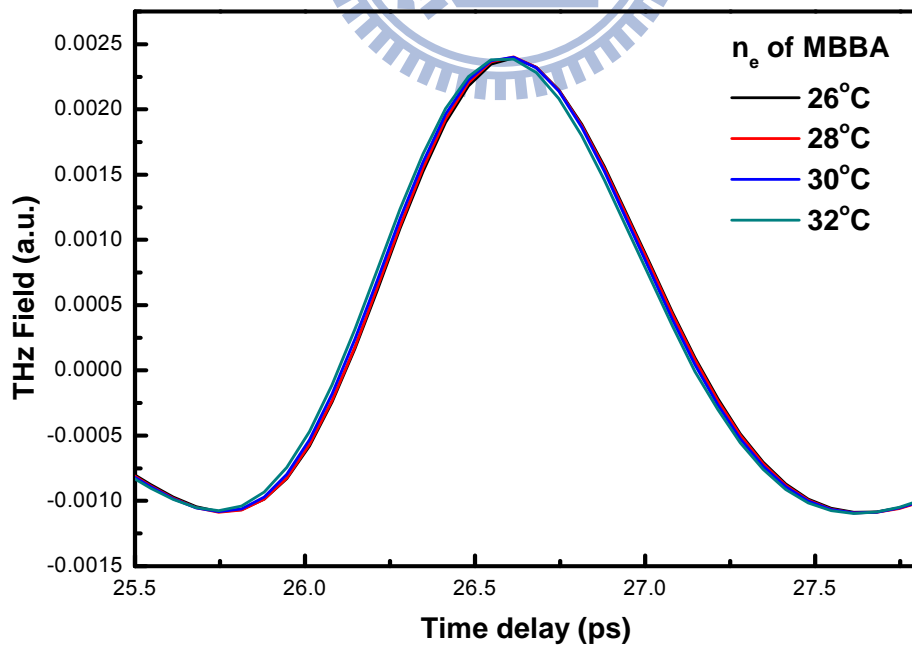


圖 4-1-1.2 MBBA 液晶樣品在 26°C~32°C 非尋常光 THz 時域圖。

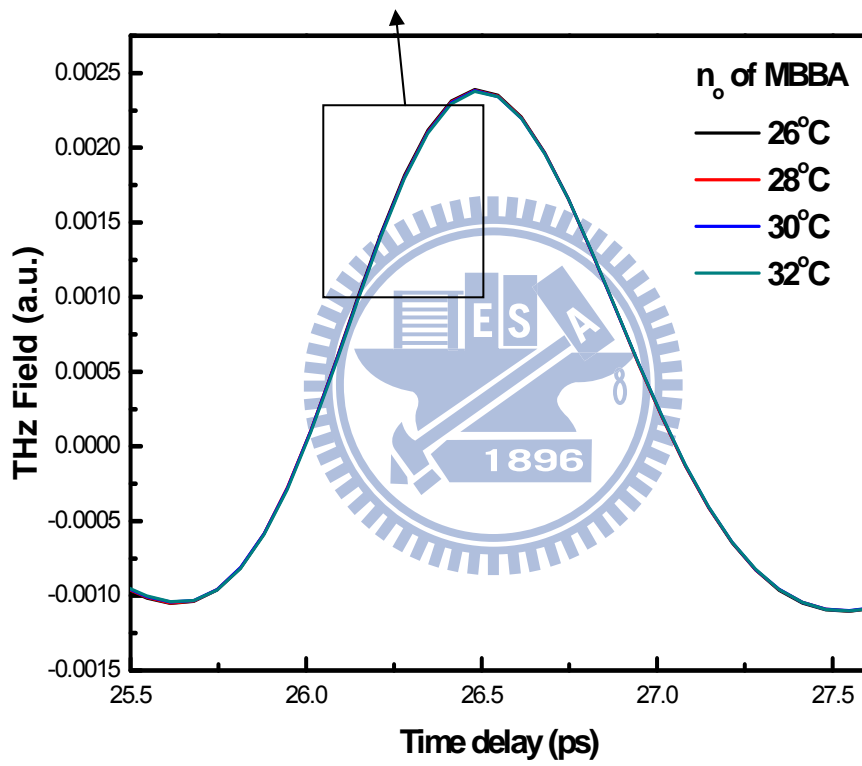
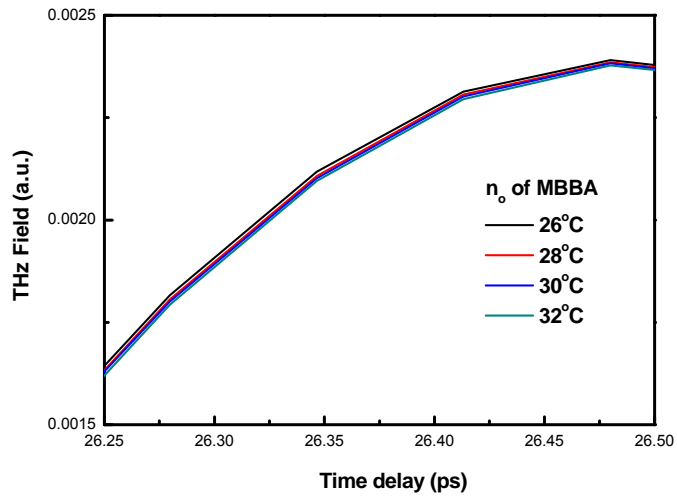


圖 4-1-1.3 MBBA 液晶樣品在 26°C~32°C 尋常光 THz 時域圖。

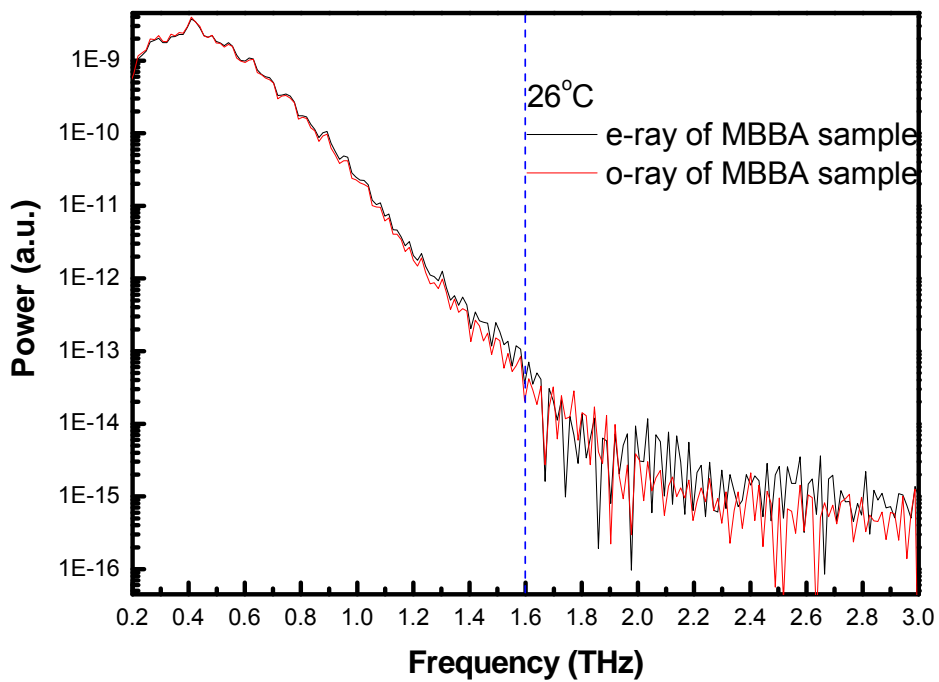


圖 4-1-2.1 MBBA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的光強度頻域圖，
藍色虛線對到的頻率為可信頻率。

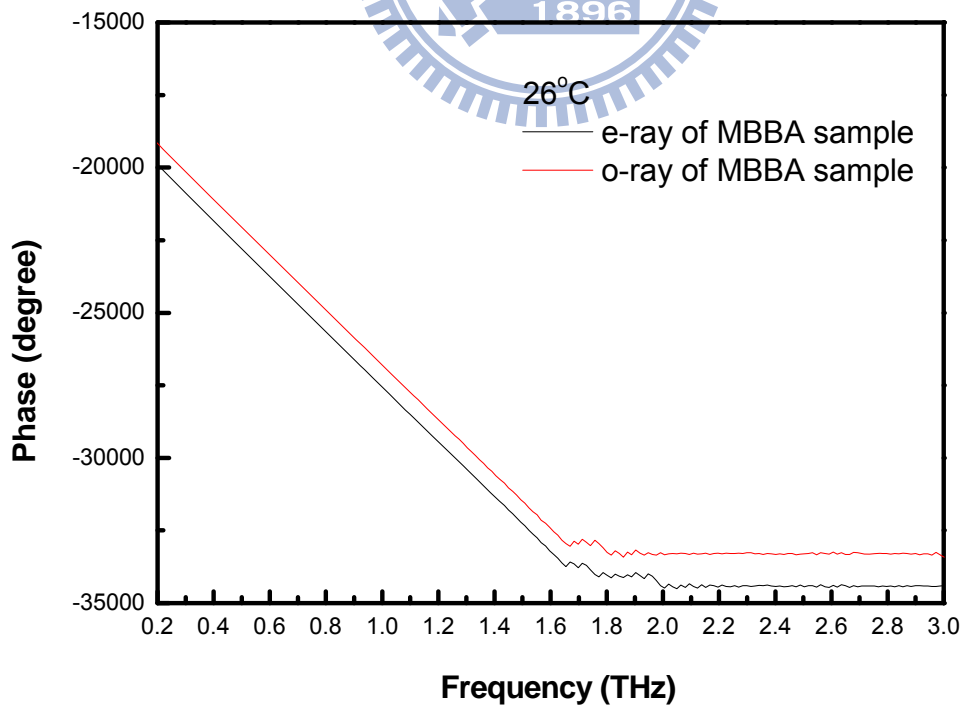


圖 4-1-2.2 MBBA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的相位頻域圖。

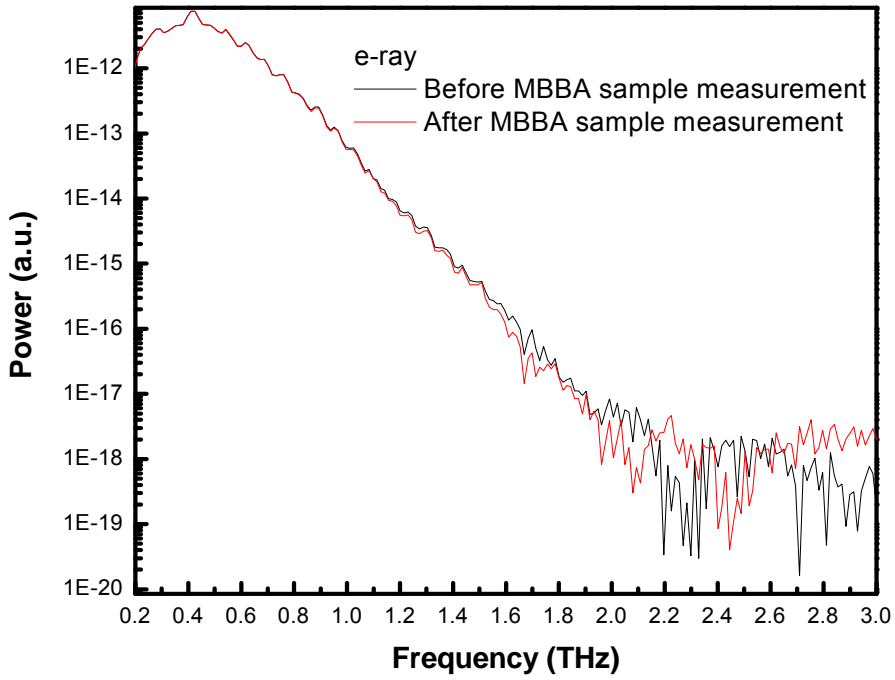


圖 4-1-3.1 MBBA 量測非尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光

強度頻域圖。

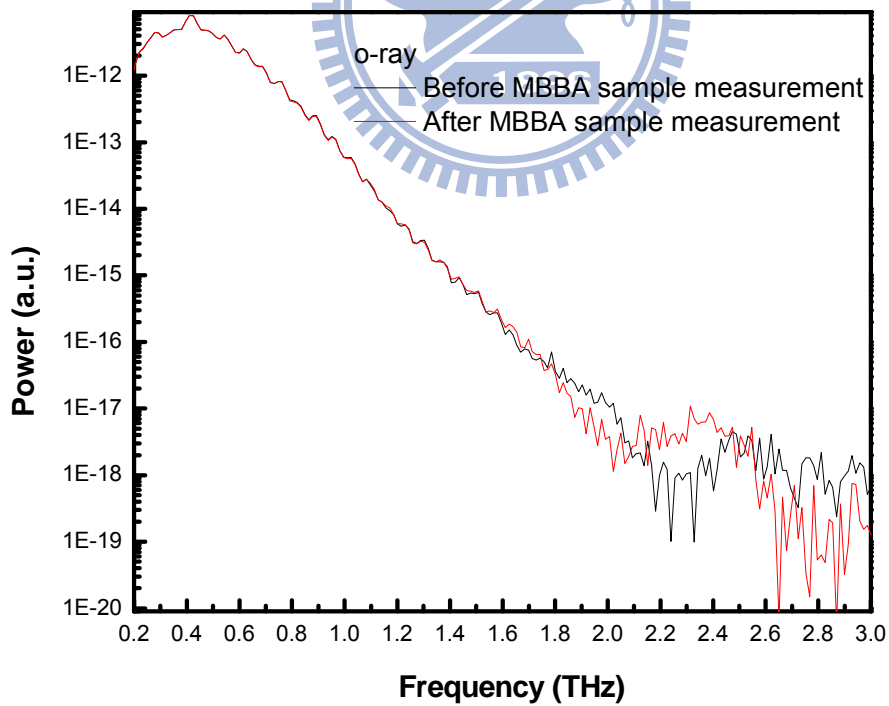


圖 4-1-3.2 MBBA 量測尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強

度頻域圖。

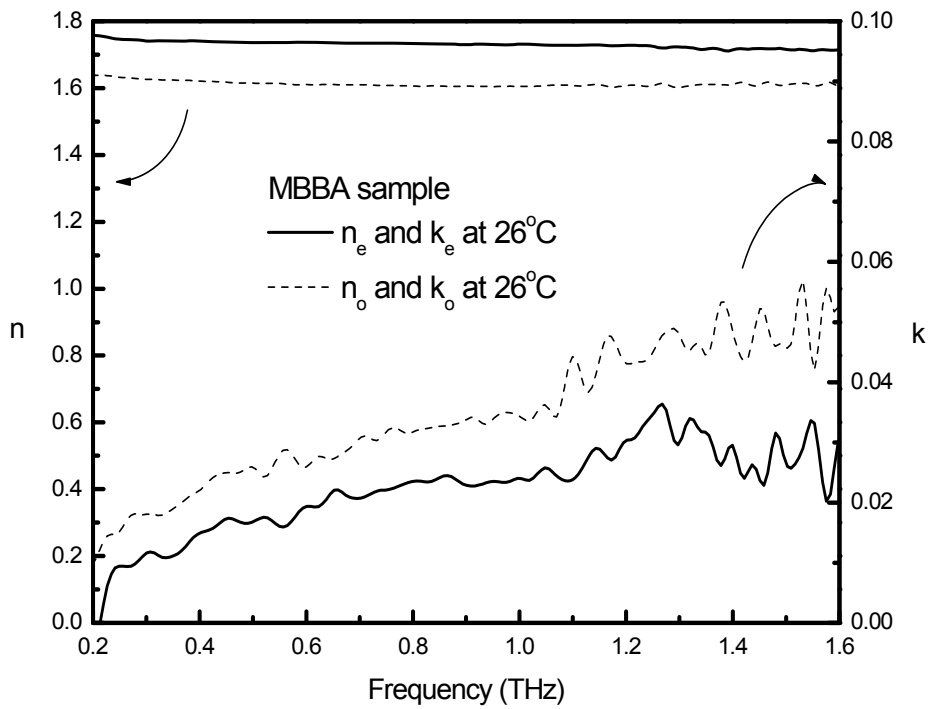


圖 4-1-3.3 MBBA 液晶在 26°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛

部。

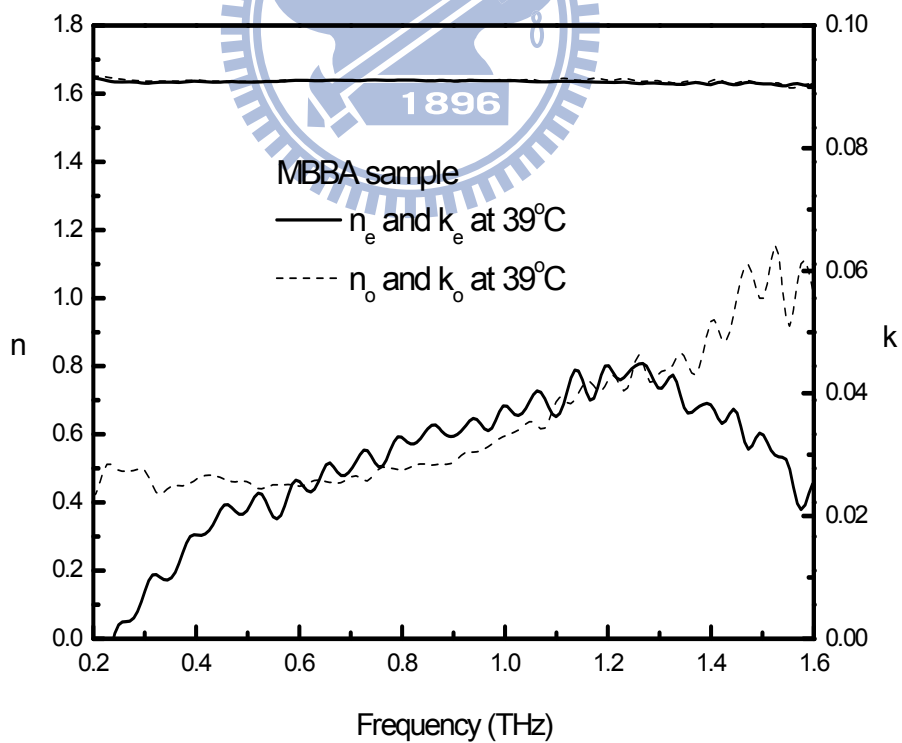


圖 4-1-3.4 MBBA 液晶在 39°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛

部。

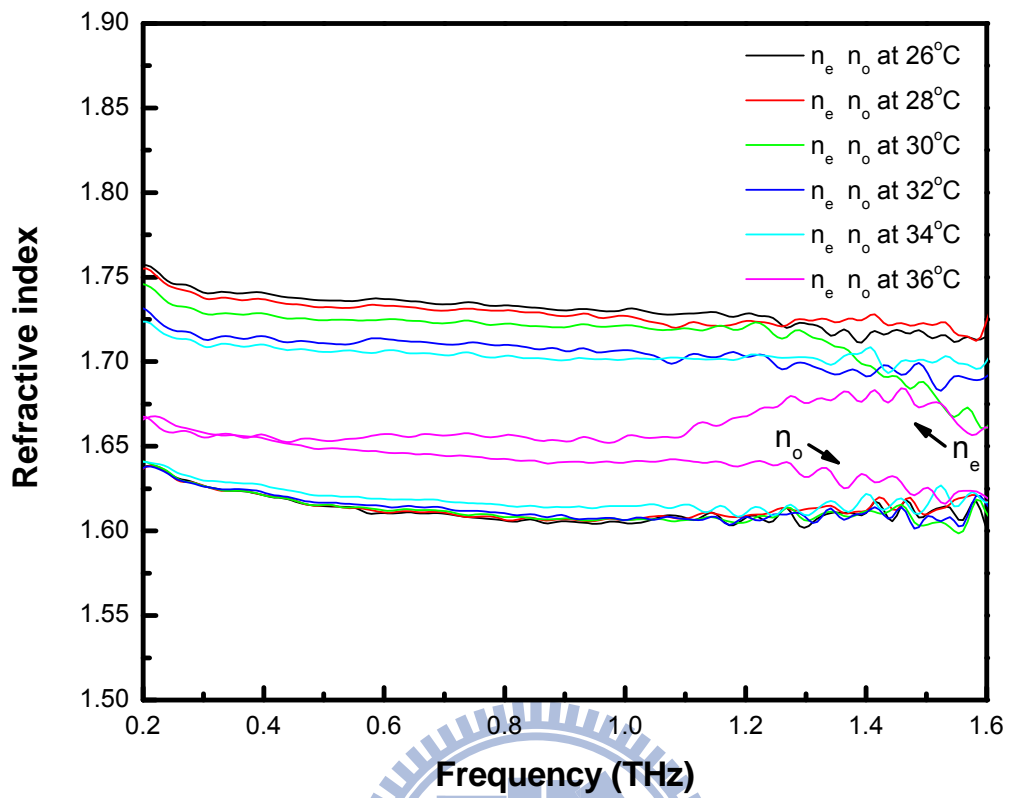
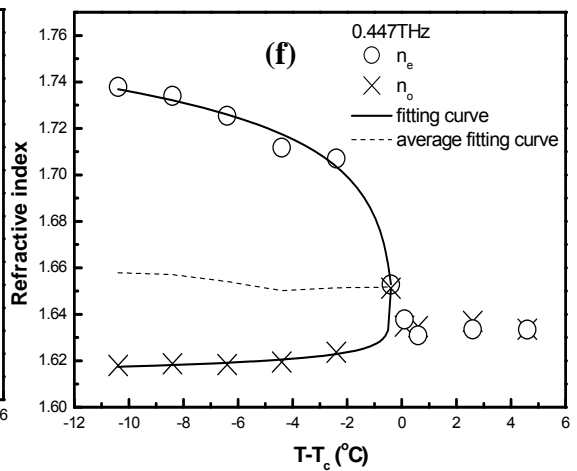
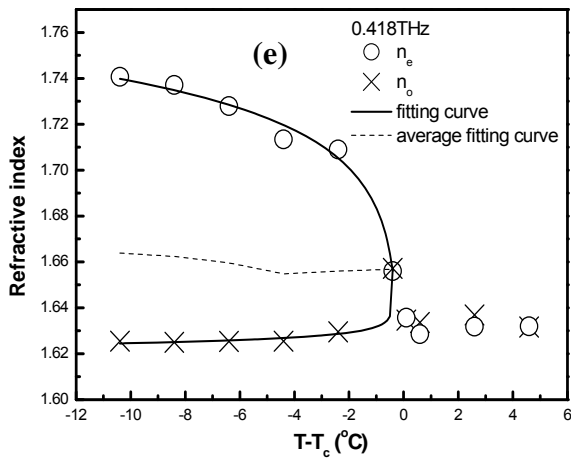
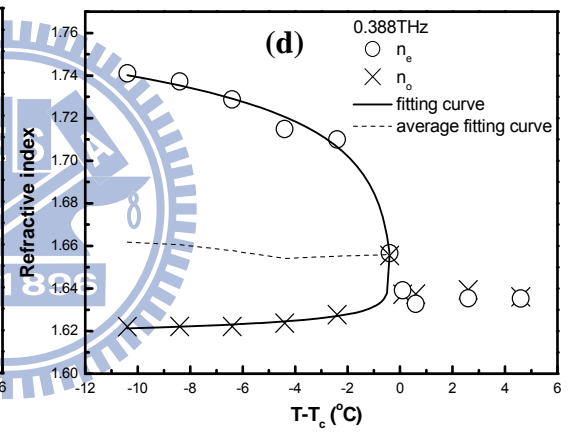
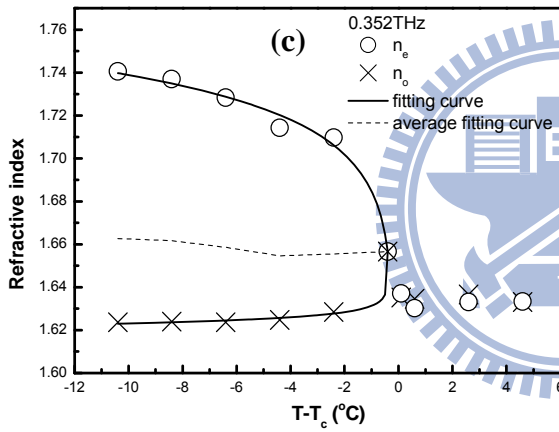
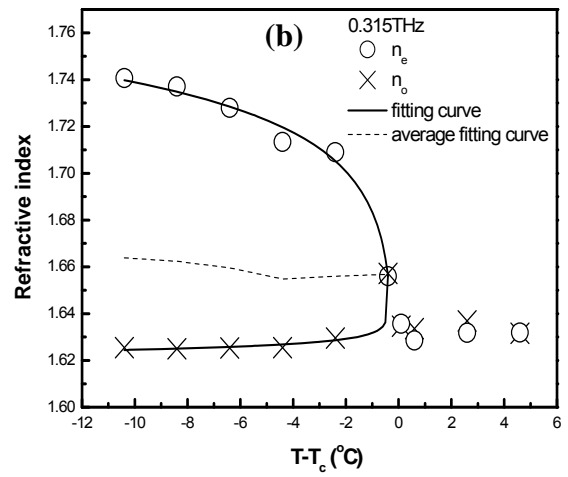
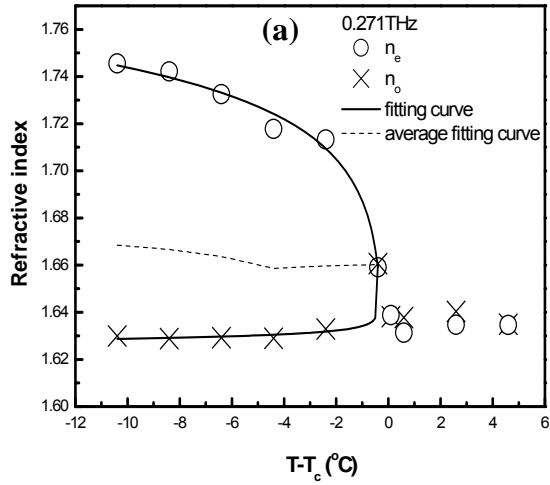
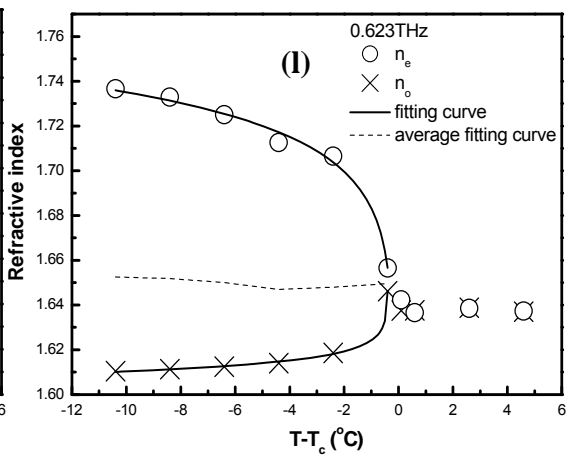
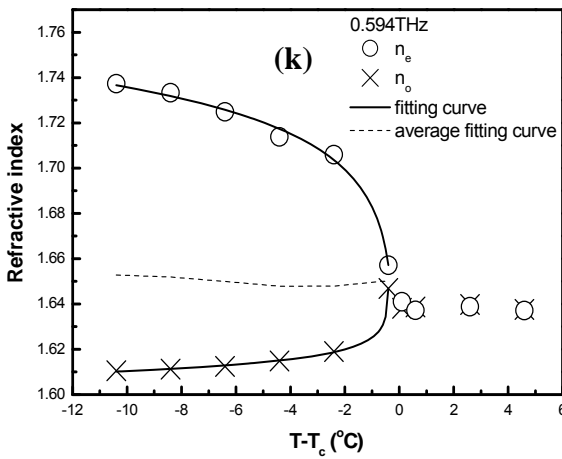
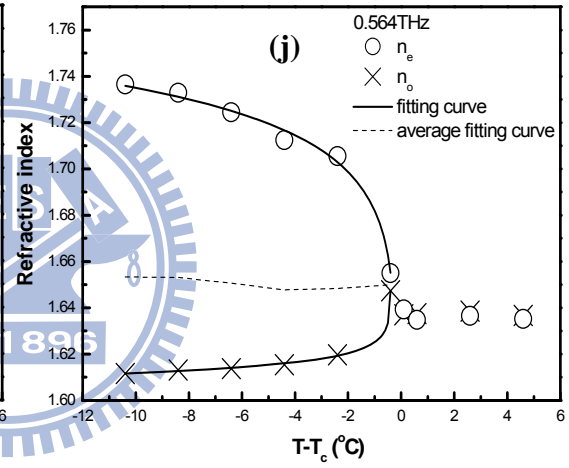
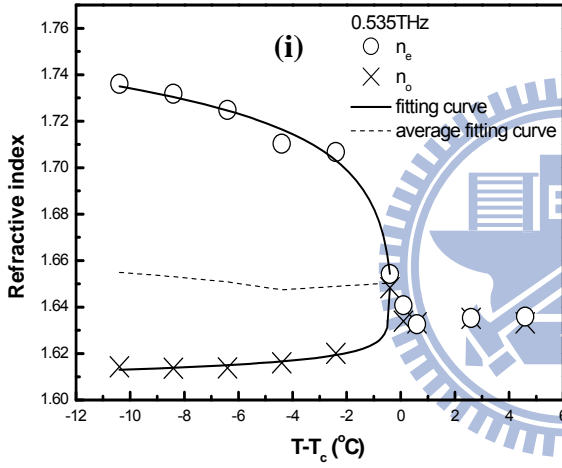
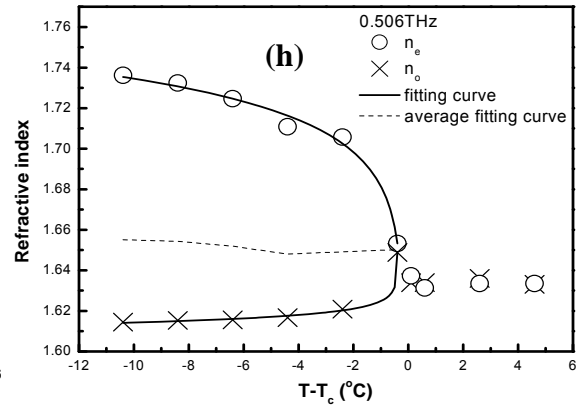
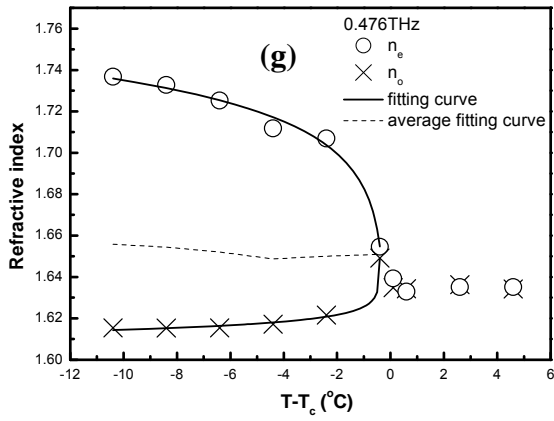
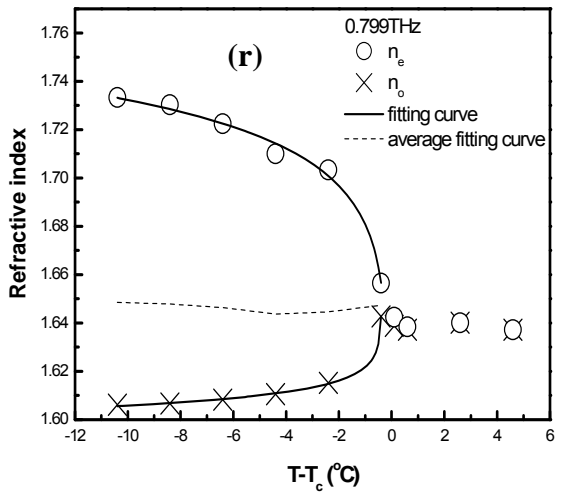
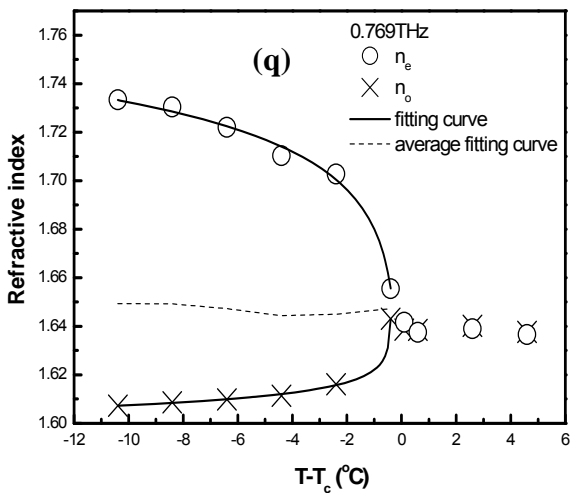
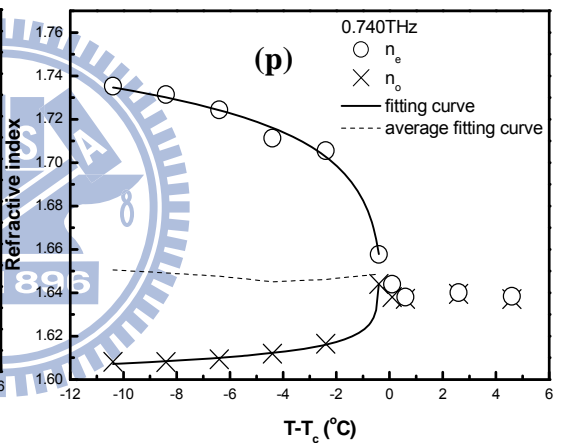
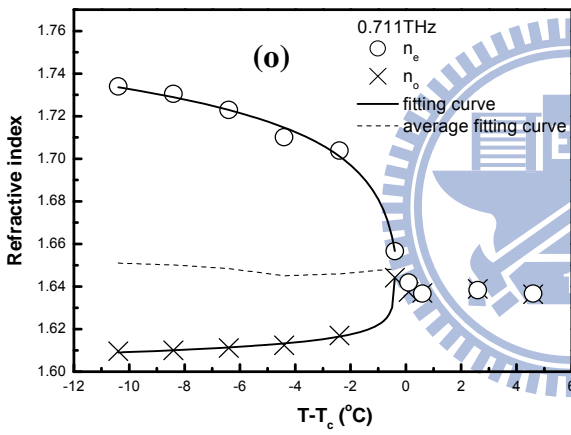
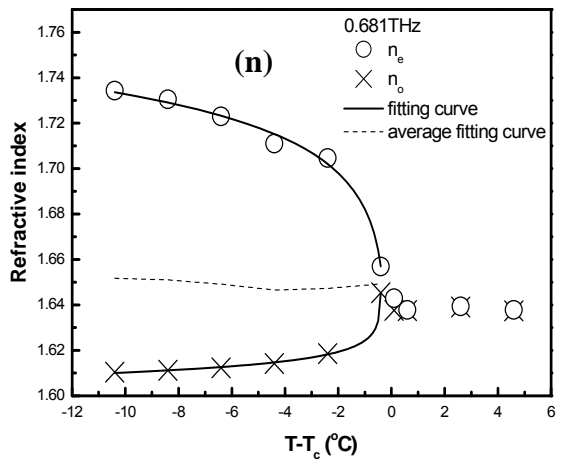
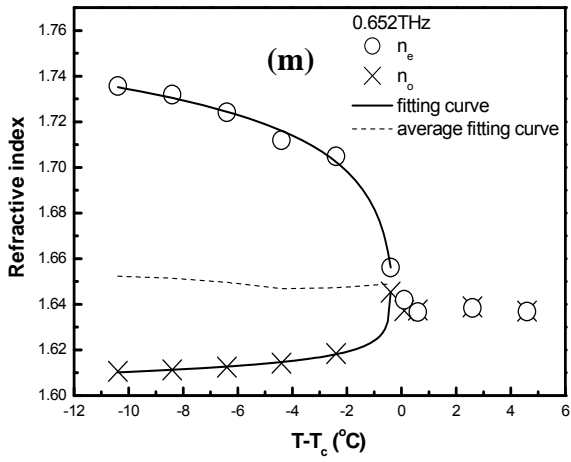
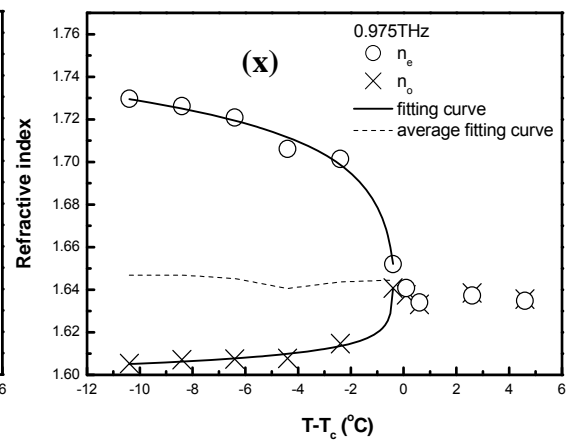
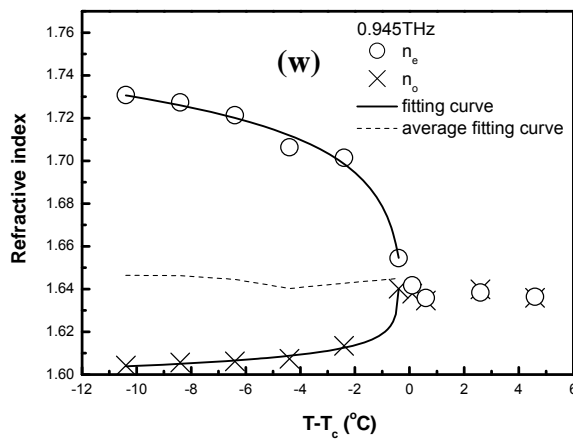
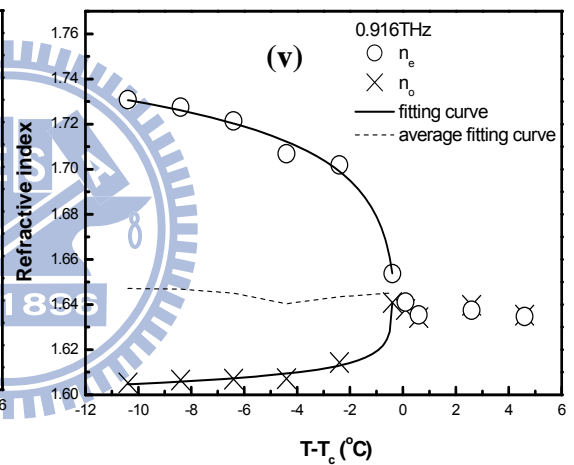
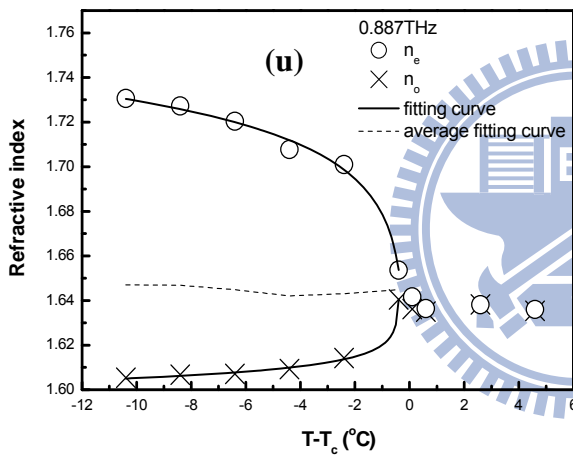
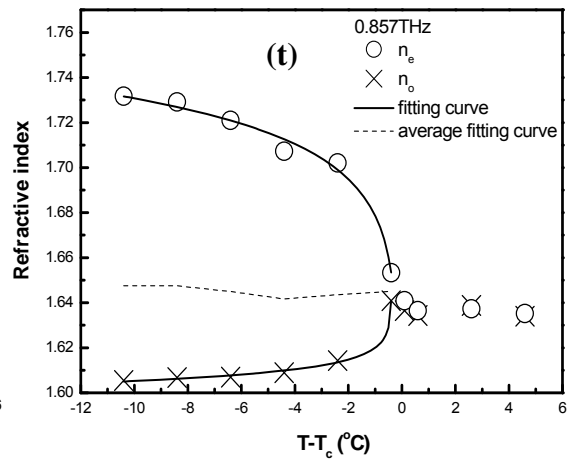
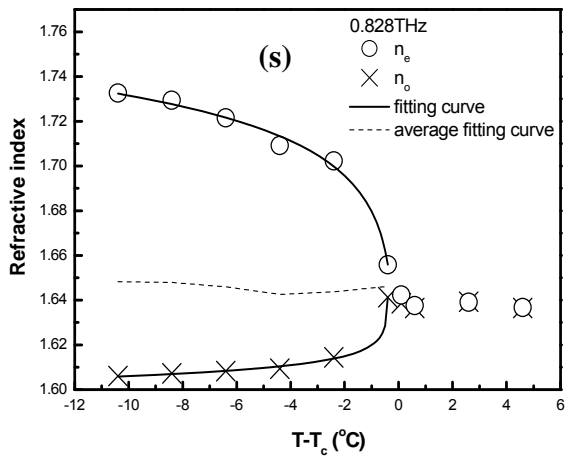


圖 4-1-3.5 MBBA 液晶在溫度 26°C ~ 36°C 之間的折射率實部。









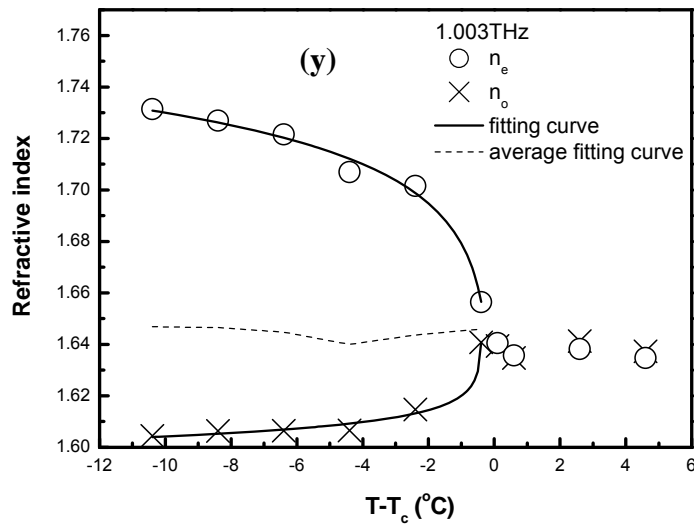
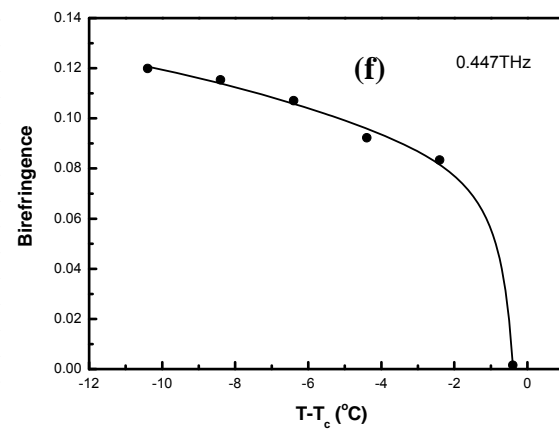
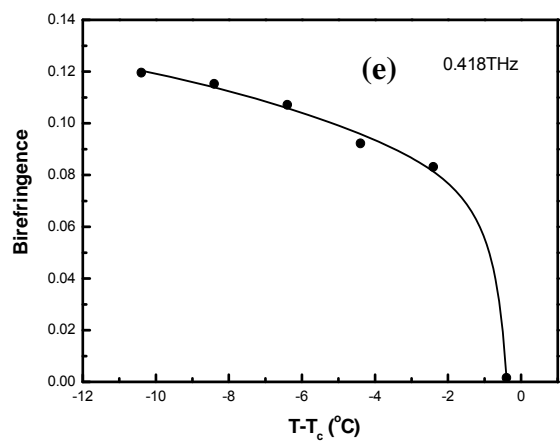
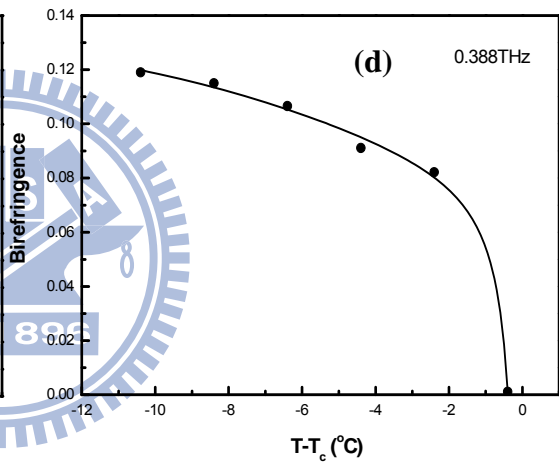
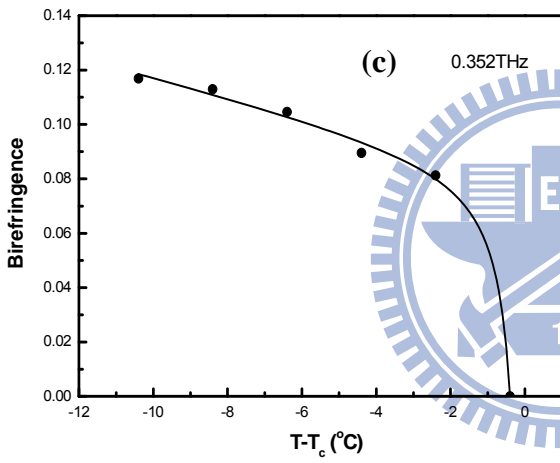
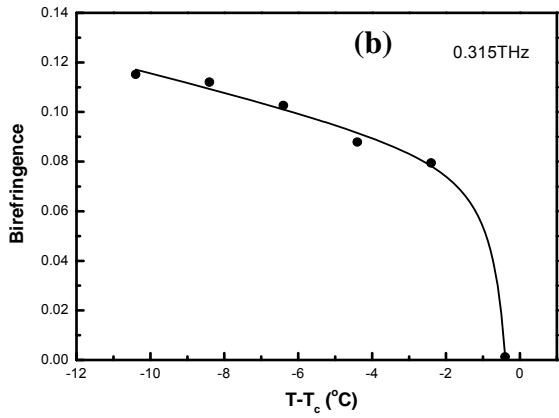
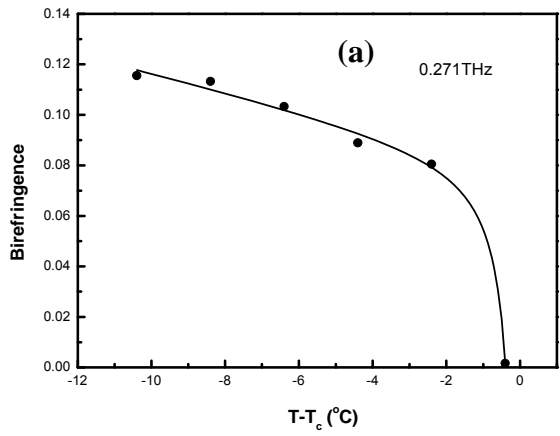
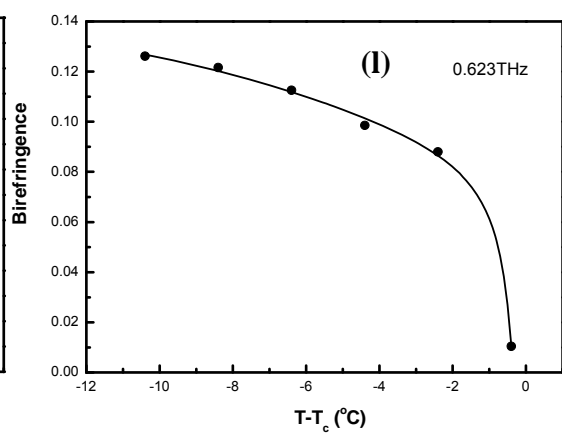
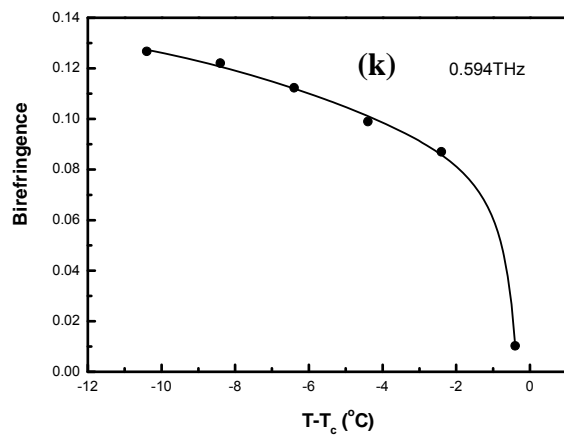
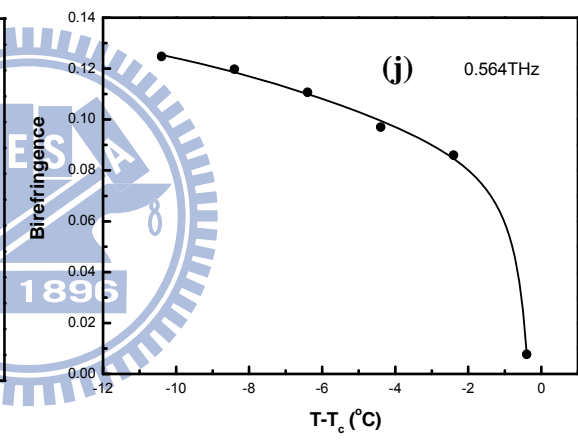
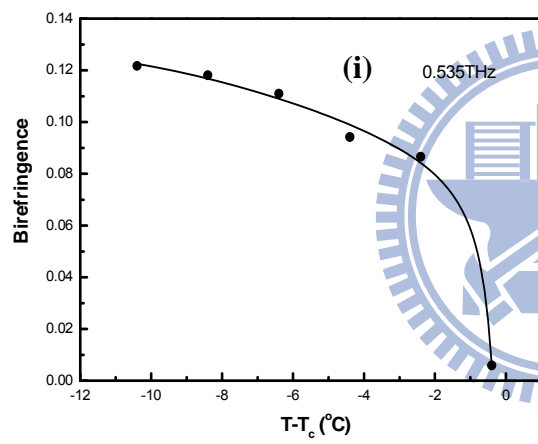
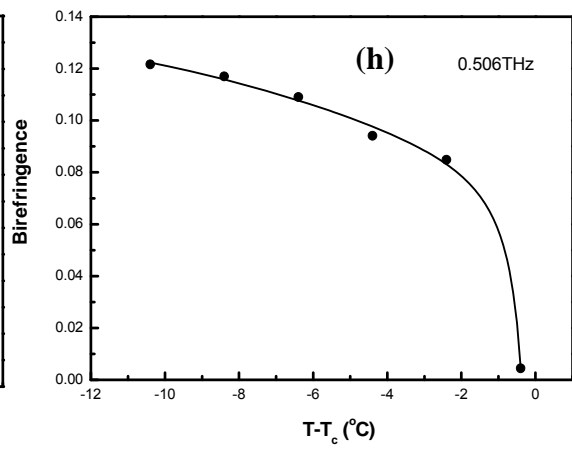
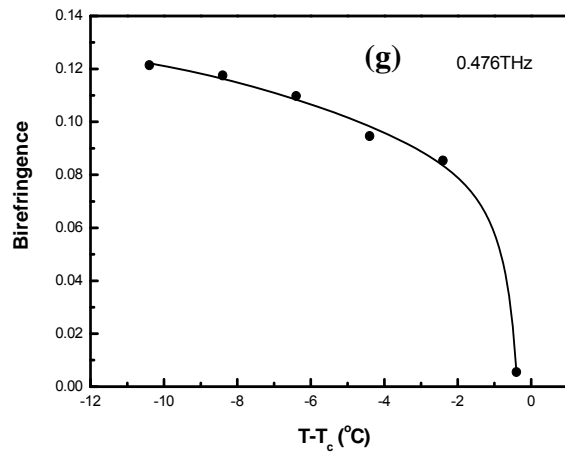


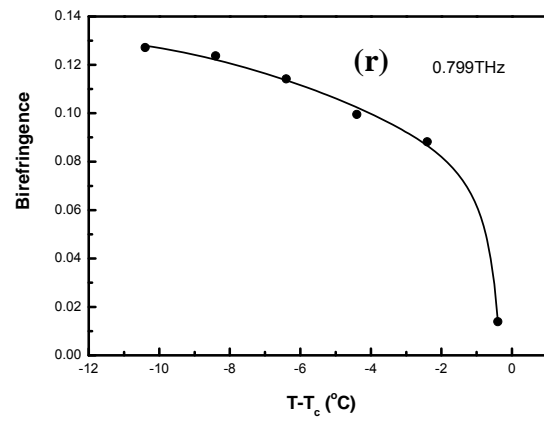
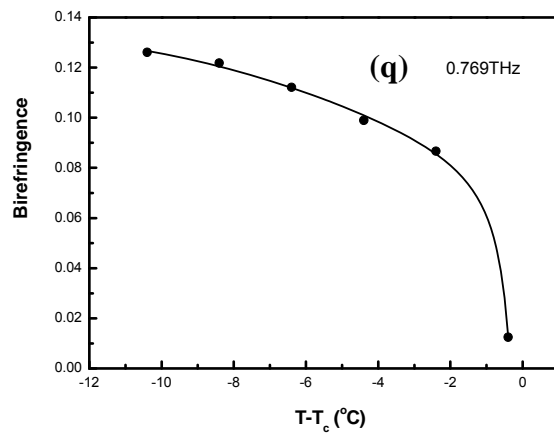
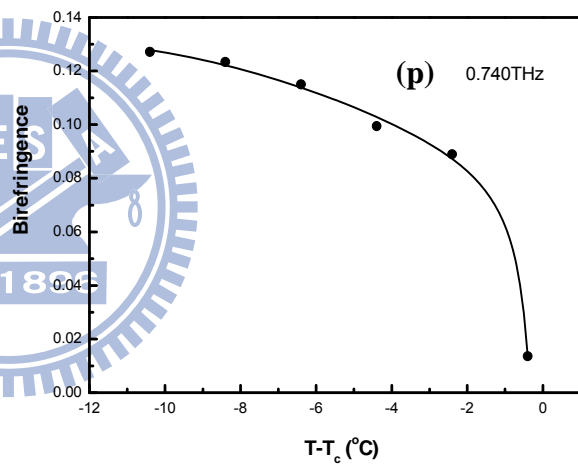
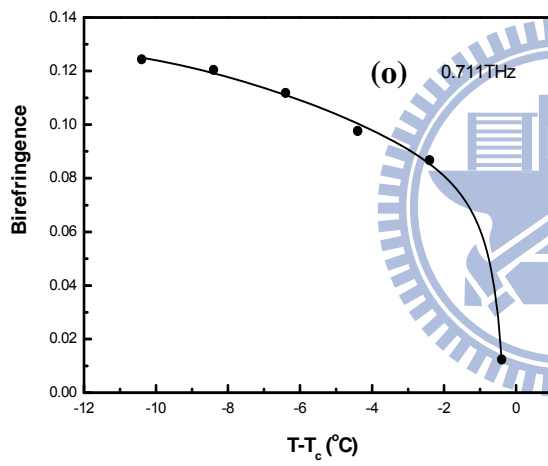
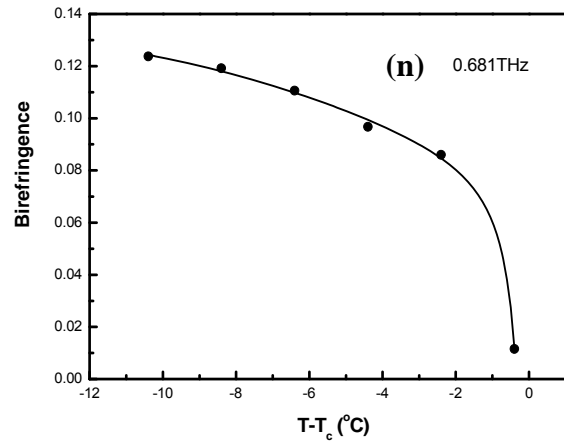
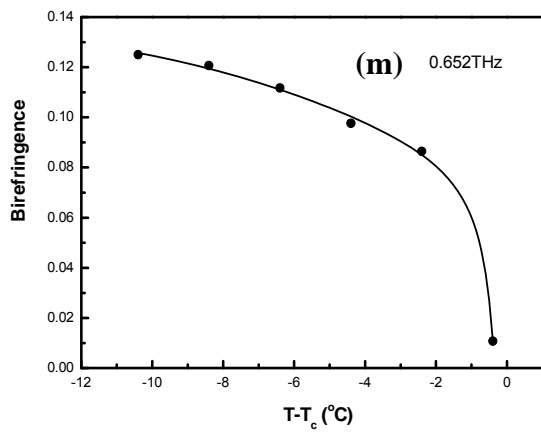
圖 4-1-4.1 MBBA 在頻率(a)0.271、(b)0.315、(c)0.352、(d)0.388、(e)0.418、(f)0.447、(g)0.476、(h)0.506、(i)0.535、(j)0.564、(k)0.594、(l)0.623、(m)0.652、(n)0.681、(o)0.711、(p)0.740、(q)0.769、(r)0.799、(s)0.828、(t)0.857、(u)0.887、(v)0.916、(w)0.945、(x)0.975 及(y)1.003 THz 之折射率對溫度變化的關係。圖中 O、X 分別代表量測到的 n_e、n_o 點；實線代表擬合之後的曲線；虛線代表 n_e、n_o 平均的折射率， $n_{ave} = (2n_o + n_e)/3$ 。

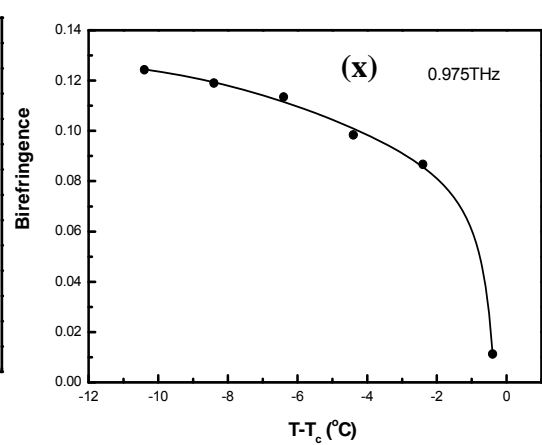
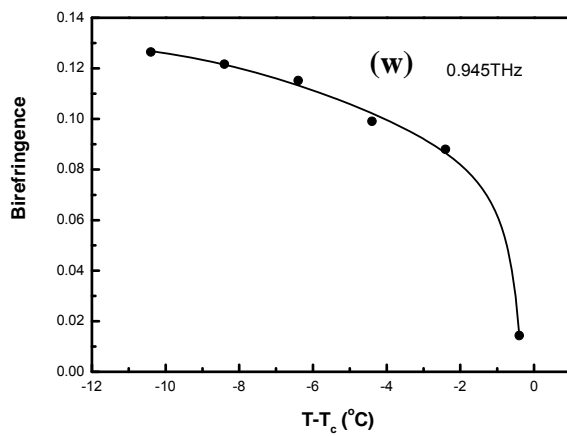
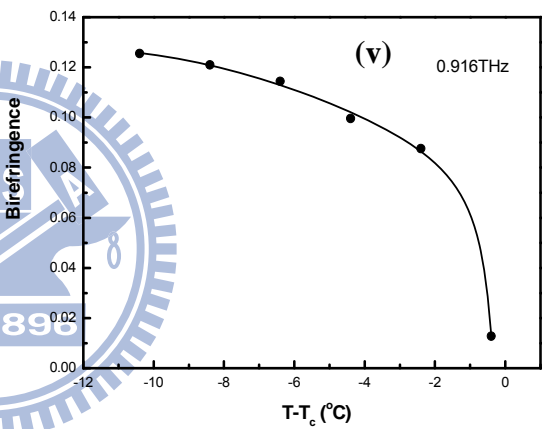
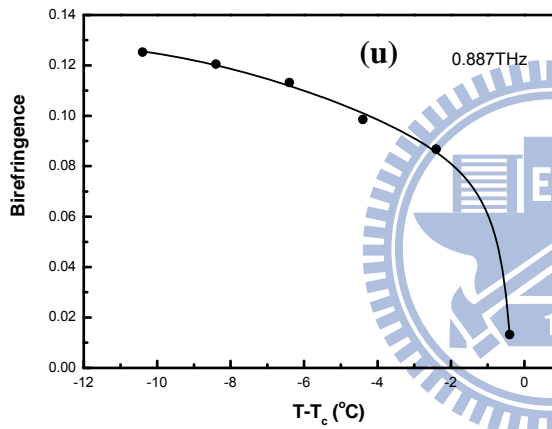
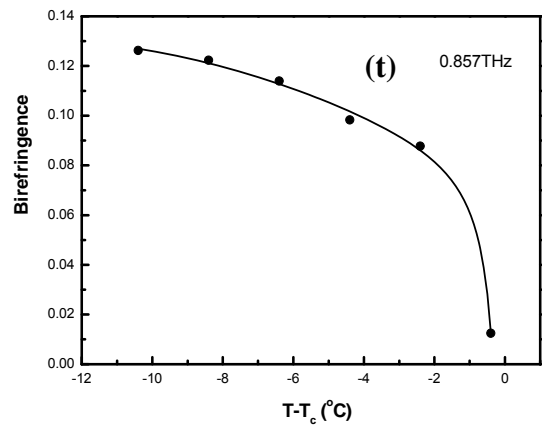
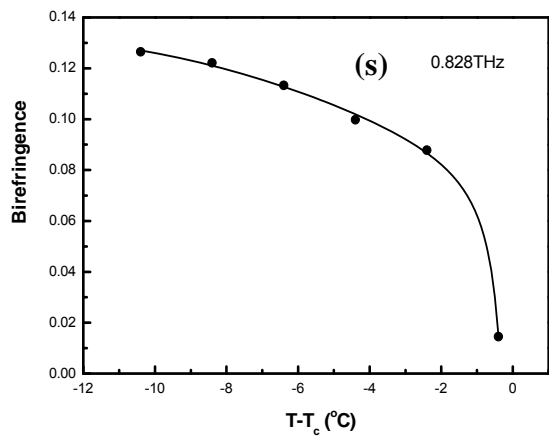
Frequency (THz)	A_e	B_e	C_e	A_o	B_o	C_o
0.271	1.6909663	-0.1557004	0.0134543	1.6331280	-0.3999993	-0.0011750
0.315	1.6871140	-0.1544322	0.0132169	1.6304118	-0.3999660	-0.0015814
0.352	1.6889112	-0.1792079	0.0127549	1.6297723	-0.3998786	-0.0018082
0.388	1.6892335	-0.1817314	0.0127893	1.6295673	-0.3991977	-0.0022175
0.418	1.6880090	-0.1919642	0.0126804	1.6268044	-0.3995876	-0.0020544
0.447	1.6866843	-0.1989161	0.0126237	1.6252700	-0.3994625	-0.0021033
0.476	1.6874309	-0.1996229	0.0121866	1.6235687	-0.3982111	-0.0024703
0.506	1.6857442	-0.1887934	0.0124990	1.6229055	-0.3987891	-0.0023578
0.535	1.6870287	-0.2027213	0.0120652	1.6221133	-0.3985979	-0.0024413
0.564	1.6857619	-0.1667047	0.0125984	1.6226568	-0.3938587	-0.0029621
0.594	1.6861692	-0.1457691	0.0126534	1.6224837	-0.3889256	-0.0033103
0.623	1.6871530	-0.1750542	0.0122610	1.6216567	-0.3920444	-0.0030975
0.652	1.6851014	-0.1478693	0.0125776	1.6215352	-0.3916569	-0.0030475
0.681	1.6855262	-0.1562136	0.0120837	1.6217708	-0.3899388	-0.0031400
0.711	1.6837772	-0.1264923	0.0125138	1.6197143	-0.3946697	-0.0028677
0.740	1.6858830	-0.1458469	0.0122634	1.6199578	-0.3865907	-0.0034324
0.769	1.6828369	-0.1239466	0.0126723	1.6194376	-0.3878621	-0.0032897
0.799	1.6835513	-0.1259245	0.0124654	1.6189157	-0.3827719	-0.0035898
0.828	1.6821590	-0.1122725	0.0126200	1.6173495	-0.3913033	-0.0031020
0.857	1.6817685	-0.1423834	0.0125398	1.6173074	-0.3874410	-0.0033059
0.887	1.6819234	-0.1499874	0.0122073	1.6174321	-0.3855096	-0.0033403
0.916	1.6824993	-0.1582229	0.0121255	1.6166153	-0.3902921	-0.0032159
0.945	1.6814046	-0.1266789	0.0123780	1.6163711	-0.3867552	-0.0033804
0.975	1.6830426	-0.1943752	0.0117256	1.6172436	-0.3879282	-0.0032770
1.003	1.6812185	-0.0954640	0.0124674	1.6172331	-0.3824951	-0.0035678

表 4-1-4.1 公式(4-1-4.1)的拟合参数









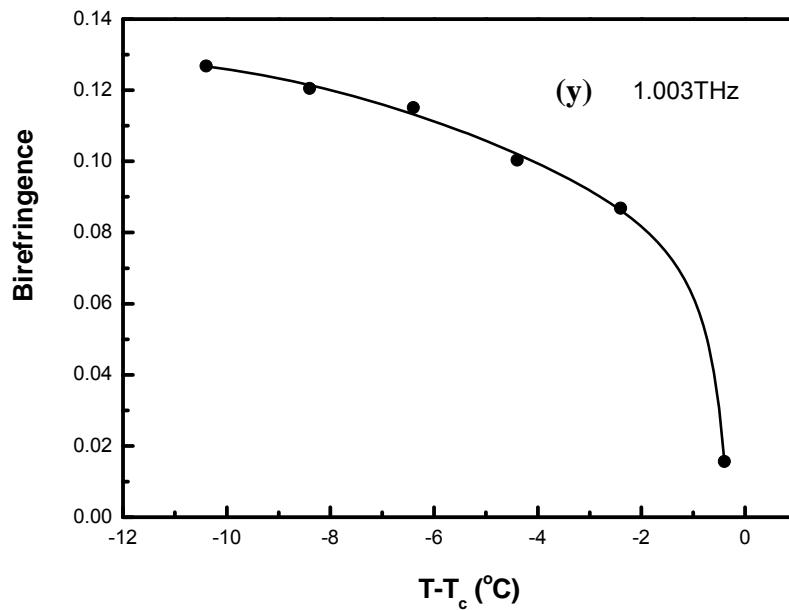


圖 4-1-5.1 MBBA 在頻率(a)0.271、(b)0.315、(c)0.352、(d)0.388、
 (e)0.418、(f)0.447、(g)0.476、(h)0.506、(i)0.535、
 (j)0.564、(k)0.594、(l)0.623、(m)0.652、(n)0.681、
 (o)0.711、(p)0.740、(q)0.769、(r)0.799、(s)0.828、
 (t)0.857、(u)0.887、(v)0.916、(w)0.945、(x)0.975、
 (y)1.003 THz 的雙折射率對溫度的關係圖。

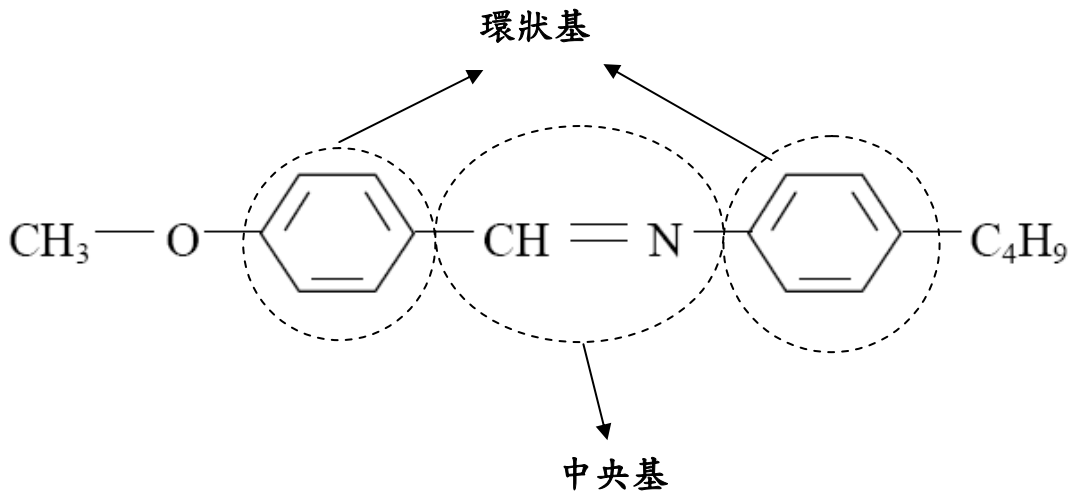


圖 4-1-6.1 MBBA 液晶分子

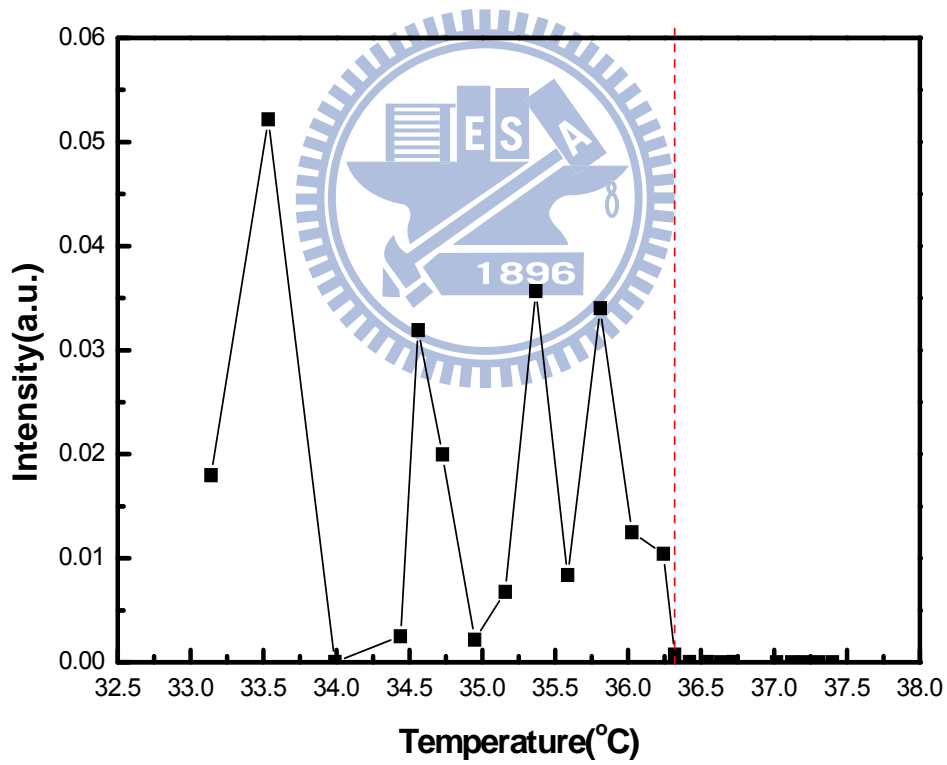


圖 4-1-6.2 光穿透強度與溫度的關係圖，其中虛線所對到的溫度值及為 MBBA 樣品的清亮點溫度。

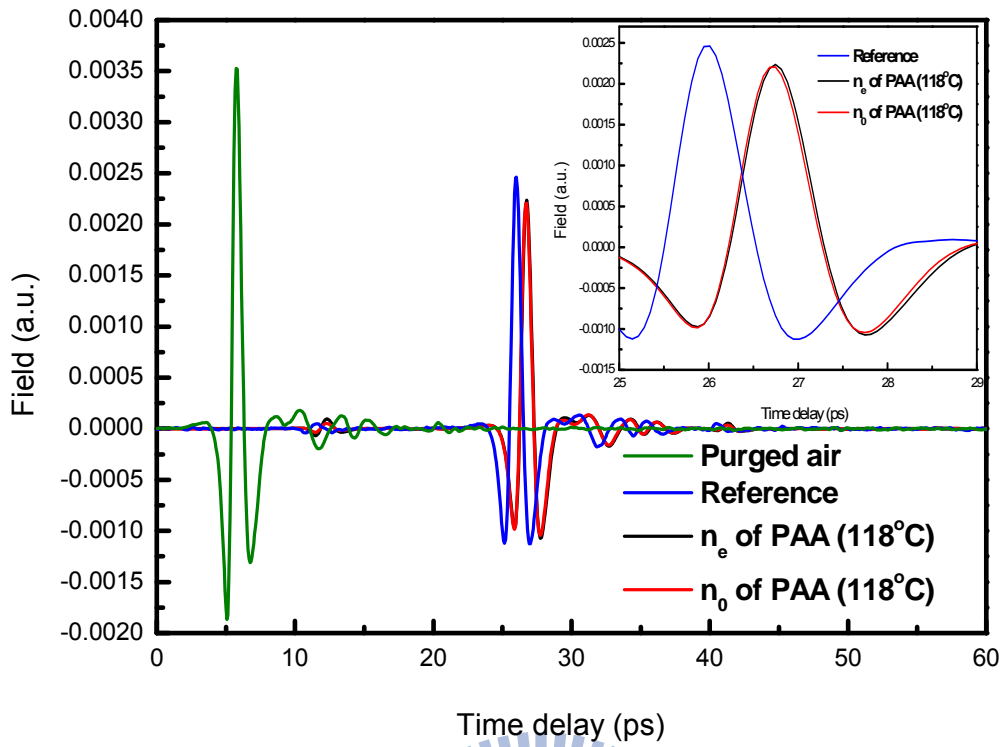


圖 4-2-1.1 PAA 液晶樣品(118°C)與參考樣品 THz 時域圖。

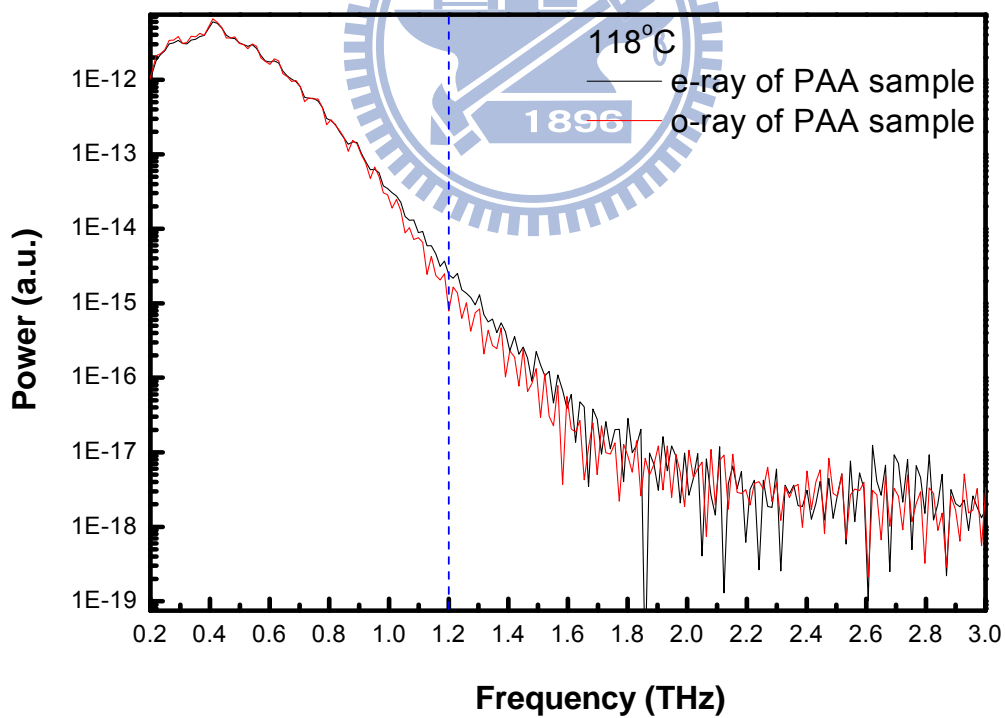


圖 4-2-2.1 PAA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的光強度頻域圖，藍色虛線對到的頻率為可信頻率。

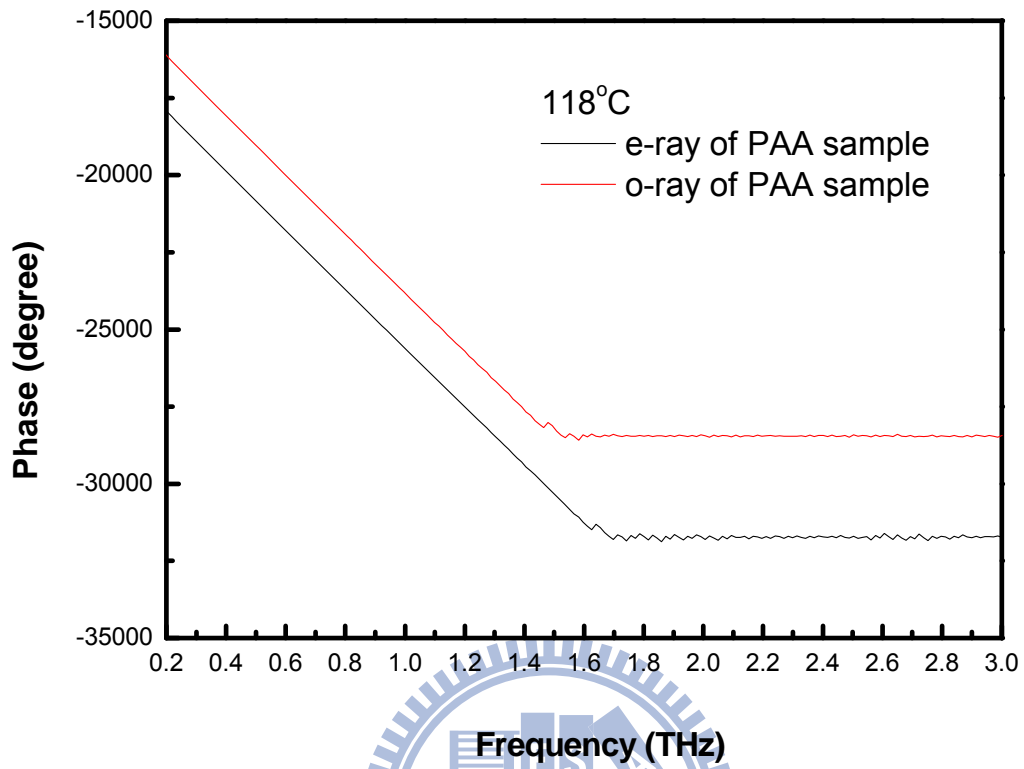


圖 4-2-2.2 PAA 液晶樣品在尋常光以及非尋常光的相位頻域圖；此實驗用兩個不同樣品分別對 e-ray 及 o-ray 做量測。

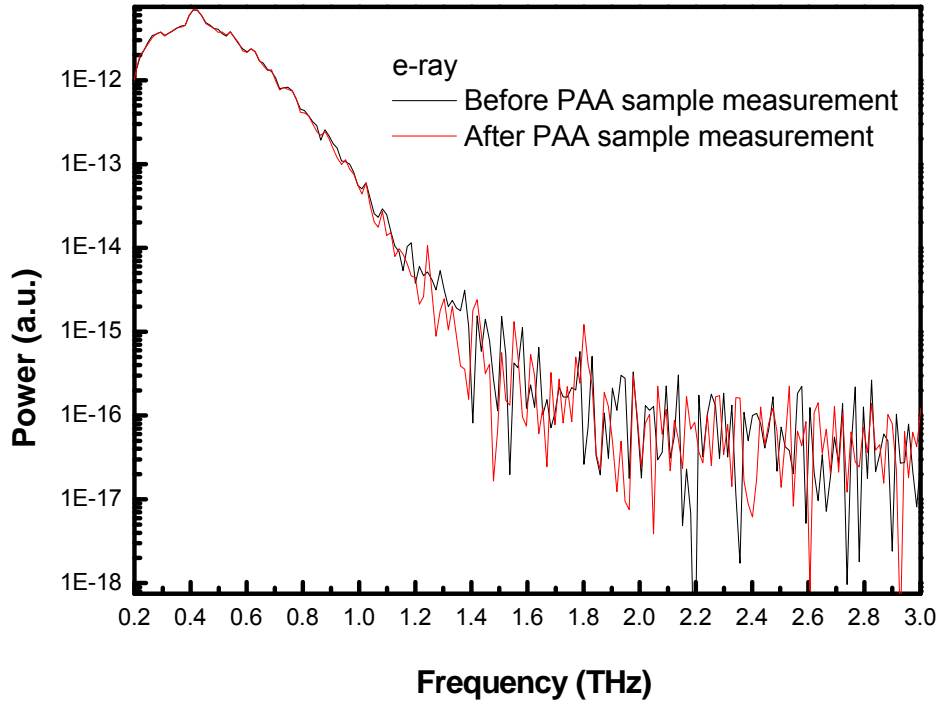


圖 4-2-3.1 PAA 量測非尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。

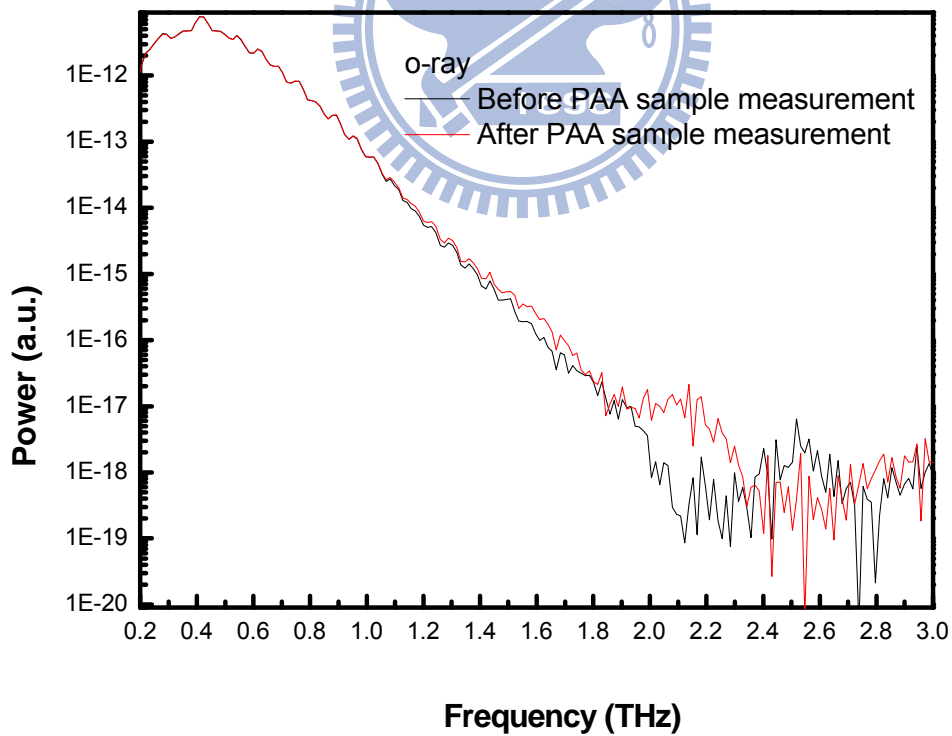


圖 4-2-3.2 PAA 量測尋常光時，所有溫度量測前後的參考樣品光強度頻域圖。

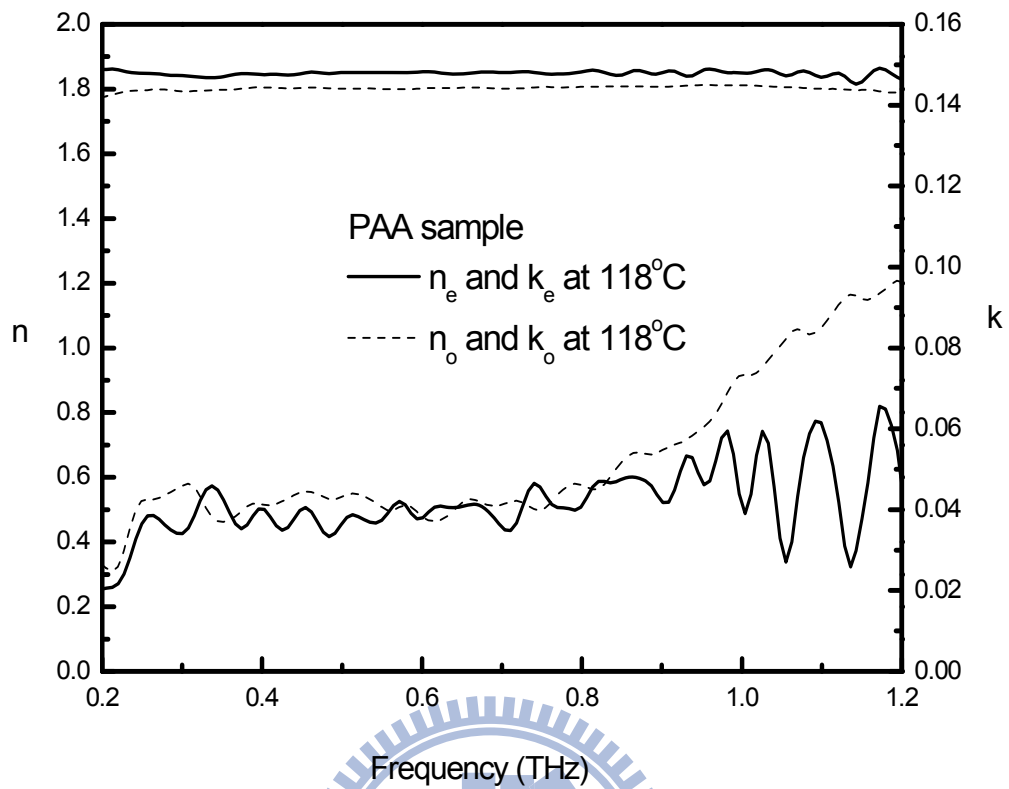


圖 4-2-3.3 PAA 液晶在 118°C，尋常光和非尋常光的折射率實部與虛部。

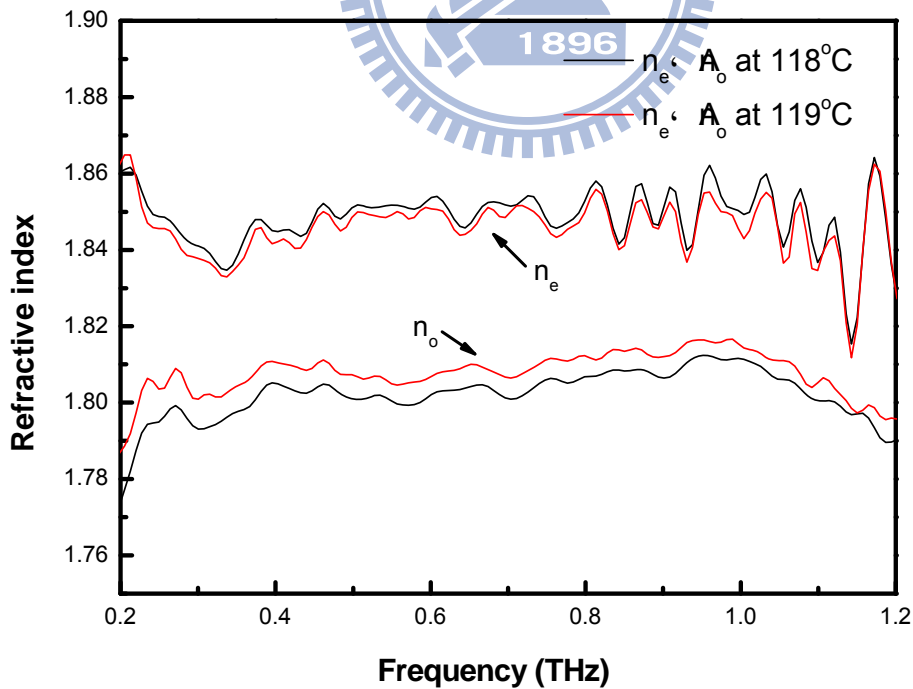


圖 4-2-3.4 PAA 液晶在溫度 118°C 和 119°C 之間的折射率實部。

Sample	MBBA (nematic phase)
n_e	1.66 ~ 1.73
n_o	1.60 ~ 1.65
κ	<0.06
$\Delta n(0.271\text{THz})$	0.080 ~ 0.116
$\Delta n(0.315\text{THz})$	0.079 ~ 0.115
$\Delta n(0.352\text{THz})$	0.081 ~ 0.117
$\Delta n(0.388\text{THz})$	0.082 ~ 0.119
$\Delta n(0.418\text{THz})$	0.083 ~ 0.120
$\Delta n(0.447\text{THz})$	0.083 ~ 0.120
$\Delta n(0.476\text{THz})$	0.085 ~ 0.121
$\Delta n(0.506\text{THz})$	0.085 ~ 0.122
$\Delta n(0.535\text{THz})$	0.087 ~ 0.122
$\Delta n(0.564\text{THz})$	0.086 ~ 0.125
$\Delta n(0.594\text{THz})$	0.087 ~ 0.127
$\Delta n(0.623\text{THz})$	0.088 ~ 0.126
$\Delta n(0.652\text{THz})$	0.086 ~ 0.125
$\Delta n(0.681\text{THz})$	0.086 ~ 0.124
$\Delta n(0.711\text{THz})$	0.087 ~ 0.124

$\Delta n(0.740\text{THz})$	0.089 ~ 0.127
$\Delta n(0.769\text{THz})$	0.087 ~ 0.126
$\Delta n(0.799\text{THz})$	0.088 ~ 0.127
$\Delta n(0.828\text{THz})$	0.088 ~ 0.127
$\Delta n(0.857\text{THz})$	0.088 ~ 0.126
$\Delta n(0.887\text{THz})$	0.087 ~ 0.125
$\Delta n(0.916\text{THz})$	0.088 ~ 0.126
$\Delta n(0.945\text{THz})$	0.088 ~ 0.127
$\Delta n(0.975\text{THz})$	0.087 ~ 0.124
$\Delta n(1.003\text{THz})$	0.087 ~ 0.127

表 5.1 MBBA 在液晶態時的折射率實部和虛部的範圍，以及在特定頻率下的雙折射率。

PAA sample	118°C	119°C
n_e	1.85	1.84
n_o	1.79	1.80
κ_e	<0.08	<0.06
κ_o	<0.1	<0.1

表 5.2 PAA 在溫度 118°C 和 119°C 時折射率實部和虛部的整理。

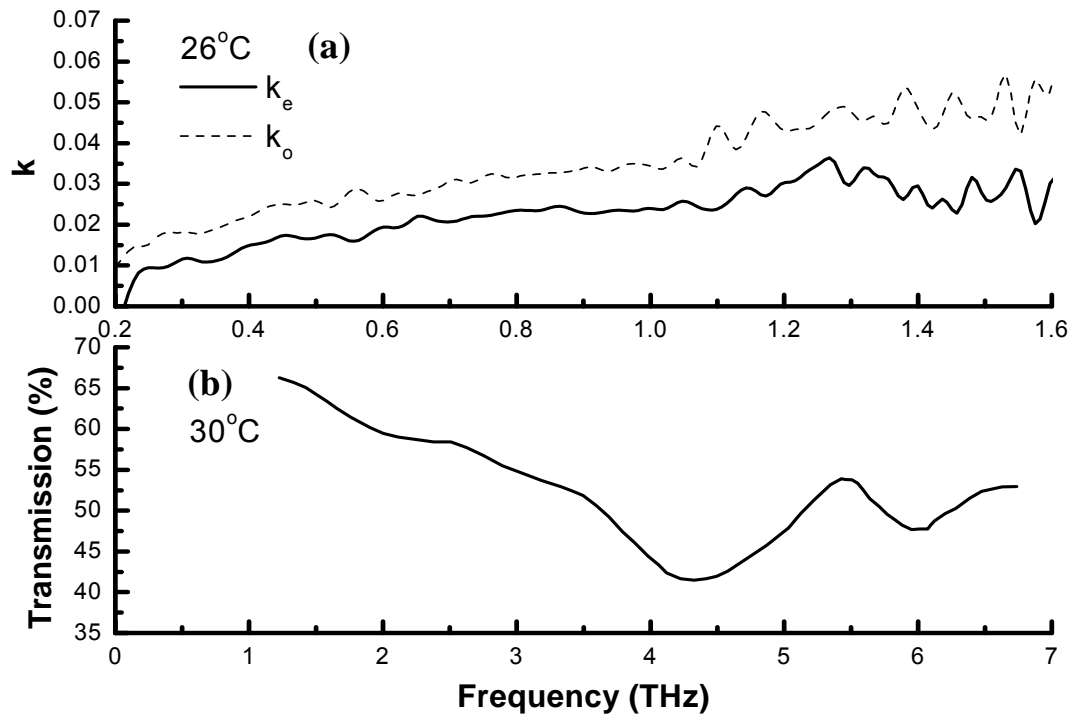


圖 5.1 MBBA 在液晶態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據

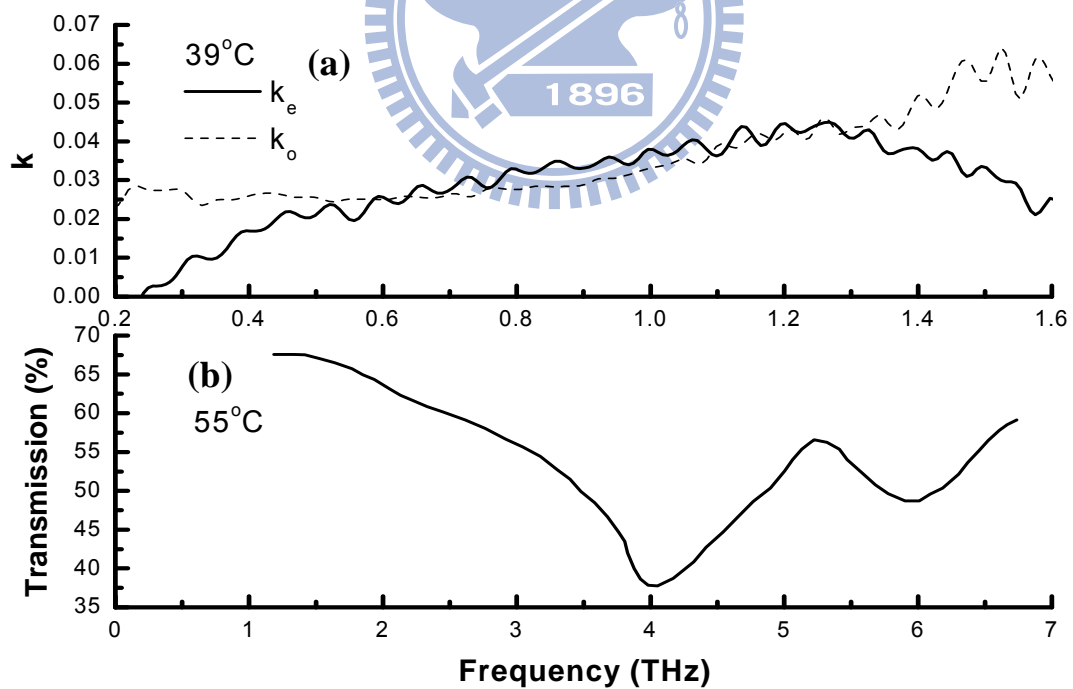


圖 5.2 MBBA 在液態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據

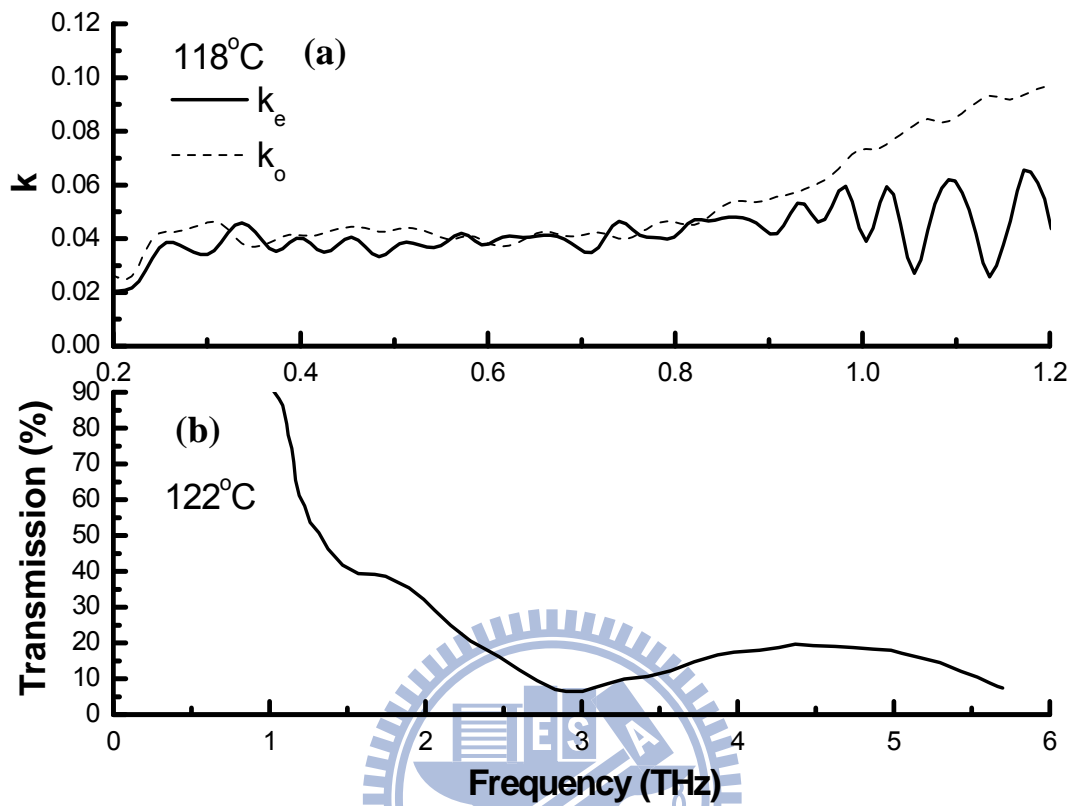


圖 5.3 PAA 在液晶態下吸收係數與文獻數據之比較。(a)本工作結果，(b)重畫文獻[13]之數據

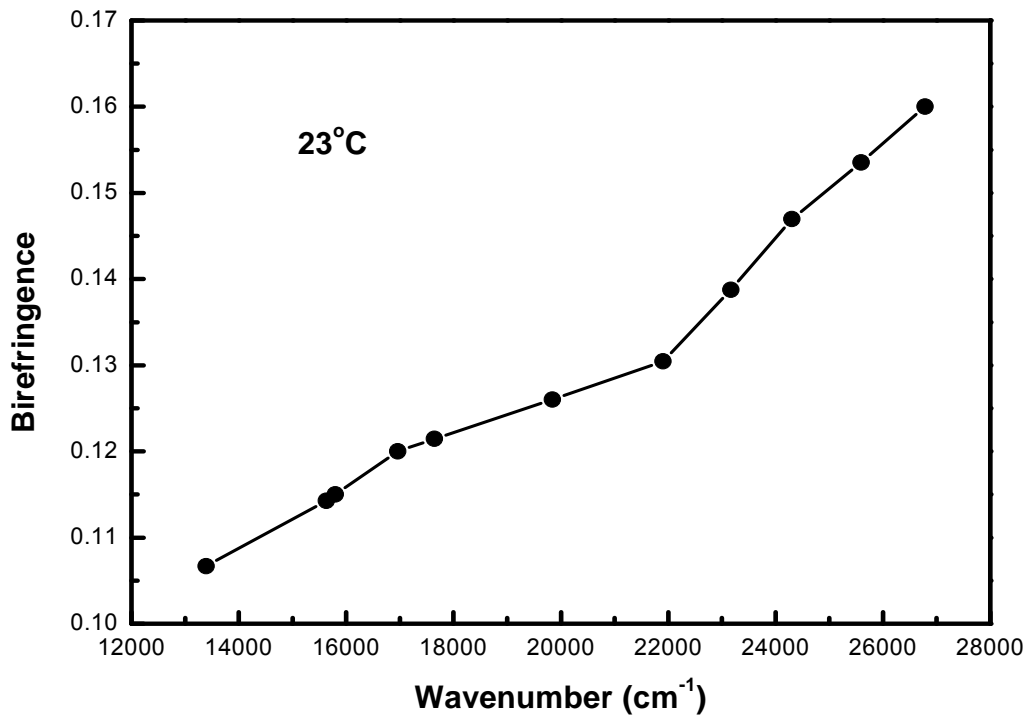


圖 5.4 MBBA 在 23°C 時可見光範圍下的雙折射率[23]；

$$20000 \text{ cm}^{-1} = 500 \text{ nm} \circ$$

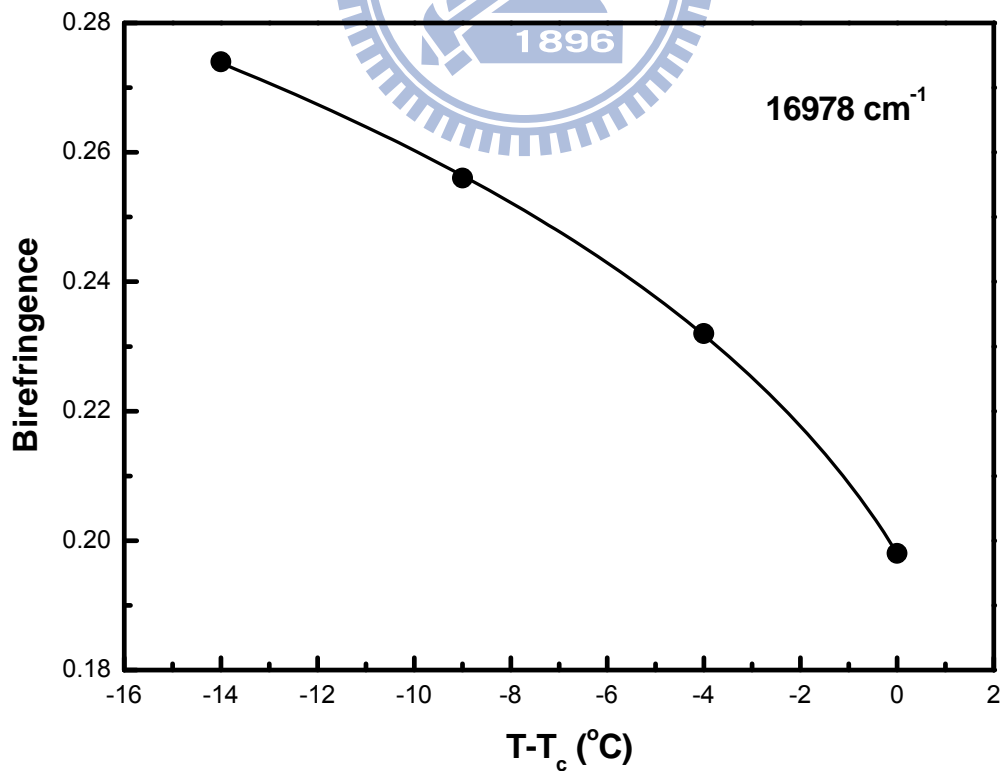


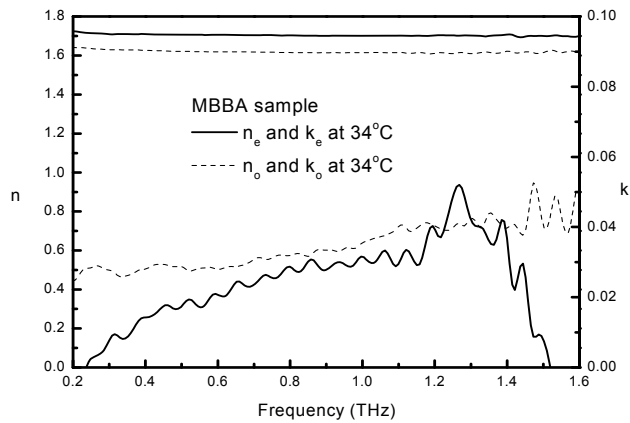
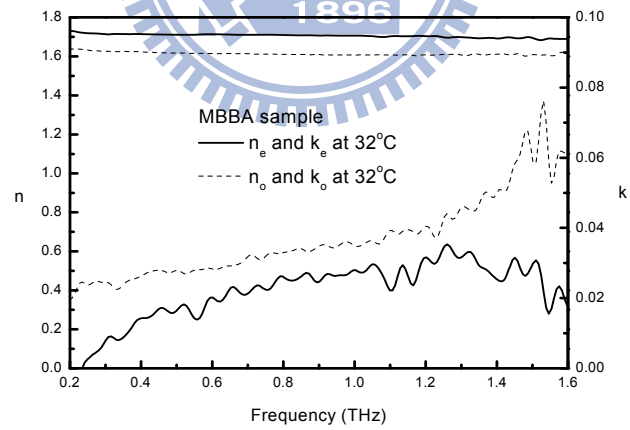
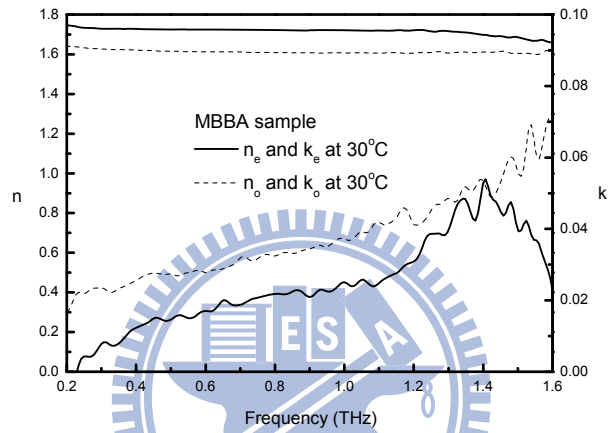
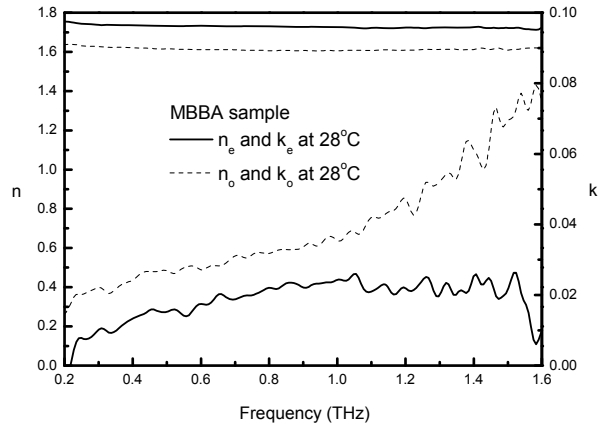
圖 5.5 PAA 在 16978cm⁻¹ 時隨溫度變化的雙折射率[24]。

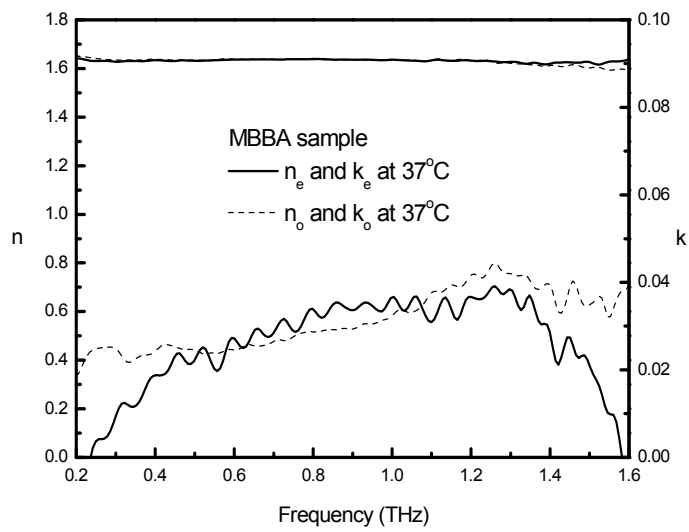
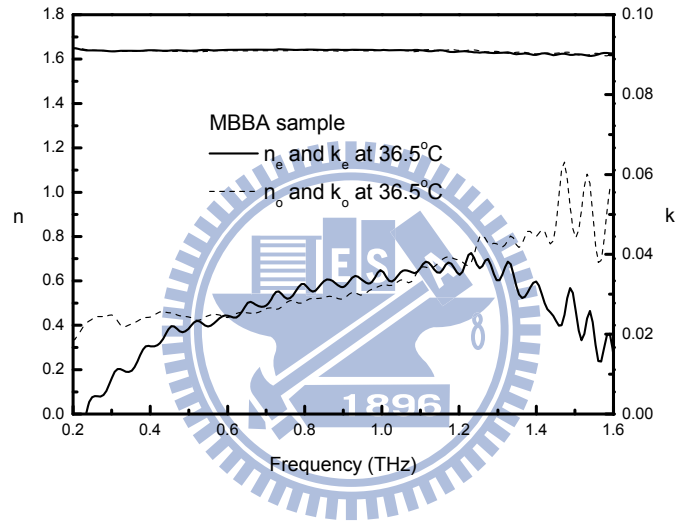
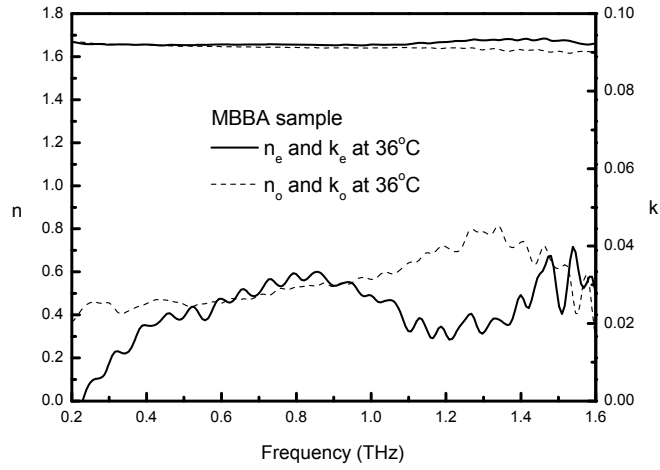
Reference

- [1] 松本正一, 角田市良, *液晶之基礎與應用*.
- [2] Hirohisa Kawamoto, Fellow, *IEEE*, **90**, 460 (2002).
- [3] I. C. Khoo, R. R. Michael, and G. M. Finn, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2108 (1988).
- [4] P. H. Siegel, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **50**, 910 (2002).
- [5] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, **2nd** ed. (Oxford, New York, 1983).
- [6] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [7] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987).
- [8] Kiyomi Sakai, *Terahertz Optoelectronics*. (2004).
- [9] Dongfeng Liu and Jiayin Qin, *Appl. Optics*, **42**, 3678 (2003).
- [10] P. K. Benicewicz, J. P. Roberts, and A. J. Taylor, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 2533 (1994).
- [11] Martin van Exter, Ch. Fattinger, and D. Grischkowsky, *opt. lett.* **14**, 20 (1989).
- [12] C. W. Chen, T. T. Tang, S. H. Lin, J. Y. Huang, C. S. Chang, P. K. Chung, S. T. Yen, and C. L. Pan, *J. Opt. Soc. Am. B*, **26**, 9 (2009).
- [13] B. J. Bulkin, W. B. Lok, *J. Phys. Chem.* **77**, 3 (1973).
- [14] M. Evans, M. Davies, and J. Larkin, *Molecular Motion and Molecular Interaction in the Nematic and Isotropic Phases of a Liquid Crystal Compound*, (University College of Wales, 1972).

- [15] S. Tanaka, Y. Okada, K. Yamamoto, Y. Takanishi, M. Tani, K. Ishikawa, M. Hangyo and H. Takezoe, *Proc. Of SPIE*, **6487**, 648708 (2007).
- [16] J. Nishizawa, T. Yamada, T. Sasaki, T. Tanabe, T. Wadayama, T. Tanno, and K. Suto, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4226 (2006).
- [17] Ma Heng, Shi De-Heng, He Jun, and Peng Yu-Feng, *Chin. Phys. Soc. and IOP Publishing Ltd*, **18**, 3 (2009).
- [18] S. Brugioni, S. Faetti and R. Meucci, *Liq. Crys.* **30**, 927, (2003).
- [19] U. Finkenzeller, T. Geelhaar, G. Weber, and L. Pohl, *Liq. Cryst.*, **5**, 1, 313 (1989).
- [20] L. M. Blinov, M. I. Barnik, H. Ohoka, M. Ozaki, and K. Yoshino, *Phys. Rev. E*, **64**, 031707 (2001).
- [21] K. Shibata, M. Kutsukake, H. Takahashi, and K. Higasi, *J. Chem. Soci.*, **49**, 406 (1976).
- [22] I. Diaconu, N. Melniciuc-Puica, D. Dorohoi, M. Aflori, *Spectrochimica Acta part A*, **68**, 536 (2007).
- [23] S. Picos, G. Amarandei, I. Diaconu, D. Dorohoi, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7**, 2, 787 (2005).
- [24] S. Pestov, *Volume VIII/5A "Physical properties of liquid crystals"*, (Hamburg, Germany, 2002).

附 錄





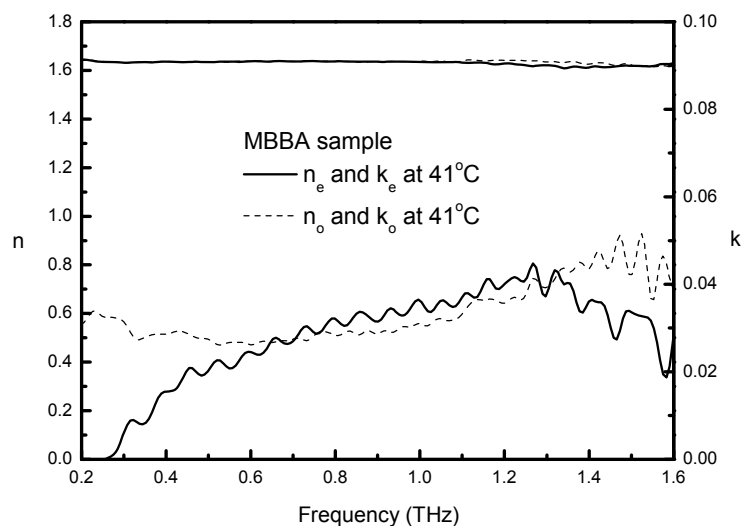


圖 1 MBBA 液晶在 28°C、30°C、32°C、34°C、36°C、36.5°C、37°C、41°C 折射率的實部和虛部。

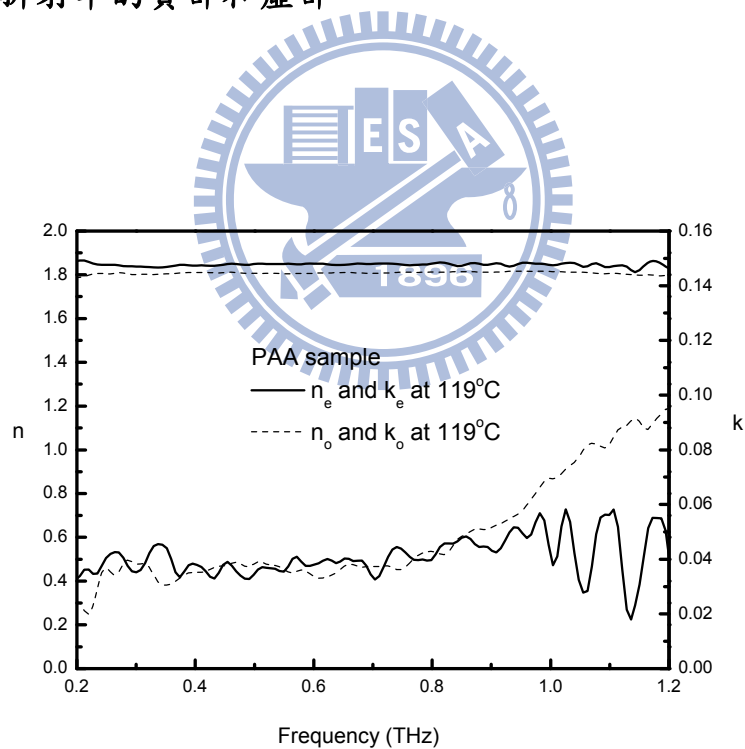


圖 2 PAA 液晶在 119°C 折射率的實部和虛部。