

國立交通大學
光電學院光電科技學程

碩 士 論 文

染料與液晶混合物的導電率與秩序參數之關係

Relationship between the Electrical Conductivity and the Order
Parameter of Dye-Doped Liquid Crystals



研 究 生：丁 俊 仁

指 導 教 授：李 偉 教 授

中 華 民 國 102 年 8 月

染料與液晶混合物的導電率與秩序參數之關係

Relationship between the Electrical Conductivity and the Order
Parameter of Dye-Doped Liquid Crystals

研究生：丁 俊 仁

Student : Chun Jen Ting

指導教授：李 偉 教授

Advisor : Prof. Wei Lee



國立交通大學

光電科技學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Photonic Technology

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Photonic Technology

August 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年 8 月

染料與液晶混合物的導電率與秩序參數之關係

學生：丁 俊 仁

指導教授：李 偉 教授

國立交通大學 光電科技學程碩士班

摘 要

本論文旨在探討將不同化學結構的二色性染料摻入向列型液晶所產生之介電特性與光學效應。本實驗使用染料化合物結構可分為偶氮型與蒽醌型，液晶材料選用向列型液晶 E7。吾人將兩者混合物樣品經由介電頻譜量測以觀察離子電荷對於介電之影響。另一方面，實驗中所使用之染料亦具有光學二色性現象，其反應過程將形成主客效應。因此，本研究以可見光作為光源，利用光譜儀量測二色性染料其水平與垂直方向吸收光譜圖，且運用公式計算各類染料之光吸收率與秩序參數。

研究結果顯示，本實驗量測各染料間之介電虛部差異，源於液晶盒內染料與液晶混合物所形成之分子間作用力。在染料分子主鏈上具有單鍵、雙鍵交替之共軛結構，使電子或電荷沿著分子鏈或跨分子鏈運動；由於介電虛部與導電率呈正相關性，因此分子間行為直接影響混合物之整體導電率。相對於染料的色彩顯現，其色澤亦與化合物中分子共軛結構存在著關聯性。本論文揭示染料分子間共軛結構連續性對於混合物中秩序參數與導電率之影響極為顯著。

Relationship between the Electrical Conductivity and the Order Parameter of Dye-Doped Liquid Crystals

Student : Chun Jen Ting

Advisor : Prof. Wei Lee

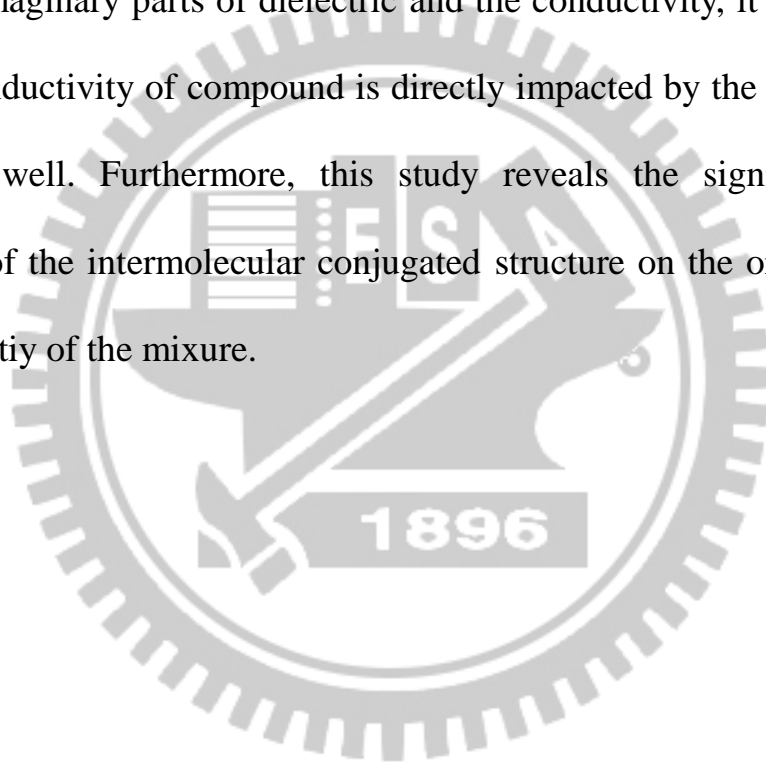
Degree Program of Photonic Technology

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, Dielectric characteristics and optical effects of nematic liquid crystals (NLCs) doped with different types of dichroic dyes are investigated by means of dielectric and absorption spectroscopies. The dichroic dyes used in this study are divided into two types; azo and anthraquinone dyes, according to their chemical structures. Dielectric spectroscopy was employed to determine the effect of ionic charge transport in the dye-LC mixtures. In addition, absorption spectra of dye-LCs were measured to obtain the parallel and perpendicular components of absorptivity of dye molecules. Finally, mathematical calculation on the order parameter of dye-LC cells were performed according to the results on absorption spectra.

Experimental results show that the difference of the imaginary part of dielectric permittivity of dye-LCs as a function of dopant concentration result from the intermolecular forces between the LC and dye in the cells. For the dye materials having conjugated structure with alternative connecting of single and double bonds in their main chain, electrons or charges are allowed to move along the molecular chains or the cross-chains. Because of the positive correlation between the imaginary parts of dielectric and the conductivity, it is implied that the overall conductivity of compound is directly impacted by the intermolecular behaviors as well. Furthermore, this study reveals the significant impact of continuity of the intermolecular conjugated structure on the order parameter and conductivity of the mixture.



致 謝

回首兩年的在職專班求學日子，曾經因為對光電領域的陌生而感到徬徨，甚至內心不時的懷疑自己是否真有能力完成研究所學業，畢竟以在職身分回到校園並重拾書本對我是種極具艱辛的挑戰。求學的前半年遭遇許多挫折一度讓我想要放棄，總覺得自己無法適應，但在此時，我遇到了一位貴人，那就是我最敬愛的指導教授李偉老師，謝謝老師在我最無助甚至沒有任何教授願意指導我的情況下讓我加入您的研究團隊，且因體諒我並非光電領域而特地為我設想碩論研究的議題，老師的接納與關愛學生會永記知遇之恩。我內心懷著感恩並希望可以讓老師看到我的努力與堅持，這也是我唯一能夠做為報答老師的回應，而我真的也做到了，用兩年的時間讓自己達到老師所要求的畢業生設定標準，無非最想讓老師了解雖然我是在職生，但是我一樣用全職生的心態去盡力達成老師的期望，就是希望可以成為交大兩年畢業的在職生，讓老師感到欣慰與驕傲。

求學與實驗研究過程中，非常感謝學長與每位學弟妹的全力協助與無私的關懷，尤其是慧汶學妹在實驗上的盡心幫忙，若沒有你們，我真的無法能夠如此順利的完成學業，也因為有你們這群可愛的夥伴們，讓我覺得就像家人般的親近，我更是真心的將各位當做我的兄弟姐妹看待，真的極為開心在此重要的求學時刻有你們的參與，讓我留有美好的校園回憶。LCP 研究團隊的每位夥伴都很謙虛且熱心，希望大家努力創造屬於我們交大 LCP 的團隊風格。

最後感謝一路陪伴我的家人，由於你們的支持我才能夠再度回到校園求學，更因你們的無時無刻關心與付出讓我更有動力走下去。在此最要感謝我的生命中的天使，也就是我的未婚妻敏菁，謝謝妳十多年來的支持與體諒，讓我無後顧之憂的追求我的理想，甚至妳將女生最精華的青春歲月時期都給予了我，並且默默的在背後陪伴著我，尤其這兩年更是辛苦妳了，因為我求學與工作所造成的壓力在無意間讓妳受到委屈，但妳依然溫柔貼心的打理著家裡的一切。想對妳說，人生中有妳的陪伴與扶持是我這輩子最幸福的事。



目 錄

摘要	i
Abstract	ii
致謝	iv
目錄	vi
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章 緒論	1
1.1 液晶光學與介電特性	1
1.1.1 液晶之光學特性	1
1.1.2 液晶之介電特性	3
1.1.3 液晶摻雜染料之介電特性	4
1.2 論文架構	5
第二章 理論背景	7
2.1 介電質	7
2.1.1 介電質極化及類型	7
2.1.2 介電量測	12
2.2 向列型液晶的電場效應	12

2.2.1 分子排列之秩序參數	13
2.2.2 介電異方性與臨界電壓	14
2.3 二色性染料	15
2.3.1 偶氮型與蒽醌型染料	17
2.3.2 二色性染料分子的共軛及其光學效應	19
第三章 樣品置備與實驗裝置	23
3.1 材料特性	23
3.2 樣品製備	28
3.2.1 純液晶樣品製備	28
3.2.2 液晶摻雜染料分子之樣品	29
3.3 實驗裝置與量測	30
第四章 實驗結果與討論	32
4.1 液晶摻雜染料之介電頻譜	32
4.2 液晶摻雜染料之光學量測	43
4.3 液晶摻雜染料之交流與直流導電率	48
第五章 結論與未來展望	54
參考文獻	56

表 目 錄

表 3.1	向列型液晶 E7 之特性。.....	24
表 4.1	實驗設計架構之介電虛部比較。.....	43
表 4.2	實驗設計架構之秩序參數比較。.....	47
表 4.3	實驗設計架構之直流導電率數據擬合比較。.....	53



圖目錄

圖 1.1	單光軸介質之折射率橢圓示意圖。	3
圖 1.2	液晶於電場中扭轉示意圖。	4
圖 1.3	液晶之介電異方性。	5
圖 2.1	不同頻率下所產生之極化示意圖。	9
圖 2.2	電子極化。	9
圖 2.3	離子極化。	10
圖 2.4	取向極化。	11
圖 2.5	空間電荷極化。	11
圖 2.6	液晶配向向量和分子配向方向配置圖。	13
圖 2.7	摻雜二色性染料之液晶吸收光譜。	16
圖 2.8	二色性染料結構式。	18
圖 2.9	偶氮染料之反式與順式轉換關係圖。	18
圖 2.10	二色性染料之二色向性。	19
圖 2.11	染料結構示意圖。	22
圖 3.1	向列型液晶 E7 組成之分子結構。	23
圖 3.2	美相液晶盒工程圖面規格。	25
圖 3.3	DO3 之分子結構。	25
圖 3.4	DO11 之分子結構。	26
圖 3.5	DO13 之分子結構。	26

圖 3.6	DO37 之分子結構。	27
圖 3.7	DB14 之分子結構。	27
圖 3.8	阻抗分析儀 (HIOKI 3522-50)。	29
圖 3.9	介電頻譜量測實驗架設圖。	30
圖 3.10	光學量測實驗架設圖。	31
圖 4.1	綜合型染料比較圖。	33
圖 4.2	蔥醌型染料比較圖。	33
圖 4.3	單偶氮型染料比較圖。	33
圖 4.4	DO3 介電之實部與虛部。	35
圖 4.5	DO11 介電之實部與虛部。	36
圖 4.6	DO13 介電之實部與虛部。	37
圖 4.7	DO37 介電之實部與虛部。	38
圖 4.8	DB14 介電之實部與虛部。	39
圖 4.9	綜合型染料介電虛部比較圖。	41
圖 4.10	蔥醌型染料介電虛部比較圖。	42
圖 4.11	單偶氮型染料介電虛部比較圖。	42
圖 4.12	DO3 之二色性吸收與秩序參數。	44
圖 4.13	DO11 之二色性吸收與秩序參數。	44
圖 4.14	DO13 之二色性吸收與秩序參數。	45
圖 4.15	DO37 之二色性吸收與秩序參數。	45
圖 4.16	DB14 之二色性吸收與秩序參數。	46

圖 4.17 DO3 之交流導電率。.....	49
圖 4.18 DO11 之交流導電率。.....	49
圖 4.19 DO13 之交流導電率。.....	50
圖 4.20 DO37 之交流導電率。.....	50
圖 4.21 DB14 之交流導電率。.....	51
圖 4.22 綜合型染料直流導電率擬合圖。.....	52
圖 4.23 蔥醌型染料直流導電率擬合圖。.....	52
圖 4.24 單偶氮型染料直流導電率擬合圖。.....	53



第一章 緒論

1.1 液晶光學與介電特性

在液晶顯示器中，所使用的液晶種類幾乎為長棒狀的向列型液晶（nematic liquid crystal; NLC）[1]，因此本碩論以此類型之液晶作為研究材料。由於液晶材料之物理特性具有異向性（anisotropy）[2]，外加電場使得分子排列變化，而產生光調變；即光線在液晶中感受到的有效折射率，會隨著光線之不同行進方向與其偏振狀態而有所不同，下面將針對液晶的光電特性做深入之解說。

1.1.1 液晶之光學特性

根據液晶材料之折射率異向性，光線在液晶中行進的速度和感受到的折射率與光線的行進方向和偏振（polarization）方向有關。因此，當光線從不同的角度入射或其偏振方向有所不同時，經過液晶分子所感受到的折射率都會不一樣，此種現象又稱之為雙折射（Birefringence）[3,4]。Maxwell 方程式說明一般非均向性之晶體折射率方程式如下 [5-7]：

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1)$$

此方程式為一橢圓曲面， n_x 、 n_y 、 n_z 代表光在 x 、 y 、 z 三軸方向上感受到的折射率。光學材料之光學特性如下：

- (1) $n_x = n_y \neq n_z$ ，稱為單光軸（uniaxial），如向列型液晶、層列 A 型液晶。
- (2) $n_x \neq n_y \neq n_z$ ，具此特性者為雙光軸（biaxial），如層列 C 型液晶。

光軸即為材料結構之對稱軸；光沿著光軸方向行進，不論偏振方向為何，皆感受到相同的折射率。本實驗使用之 E7 液晶是具正單光軸特性之向列型液晶；以下之討論以單光軸為主。

單光軸材料中，所感受到的主要兩種折射率分別為非尋常光折射率（extraordinary refractive index n_e ）與尋常光折射率（ordinary refractive index n_o ）。光在物質中傳播時，使原子和電子振動的同時進行傳輸。所以在原子密度高的面內振動，且垂直於振動方向傳輸的光，傳輸速度相對較慢，稱這種傳輸速度非正常的光為「非尋常光」；而在原子密度低的面內振動，且垂直於振動方向傳輸的光，傳輸速度比非尋常光快，稱這種傳輸速度正常的光為「尋常光」 [8]。

n_e 代表晶體與光行進的電場振動方向的光軸互相平行所感受到的折射率，而 n_o 代表晶體與光行進的電場振動方向的光軸互相垂直所感受到的折射率。若折射異向性 $\Delta n = n_e - n_o$ （如圖 1.1） [9]。長條狀的液晶均為正單光軸晶體，而碟狀液晶則屬於負單光軸晶體。

- (1) $\Delta n > 0$ ； $n_e > n_o$ ，正單光軸晶體（positive optically uniaxial crystal）。
- (2) $\Delta n < 0$ ； $n_e < n_o$ ，負單光軸晶體（negative optically uniaxial crystal）。

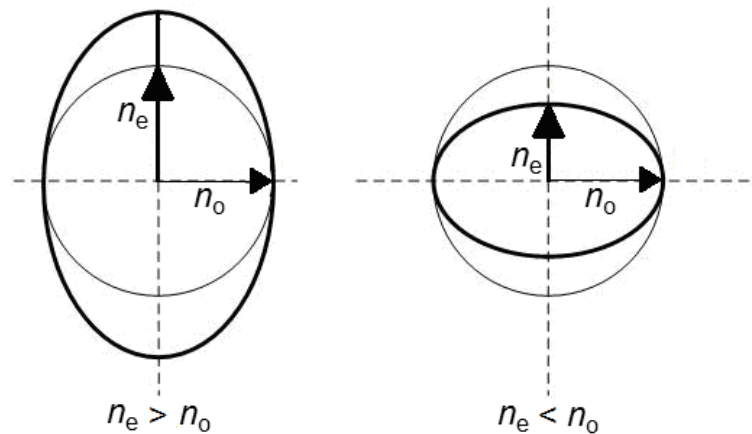


圖 1.1 單光軸介質之折射率橢圓示意圖。

1.1.2 液晶之介電特性

液晶具有特定規則的分子排列與介電常數 (dielectric constant) 之非均向性。所謂介電常數，是指物質在電場作用下，能以多大程度與之響應，它的值一般為正值；然而介電異方性，是指在液晶分子長軸方向的介電常數與短軸方向的介電常數之差 [8]。外加電場下，液晶分子之排列發生了 Freedericksz 遷移 (Freedericksz transition) [10]，使其介電性質產生變化。若平行於液晶分子長軸方向之介電常數 ϵ_{\parallel} ，垂直於液晶分子長軸方向感受到為介電常數 ϵ_{\perp} ，介電異方性(dielectric anisotropy)定義為 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ，其值區分如下 (如圖 1.2)：

- (1) $\Delta\epsilon > 0$ ，稱之為正型液晶。
- (2) $\Delta\epsilon < 0$ ，稱之為負型液晶。

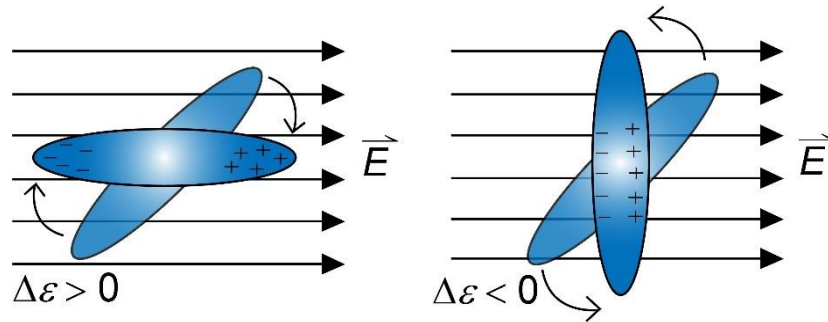


圖 1.2 液晶於電場中扭轉示意圖。

正、負值的差異在於分子之極化率 (polarizability) 及相對於分子長軸方向與大小之永久偶極矩 (permanent dipole moment)，也將會影響到電場對液晶產生的行為作用。當液晶分子長軸具永久偶極矩時，則 $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ ， $\Delta\epsilon > 0$ ；若液晶分子短軸具永久偶極矩時，則 $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ ， $\Delta\epsilon < 0$ (如圖 1.3)。 $\Delta\epsilon$ 的正負關係將會影響到電場對液晶作用的行為。

1.1.3 液晶摻雜染料之介電特性

液晶摻雜少量的染料分子所引起的主客效應會影響液晶分子轉向 [11] 且能改變液晶之秩序參數與折射率等，可利用控制電場來調整染料的可見光吸收量。若將分子長軸與短軸方向且具可見光吸收異方性之二色性染料溶解於某一排列狀態的液晶時，通常具有長棒形狀之二色性染料會與液晶分子平行排列，當以電場改變液晶分子的排列，相對也使得二色性染料分子排列隨之變化。近年來介電頻譜被廣泛使用，除了可測得介電鬆弛與介電損耗等資訊外，更能藉此深入研究因分子的取向、轉動所造成之行為。

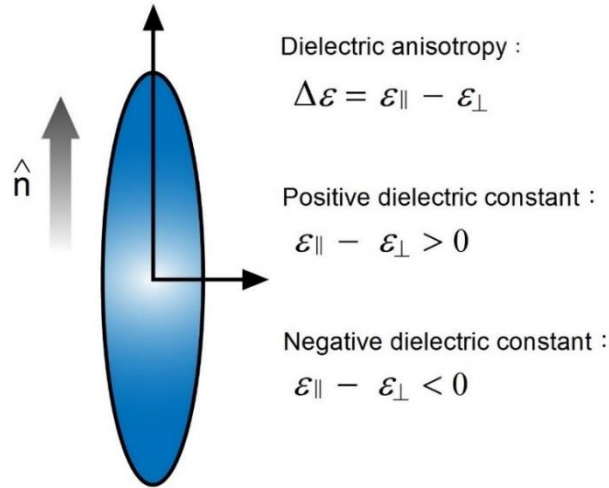


圖 1.3 液晶之介電異方性。

1.2 論文架構

本論文共計五章內容。第一章為「緒論」，介紹本論文研究相關的液晶基礎背景與知識。首先要了解向列型液晶光學反應如雙折射效應與介電特性如介電異方性，接著探討液晶摻雜二色性染料所引起的主客效應，且於外加電場時所產生之介電行為。

第二章為「理論背景」，介紹物質受到電場作用而產生電極化行為與介電質的極化機制與類型，並詳細說明介電頻譜術之理論。由於液晶分子的形狀具有高度幾何異向性，其物理性質均與其分子排列方式相關，故將討論液晶之非均向性（anisotropic）及秩序參數（order parameter）。本實驗所使用的偶氮類及蔥醌類染料皆為具二色性之材料，其特性對於偏振光（polarizing light）吸收率亦具有方向異向性，文中將闡述各類二色性染料分子之共軛結構特性對於光學中所產生之影響。

第三章為「樣品製備及實驗裝置」，介紹本實驗所使用的向列型液晶特性及各類二色性染料之化學結構與其最大吸收光譜，並詳細說明純液晶與液晶摻雜染料的樣品製作。最後介紹實驗所使用的裝置及量測系統，如光電量測、介電頻譜量測等技術。

第四章為「結果與討論」，首先針對摻入各類染料分子的液晶樣品，對照彼此摻雜不同濃度的染料，透過介電頻譜術測得介電鬆馳與介電損耗之結果，且經由公式擬合出交流與直流導電率之關係圖，並藉由染料化合物分子構造上的共軛結構特性與介電量測結果做分析說明。本實驗並利用光譜量測技術，以可見光之白光當作背光源，量測摻雜染料之液晶吸收光譜，再經由公式計算出其秩序參數，探討不同染料濃度條件下之分子排列情況。

第五章為「結論及未來展望」，該章節整合本論文研究之方法與結果作一總結，並對未來可進一步研究之相關議題方向提出建議。

第二章 理論背景

2.1 介電質

物質擁有束縛電荷與自由電荷，傳導行為主要發生於內部具有自由電荷的導體材料；若物質中的電荷受分子或原子的束縛，導致內部幾乎無自由電荷存在時，就會產生極化，該物質若受到電場作用而產生電極化行為，此物質則稱為介電質 [12]。

2.1.1 介電質極化及類型

介電質通常是指可被高度電極化的物質。在原子與分子層次中，極化性可以用來衡量微觀的電極化性質，且經由理論計算出介電質之電極化率和電容率，兩個巨觀的電極化性質。或直接測量出介電質的電極化率和電容率。在真空平行板電容器的兩電極板間置入介電質，若在電極間外加電場，會引起介電質表面感應電荷，而正、負極板附近的介質表面上分別感應出正電荷與負電荷，此電荷稱為感應電荷（或稱為束縛電荷）；現象則稱為介電質之極化。若置入了具高電容率的介電質，則平行板電容器的電容會大幅增加，儲存於兩塊金屬平行板的正負電荷也會增加 [13,14]。

介電質為原子或離子所構成，而兩者均形成於帶正電的原子核和帶負電的電子，介電質可區分為三類：極性、非極性和離子型之介電質。詳細之

敘述如下：在無外電場作用下之非極性介電質，其分子的正電荷和負電荷中心相互疊合，則分子的電偶極矩為零，此分子稱為非極性分子；由此類分子所組成的介電質即稱為非極性介電質。極性介電質則因在無外場作用下，分子的正電荷和負電荷中心無相互疊合，所以分子具電偶極矩特性，此分子為極性分子，由此類分子所組成的電介質稱為極性電介質。離子型介電質均與前兩類不同；離子型介電質由正、負離子所組成，此時存在於介電質中的是離子，並無個別之分子 [12]。

介電質行為是由極化所引起，物質於不同頻率下會產生不同極化行為；當外加交流電壓時，介電質內部電子、離子會隨外加電場在不同頻率下發生相異之極化現象；介電質一般極化機制可分為四大類（如圖 2.1）。

分別為電子極化（electronic polarization）、原子或離子極化（atomic or ionic polarization）、取向極化（orientational polarization）、空間電荷極化（space charge polarization）。說明依序如下 [15,16]：

(1) 電子極化（如圖 2.2）：鬆弛頻率變化在 10^{14} – 10^{16} Hz 時，無外電場狀態下，電子雲與原子核會呈現穩定的分布；若外加電場，原子核附近的電子雲受到電場作用，使電子雲與原子核產生相對位移，造成正負電荷分離，因而產生極化。

(2) 離子極化（如圖 2.3）：鬆弛頻率變化在 10^{14} – 10^{16} Hz 時，無外電場的狀態下，陽離子與負離子構成穩定的偶極子；若外加電場，離子偏離初始的穩

定位置，此時陽離子會順著電場偏移，而負離子會向逆電場方向偏移，因而產生極化。

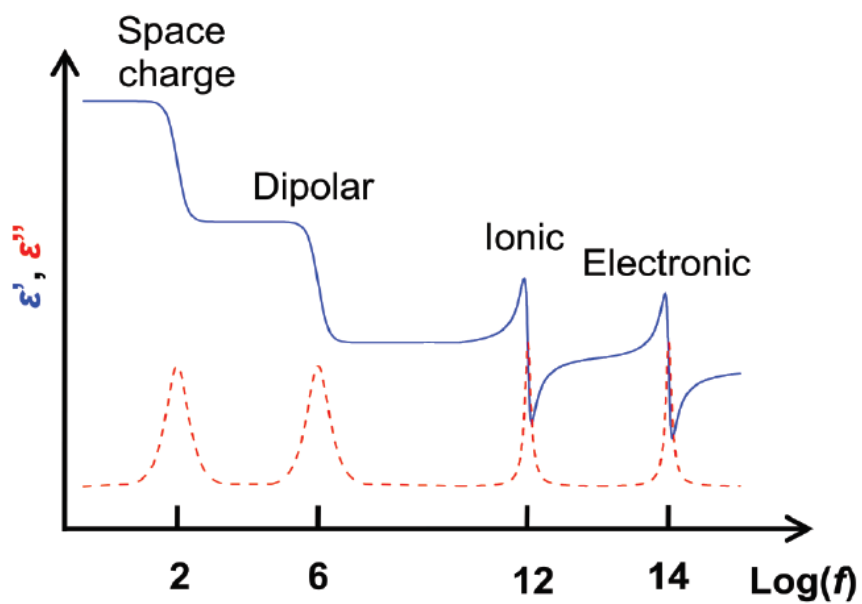


圖 2.1 不同頻率下所產生之極化示意圖（取自於參考文獻 [14]）。

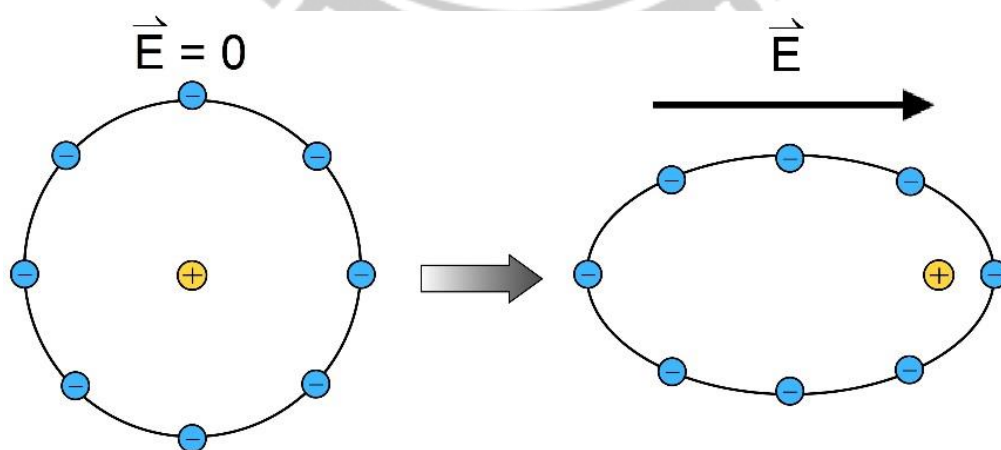


圖 2.2 電子極化。

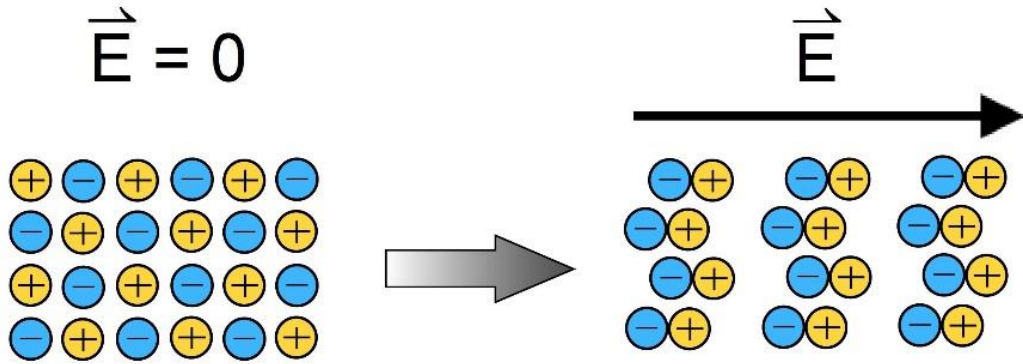


圖 2.3 離子極化。

(3) 取向極化（如圖 2.4）：鬆弛頻率變化在 10^3 – 10^8 Hz 時，無外電場的狀態下會存在永久偶極矩，若外加電場，驅使偶極矩轉向，而電偶極的方向會隨著電場變化之方向，形成介電質的極化。

(4) 空間電荷極化（如圖 2.5）：鬆弛頻率變化在 10^{-3} – 10^2 Hz 時，此極化為介電質中之可移動電荷所造成的行為，這些空間電荷並非由外加電場所提供，而是介電質材料所擁有。當材料中存在自由離子電荷時，這些可移動電荷因環境條件會隨電場變化使其產生擴散能力而造成分布不均勻，形成偶極矩。

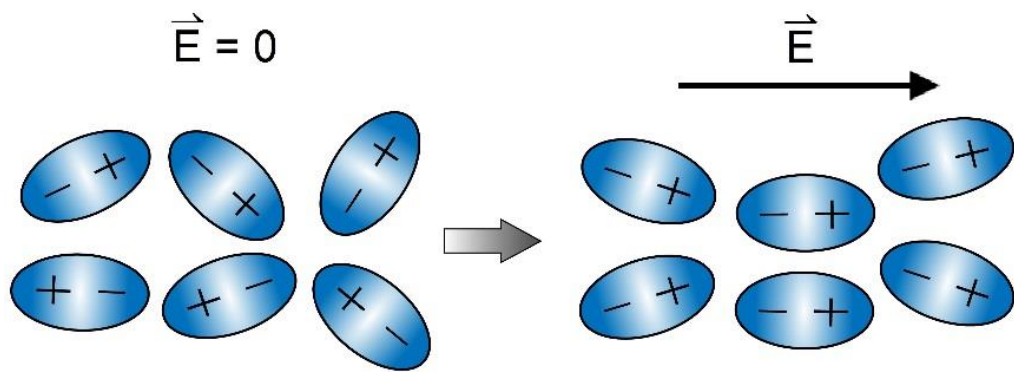


圖 2.4 取向極化。

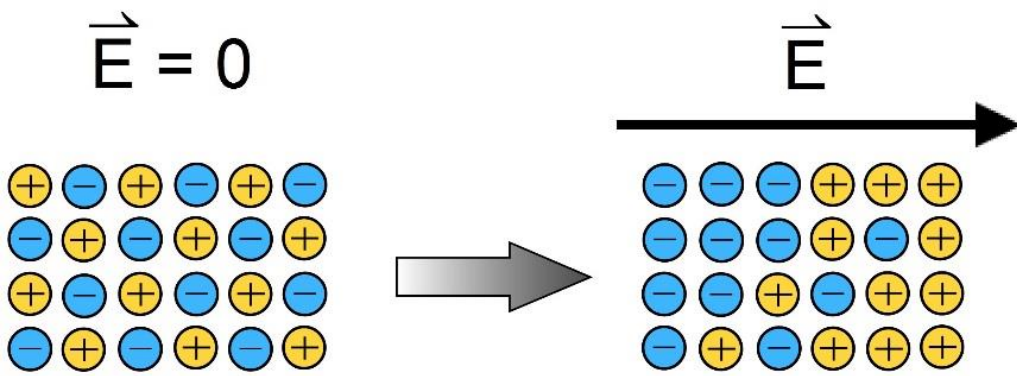


圖 2.5 空間電荷極化。

2.1.2 介電量測

本實驗使用介電頻譜術，研究摻入染料的向列型液晶在液晶盒中之離子傳輸現象；將液晶盒視為電容器與液晶視為一介電質，即可將液晶盒等同於電阻和電容器並聯等效電路，藉此探討離子存在對液晶之損耗。下列所使用之分析方法主要專注在中低頻區段，利用介電量測法取得介電實部 ε' 與介電虛部 ε'' 數值，公式如下：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (2.1)$$

其測量頻率範圍為 10^{-1} – 10^5 Hz，而在高頻區段對液晶之離子影響已無極化現象，故不在此加以探討。

2.2 向列型液晶的電場效應

外加電場於向列型液晶中，液晶將會產生許多物理現象和反應。本實驗使用向列相液晶 E7，在此探討論電場對向列型液晶的影響。當外加電場於分子結構對稱的物質時，會導致分子內部電荷分離，形成電偶極，定義 \mathbf{P} 為單位體積內所有分子電極化強度，且滿足下列式子 [17]：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (2.2)$$

其中， ε_0 為真空中的介電係數（dielectric constant）、 χ_e 為物質的電極化率（electric susceptibility）。

2.2.1 分子排列之秩序參數

本實驗中，所使用的材料為向列型液晶 E7 混合偶氮或蔥醌染料，若染料分子被光激發後，將影響液晶分子的排列方式。由於液晶具方向有序之特性，且其物理性如折射率、介電常數等物理性質也與分子排列的整齊程度有所關聯，而排列程度會因分子的熱運動而有所降低，並受到分子的構造與形狀的影響。

秩序參數 (order parameter) 是分子排列整齊度的重要指標，以 S 表示之。而在無外力作用的環境下，對於液晶分子的排列狀況稱之為「配向」。液晶分子長軸為導軸 \mathbf{n} 所夾的角度 θ 取平均值，作為液晶配向秩序性的量度 (如圖 2.6)。

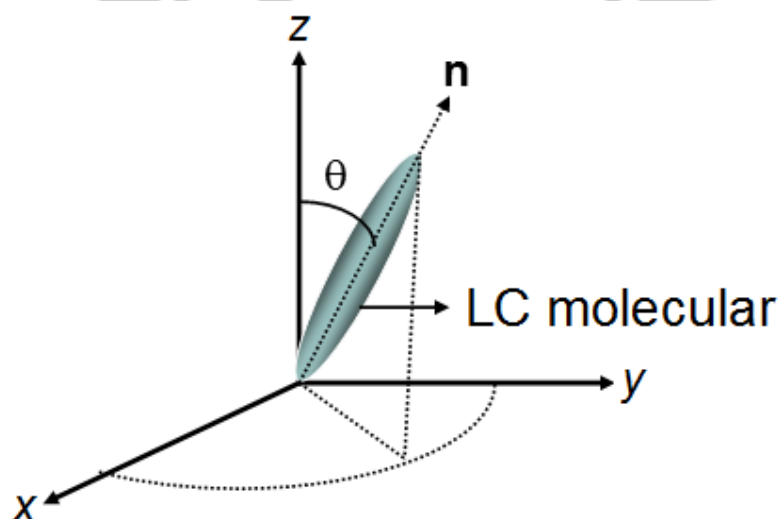


圖 2.6 液晶配向向量和分子配向方向配置圖 (依參考文獻 [19] 重繪)。

若是平均角度越接近零，則配向的秩序性越大，反之則表示秩序性越低。式中，符號 $\langle \rangle$ 表示全空間之平均值。秩序參數定義如下：

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.3)$$

對於整齊排列的固態晶體而言，所有液晶分子長軸均和導軸方向完全平行， $S=1$ ；對於等向性的液體而言，液晶分子長軸排列方式為完全無序， $S=0$ ；對於向列型液晶而言， $0 < S < 1$ ，大約在 $0.4 \sim 0.6$ 之間 [18]。

2.2.2 介電異方性與臨界電壓

液晶具有介電異方特性，介電常數在平行與垂直方向有著不同差異，分別是與指向矢平行之分量 ϵ_{\parallel} 和與指向矢垂直之分量 ϵ_{\perp} 。介電常數的異向性定義為 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ，正負數值與液晶在電場下的排列型態存在著相互關係。若其值為正，稱之為為正型液晶，此時液晶介電相導向傾向與電場平行。反之，若其值為負，則稱之為負型液晶，此時液晶介電相導向傾向與電場垂直。由於 ϵ_{\parallel} 與 ϵ_{\perp} 為每個棒狀液晶分子內電偶極矩，且 ϵ_{\parallel} 與各分子內電偶極矩在平行導向分量之總和成正比；而 ϵ_{\perp} 與各分子內電偶極矩在垂直於導向分量之總和成正比。因此，當 $\Delta\epsilon$ 為正值，代表液晶分子內電偶極矩在於導向的分量較大，所以若施加外電場時，其分子會傾向與電場平行排列；若 $\Delta\epsilon$ 為負值，則分子會傾向與電場垂直排列。本實驗所使用的液晶 E7 為正型液晶，當介電係數常數越大的時候，則臨界電壓（threshold voltage; V_{th} ）就會越小。當

外加電場，液晶產生的單位體積電能，表示式如下 [19]：

$$f_e = -\frac{1}{2}\epsilon_{\perp}E^2 - \frac{1}{2}\Delta\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (2.4)$$

由式 (2.4) 可知，正型液晶材料，當分子長軸的指向 \mathbf{n} 與電場 \mathbf{E} 平行時，其單位體積電能 f_e 最低。液晶受電場作用產生形變時其整體總自由能 F ，電能密度 f_e 與彈性能密度 f_d ，表示式如下 [19]：

$$F = \int (f_e + f_d) d\tau \quad (2.5)$$

依照驅動模式及液晶種類差異性對應到不同的邊界條件，代入式 (2.5) 且自由能須為最小值，即可求得使液晶分子產生排列方式改變 Fredericksz 遷移的臨界電壓 V_{th} [17]，表示式如下：

$$V_{th} = \pi \left(\frac{K_{ii}}{|\Delta\epsilon|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

其中彈性係數 K_{ii} 隨著未加電場時的分子初始排列狀態的不同，而會產生不同的型式。

2.3 二色性染料

染料分子具非等方性的光吸收效果。即染料分子在不同方向時，在不同波長的光線之吸收強度也不一樣，尤其對偏光的選擇性吸收更明顯，這種現

象叫做光學二色性 [20] (如圖 2.7)，具明顯二色性吸收行為的染料材料，稱為二色性染料。二色性染料 (dichroic dye) 當光線電場分量與染料的光軸垂直時，光可通過；若光線電場分量與染料的光軸平行時，光則會被吸收，此稱為正型二色性染料 [21]。反之，光穿透性與上述正好相反則稱為負型二色性染料。一般二色性染料指向 (orientation) 在液晶的導軸 (director) 一致，但熱運動會導致染料分子與該導軸產生一定的偏移量，此偏移的程度與液晶環境有關。二色性染料主要特性為 [22]：

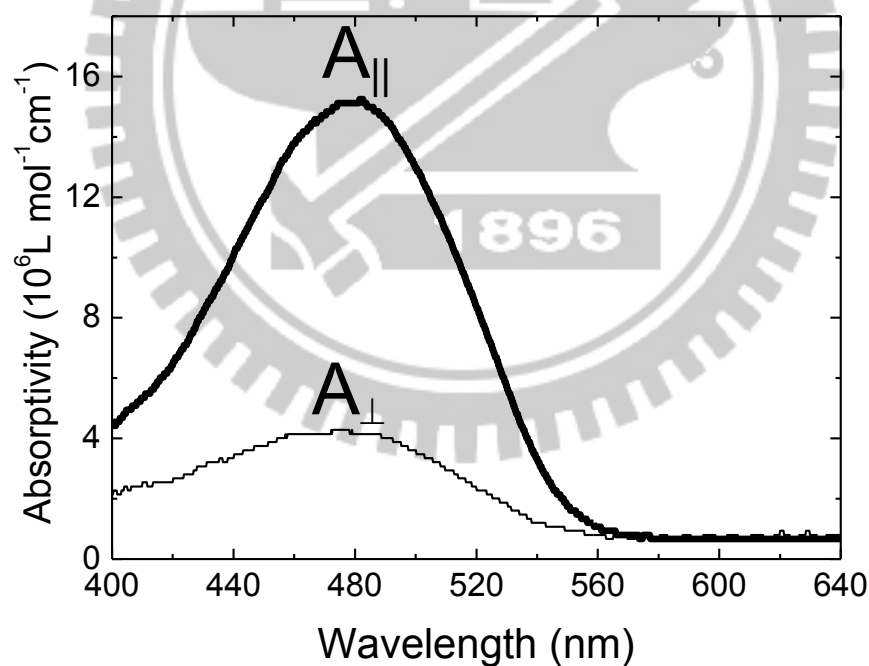


圖 2.7 摻雜二色性染料之液晶吸收光譜。

- (1) 與液晶分子一樣具棒狀分子結構的幾何異方性。
- (2) 與液晶順向度有明顯相關性，容易被液晶分子所推動。
- (3) 具良好的光學異方性，二色比或者多色比要佳。
- (4) 與液晶分子的填充性及相容性要好。

2.3.1 偶氮型與蒽醌型染料

目前常使用於液晶顯示元件研究的二色性染料，由化學式加以區分，基本可劃分為兩大類型，分別是偶氮型 (azo) 與蒽醌型 (anthraquinone) 染料，其結構式如圖 2.8。

根據偶氮型與蒽醌型染料在液晶中的增黏效應，蒽醌分子因本身堅牢度較大，所以增黏效應也較大且極具耐光性，特別對於紫外光的耐光性比偶氮型佳，所以蒽醌型染料對光的穩定度較好。偶氮型染料則可獲得較高的二色比及秩序參數，溶解度也比蒽醌型高 [23]。

偶氮染料為常見的染料材料，如甲基紅，甲基橙等。偶氮染料化學式通常具有一種以上的 (-N=N-) 發色團，並且具有 *trans* (反式) 態與 *cis* (順式) 態的同分異構物 [24]。由於 *cis* 態是屬於能量較高的亞穩態，故易受熱擾動等外在環境刺激轉變為能量較低的 *trans* 態；且當環境溫度越高時，此轉換反應速度越快 [25]。*trans* 態本身的疏水性較強 (因分子極性較弱)，易於團聚形成類似水滴形狀的團簇結構，故較難形成單層結構並吸附於基板面 [26]。若液晶中含偶氮染料，經適當的照光過程，染料分子結構轉為極

性較強之 *cis* 態並吸附於基板面，此時依據不同染料分子偶極矩 (electrical dipole moment) 方向的差異，可歸納為兩種對液晶分子的錨定模態：分別提供液晶分子垂直 (水平) 於基板排列的錨定能，若持續照光使之回到 *trans* 態，則可造成液晶分子之水平 (垂直) 排列；當液晶為水平排列時，同時也與染料分子長軸平行配向 [27]。反式與順式轉換關係如圖 2.9。

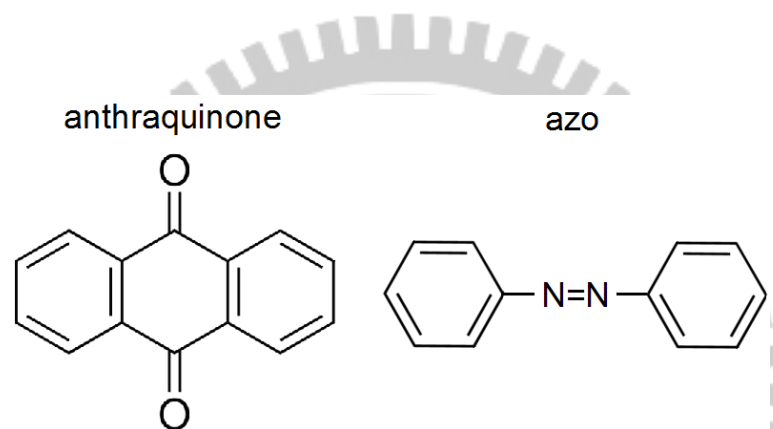


圖 2.8 二色性染料結構式。

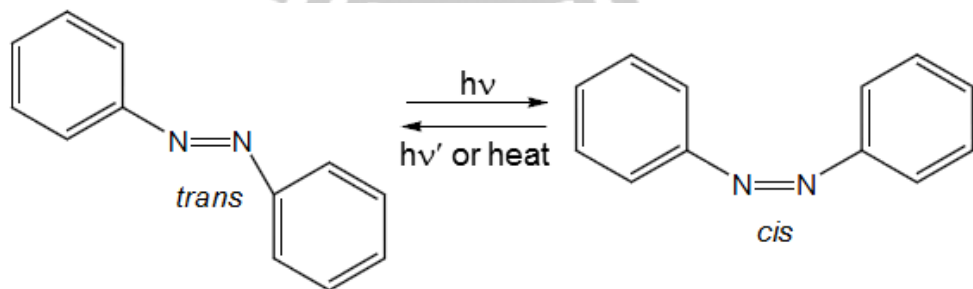


圖 2.9 偶氮染料之反式與順式轉換關係圖。

2.3.2 二色性染料分子的共軛及其光學效應

正型二色性染料的光軸與其分子長軸平行(如圖 2.10)，而負型二色性染料對於入射光偏振方向與長軸垂直的某一彩色光吸收度，要大於與長軸平行的彩色光吸收度 [28]。

二色性染料具有選擇性光吸收特性，其有色與否係該吸收波長是否在可見光範圍內來作決定。若我們從量子力學觀點來看，光是由數個不同能量的光粒子所組成。即表示光是具有能源 $h\nu$ 之光粒子，分子與光粒子碰撞會吸收能源，則分子能源會因此而增高。光子的能量定義如下：

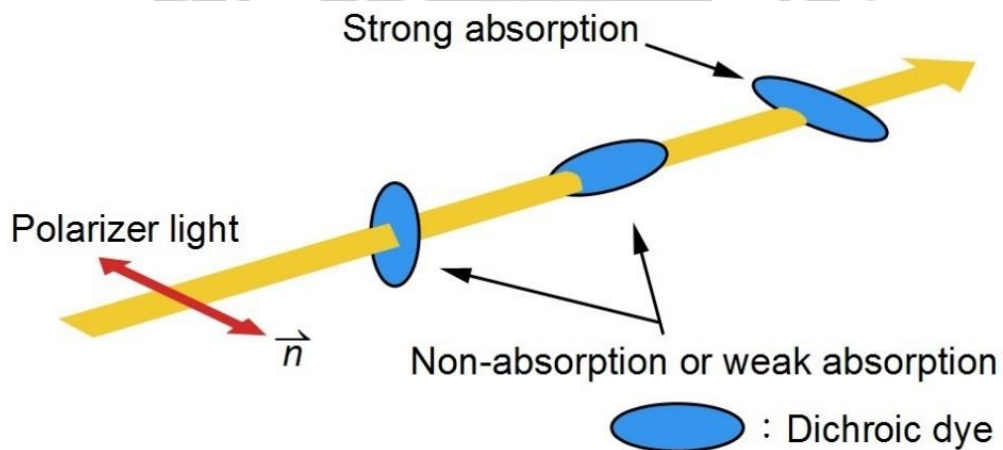


圖 2.10 二色性染料之二色向性。

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) \quad (2.7)$$

h ：普朗克常數 6.626×10^{-34} J·S。

ν ：電磁波頻率。

c ：光速 3×10^{10} cm/s。

λ ：被吸收光子的波長。

對於偏振光 (polarizing light) 吸收率具有異方性，即分子長軸與短軸分別對光有著不同的吸收率。當偏振光平行於分子長軸時吸收率為 A_{\parallel} ；若垂直於分子長軸時吸收率為 A_{\perp} ，則 A_{\parallel} 與 A_{\perp} 的比值定義為 Dichroic ratio (DR) 值，表示長短軸吸收偏振光量比值。一般定義如下：

$$DR = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.8)$$

A_{\parallel} ：偏振光與分子平行排列方向時之最大吸光度。

A_{\perp} ：偏振光與分子垂直排列方向時之最大吸光度。

當一具有高度幾何異向性的染料分子溶解在液晶中時，其排列方向傾向於與液晶分子的導軸同向，判別二色性染料效率的標準為秩序參數 S 。當入射光為線性偏振光時，由於染料分子其排列方向與液晶導軸同向，因此可以得到液晶中摻雜染料分子時，其秩序參數定義如下 [29]：

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad (2.9)$$

由式 2.8 可知 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分別是入射光偏振平行和垂直液晶導軸 \mathbf{n} 的出射光強， A_{\parallel} 和 A_{\perp} 為量測其最大吸收波段。當二色性比 $D = A_{\parallel}/A_{\perp}$ 代入式 2.9，可將秩序參數改寫成：

$$S = (D-1)/(D+2) \quad (2.10)$$

染料之所以有顏色，因其在可見光線中對某部份波長有強烈選擇性吸收的結果，而使眼睛產生不同的色彩感覺。染料的色澤與化學構造之關係，可由量子力學與化學構造兩方面觀點來探討：

(1) 量子力學觀點說明 [23]：含有不飽和鍵之有機化合物，容易吸收光線。吸收光線之波長在紫外線波段，呈現無色；若吸收波段在可見光，則眼睛可觀察到色彩。此因不飽和鍵形成有關之電子，受可見光的微弱能量所刺激，轉變為高能量狀態，因此吸收一部份光。含有雙鍵構造，尤其是共軛雙鍵結構（conjugated double bound）分子的化合物，以較小的激動能就可使之激起，因此只需吸收長波長的光就能在可見光線部位發生吸收而顯現色彩。至於單鍵構造，若要使電子被激發，需有相當大的能量，因此只有短波長的光可以使電子激發，但是顏色亦幾近於無色。一般芳香族化合物因為具有環狀共軛結構，所以容易發色。但如苯、萘等化合物則例外，其本身並不會發色。

(2) 以化學構造觀點說明 [23]：發色團學說為 1876 年 Witt 所提出，為了使染料有色，必須有不飽和之特定原子團存在，也就是所說的發色團(如圖 2.11)。分子中含有此類發色團之芳香族化合物，成為色素的母體，稱為發色

原體 (chromogen)，若只單有發色團可能無法在可見光部位有吸收現象，因此需要有第二基團做為輔助，此種基團稱為助色團 (Auxochrome)。因此發色原體常連結幾個助色團而成為染料。若以共振學說來探討，色澤是由於物質分子中的電子振動而顯現。在化學構造上具有連續的共軛雙鍵結構(一般由 C 或 N 原子構成)者，均有此振動顯現的行為。

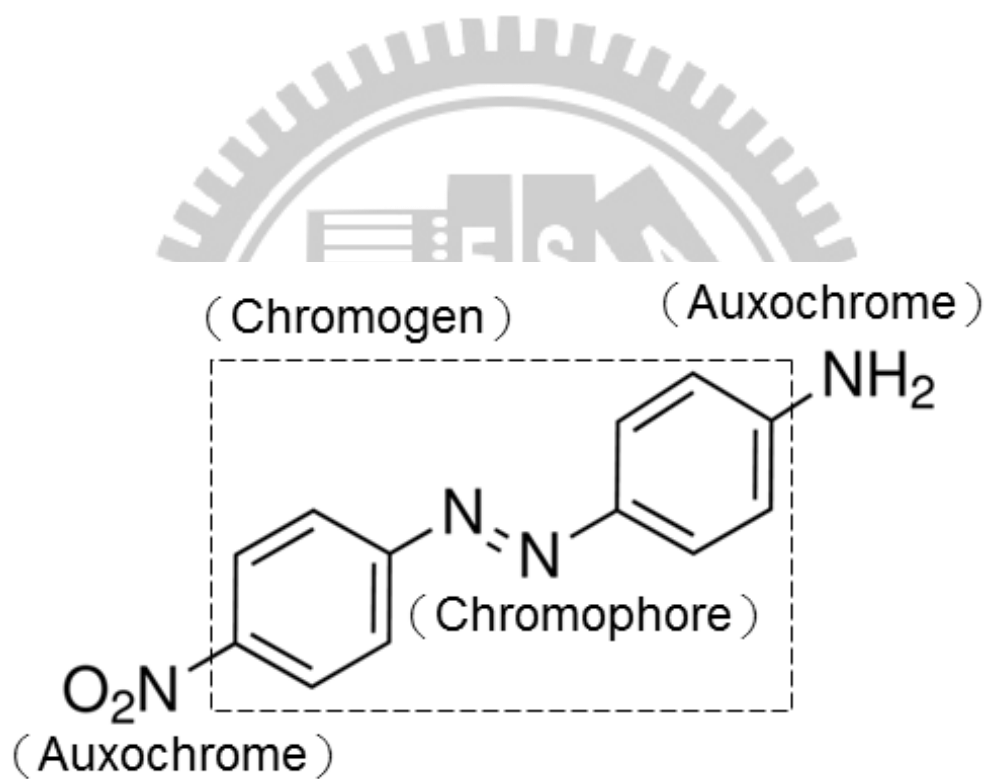


圖 2.11 染料結構示意圖。

第三章 樣品置備與實驗裝置

3.1 材料特性

(1) 液晶：本實驗所使用之液晶為市售向列型液晶 E7，此液晶材料含三種氰雙苯環（cyanobiphenyls）分別為 K15、K21、M24；與一種氰三苯環（cyanoterphenyl）為 T15 的純物質液晶化合物依不同比例混合而成（如圖 3.1）。基本特性列於下表 3.1。

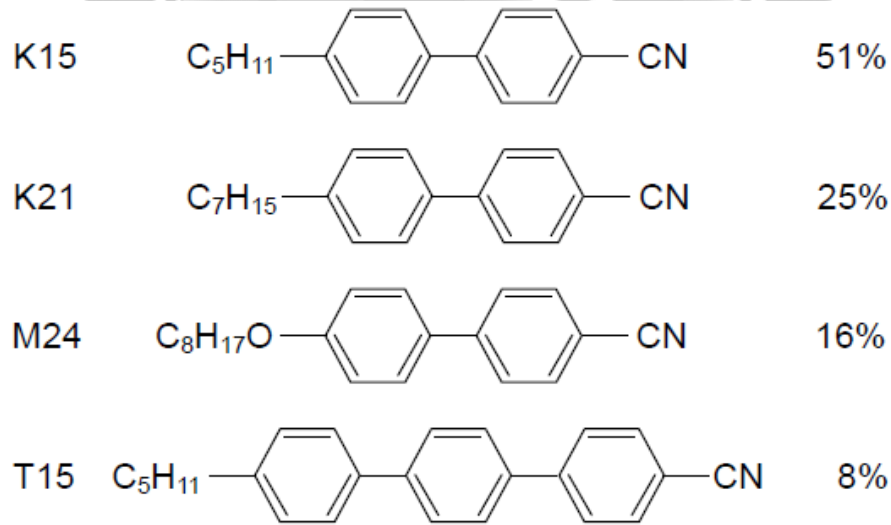


圖 3.1 向列型液晶 E7 組成之分子結構。

表 3.1 向列型液晶 E7 之特性。

Melting point		10	°C
S→N		< -20	°C
Clearing point		61	°C
Viscosity (20 °C)	η	39	mm ² s ⁻¹
Dielectric anisotropy (1 kHz, 20 °C)	$\Delta\epsilon$	13.8	
	ϵ_{\parallel}	19.0	
	ϵ_{\perp}	5.2	
Optical anisotropy (20 °C, 589 nm)	Δn	0.2246	
	n_e	1.7462	
	n_o	1.5216	
Elastic constant (20 °C)	K_{11}	11.01×10^{-12}	N
	K_{33}	17.01×10^{-12}	N
	K_{33}/K_{11}	1.54	
Bulk resistivity (20 °C)		1.0×10^{12}	Ωm

(取自 Merck 公司)

(2) 液晶盒：選用之液晶盒為美相 (Mesostate) 公司所生產之 180°水平配向 (anti-parallel homogeneous alignment) 之液晶盒，由兩片透明玻璃基板組成，基板內側鍍具透明銻錫氧化合物導電膜 (indium-tin oxide; ITO) 及高分子配向 (polyimide) 膜。並利用間隙物使液晶盒厚度維持 $15.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ (如圖 3.2)，且上下基板有效重合之面積為 0.25 cm^2 。

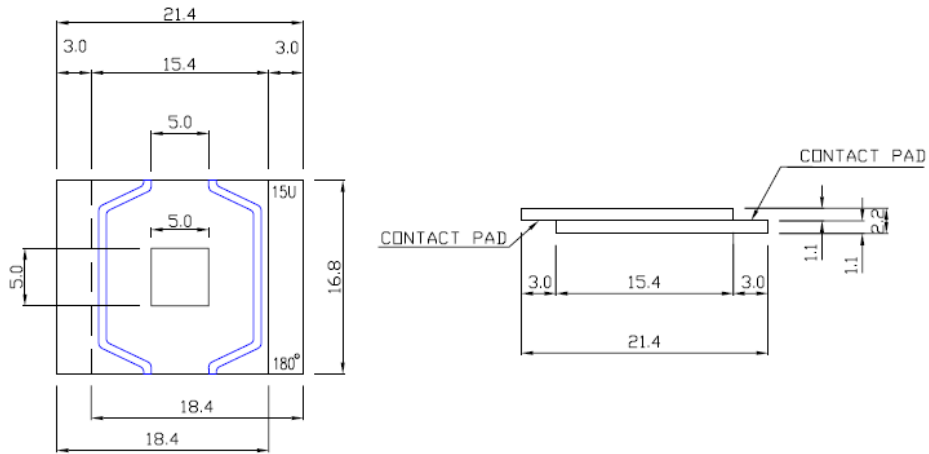
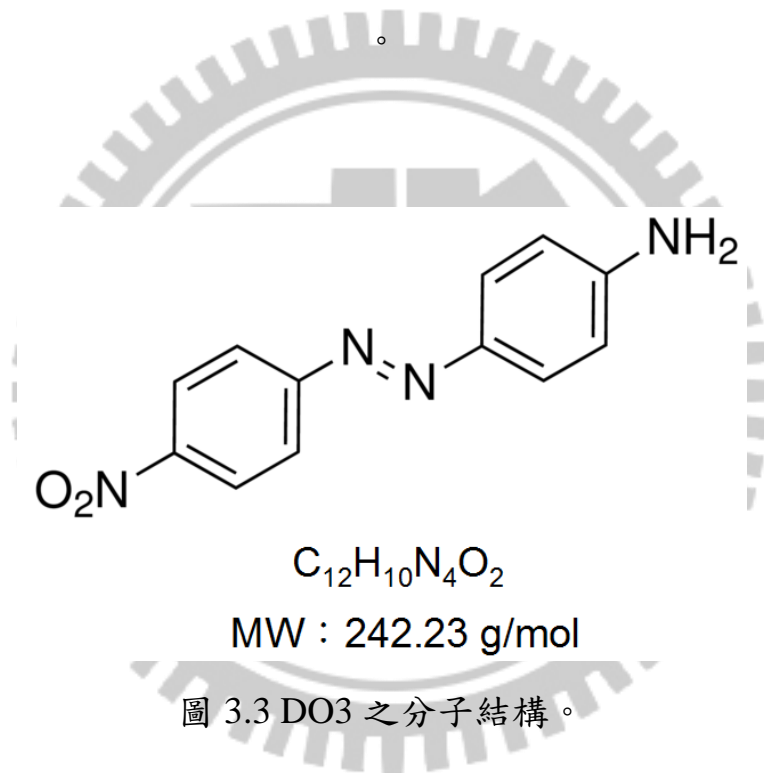


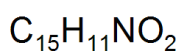
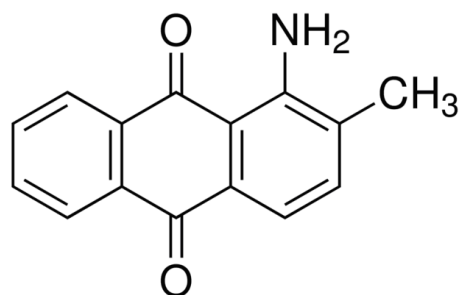
圖 3.2 美相液晶盒工程圖面規格 (取自 MESOSTATE 公司)



(3) DO3：分散橙 (Disperse Orange 3)，屬偶氮染料，分子結構如圖 3.3，其可見光最大吸收波段 $\lambda_{\max} = 443 \text{ nm}$ (取自 SIGMA-ALDRICH 公司)。

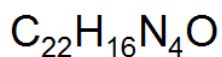
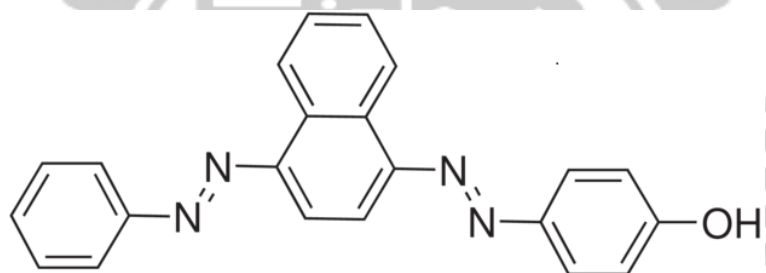
(4) DO11：分散橙 (Disperse Orange 11)，屬蒽醌染料，分子結構如圖 3.4，

其可見光最大吸收波段 $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$ (取自 SIGMA-ALDRICH 公司)。



MW : 237.25 g/mol

圖 3.4 DO11 之分子結構。



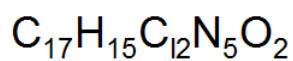
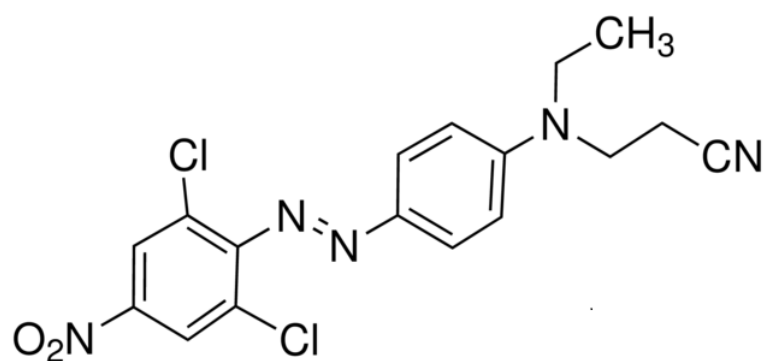
MW : 352.39 g/mol

圖 3.5 DO13 之分子結構。

(5) DO13：分散橙 (Disperse Orange 13)，屬偶氮染料，分子結構如圖 3.5，其可見光最大吸收波段 $\lambda_{\max} = 427 \text{ nm}$ (取自 SIGMA-ALDRICH 公司)。

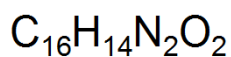
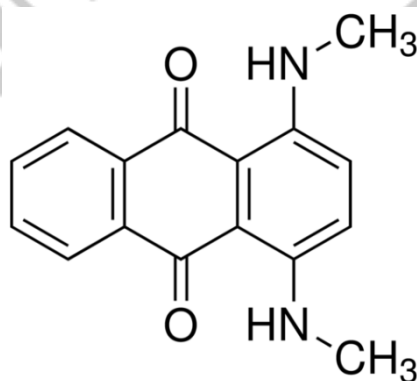
(6) DO37：分散橙 (Disperse Orange 37)，屬偶氮染料，其分子結構如圖 3.6 (取自 SIGMA-ALDRICH 公司)。

(7) DB14：分散藍 (Disperse Blue 14)，屬蔥醌染料，分子結構如圖 3.7，其可見光最大吸收波段 $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{\max} = 644 \text{ nm}$ (2nd) (取自 SIGMA-ALDRICH 公司)。



MW : 392.24 g/mol

圖 3.6 DO37 之分子結構。



MW : 266.29 g/mol

圖 3.7 DB14 之分子結構。

3.2 樣品製備

本研究針對純液晶與液晶摻入偶氮類料或蔥醌類之染料分子的離子傳輸行為與分子排列之秩序參數進行探討。為了能夠清楚觀測純液晶樣品之空間電荷極化行為及彰顯多二色性染料在摻入液晶後對液晶元件中離子效應的影響，故使用離子雜質較高且電阻率較低的默克（Merck）液晶 E7。

3.2.1 純液晶樣品製備

本實驗使用的液晶盒購自美相公司，其間隙為 $12.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 。在製作樣品前，為了掌握液晶盒間隙之準確度，使阻抗分析儀（HIOKI 3522-50）（如圖 3.8）量測電容值，藉由式 3.1 可簡單求得液晶盒之間隙。

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3.1)$$

A 為電極之有效面積， d 為電極之間隙， ϵ_r 為相對介電常數， ϵ_0 為真空電容率。在常溫常壓下，空氣的相對介電常數趨近為 1，有效電極面為 0.25 cm^2 。

透過儀器量測而獲得所需之液晶盒，將其以高壓氮氣將盒內的雜質去除，並置於平台以微量滴管將液晶導入液晶盒中，且樣品將靜置 24 小時以上，使之分子均勻排列，再利用 AB 膠塗於液晶盒邊緣使其固化，以避免與外在空氣接觸而產生不確定之影響因素。



圖 3.8 阻抗分析儀 HIOKI 3522-50 (取自於參考文獻 [30])。

3.2.2 液晶摻雜染料分子之樣品

本實驗針對偶氮與蒽醌兩大類型之二色性的染料進行定性及定量之探討，材料分為 DO3、DO11、DO13、DO37、DB14 等五種不同染料（如表 3.2）。為了使二色性染料均勻分散於液晶中，吾人將染料搗碎成粉末狀與液晶溶液混合且利用振盪器震盪 30 min，使染料均勻分散於液晶中後讓溶液瓶及液晶盒放置於加熱平台（IKA C-MAGHS 7）加熱至 58 °C，使溶液成為均向（isotropic）態並以微量滴管將樣品導入液晶盒中，並利用 AB 膠塗於液晶盒邊緣使其固化，最後將製備完成的樣品盒於室內室溫靜置 24 h，使液晶分子能夠有序排列。二色性染料樣品區分如下：DO3、DO11、DO13、DO37、DB14。

3.3 實驗裝置與量測

介電頻譜量測實驗架設如圖 3.9 所示，透過 GPIB 介面將阻抗分析儀與桌上型電腦 (PC) 串接，利用自動化程式 (LabVIEW)，量測頻率範圍為 10^{-1} – 10^5 Hz，為了避免液晶樣品受到感測交流訊號影響，故選擇小於液晶之閾值電壓 100 mV 之正弦波，量測等效電路為並聯之電容和電導值，且由理論公式轉換為複介電常數實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'')。

光學效應的實驗架設如圖 3.10 所示，以白光為光源，待測樣品放置偏光板後，且待測物的液晶盒之液晶分子方向與偏光板之穿透軸相夾 45° ，最後使用光譜儀連接電腦擷取光訊號，利用自動化程式操作液晶盒光學量測。

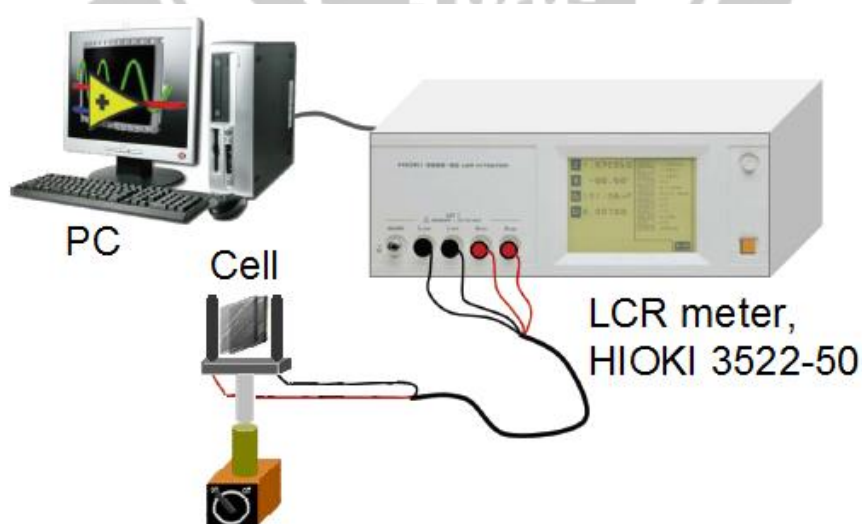


圖 3.9 介電頻譜量測實驗架設圖 (依參考文獻 [14] 重繪)。

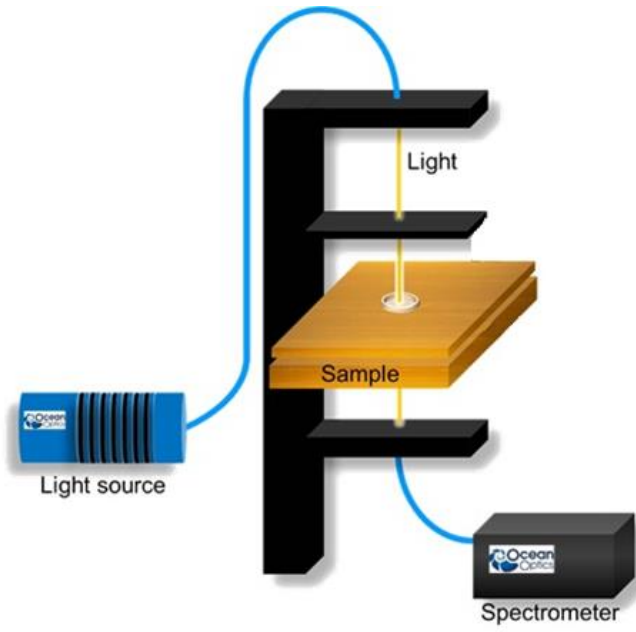


圖 3.10 光學量測實驗架設圖（取自於參考文獻 [31]）。



第四章 實驗結果與討論

4.1 液晶摻雜染料之介電頻譜

本實驗針對向列型液晶摻雜二色性染料進行介電特性與光學效應的研究，在量測結果中，除了說明染料對介電與光學個別的特性，並深入分析探討兩者間是否存在密切的關聯性。吾人將實驗架構劃分為三大主軸，分別為綜合型（圖 4.1）、蔥醌型（圖 4.2）與單偶氮型（圖 4.3）系統。

介電常數實為頻率的函數，其實部與虛部可利用儀表直接測量，所依據的電性參數關係式如下：

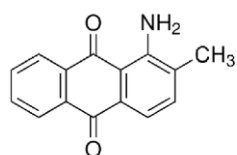
$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (4.1a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_0} \quad (4.1b)$$

其中 G 為電導值、 C 為電容值、 C_0 為真空電容值、 ω 為角頻率。藉由 $\Delta(4.1)$

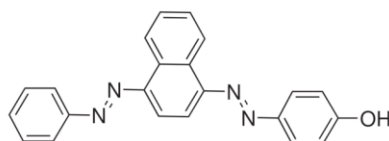
可將電容值與電導值轉換成介電常數的實部與虛部。

Disperse Orange 11



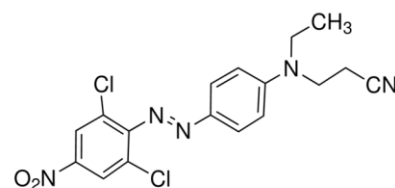
$C_{15}H_{11}NO_2$
MW: 237.25 g/mol

Disperse Orange 13



$C_{22}H_{16}N_4O$
MW: 352.39 g/mol

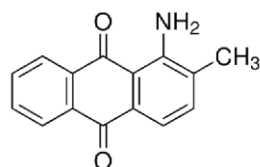
Disperse Orange 37



$C_{17}H_{15}Cl_2N_5O_2$
MW: 392.24 g/mol

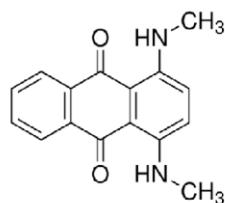
圖 4.1 綜合型染料比較圖。

Disperse Orange 11



$C_{15}H_{11}NO_2$
MW: 237.25 g/mol

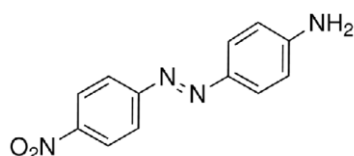
Disperse Blue 14



$C_{16}H_{14}N_2O_2$
MW: 266.29 g/mol

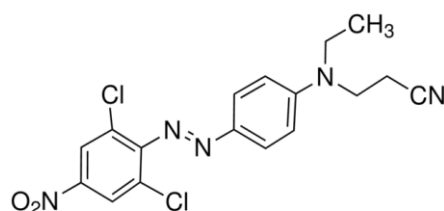
圖 4.2 蔥醌型染料比較圖。

Disperse Orange 3



$C_{12}H_{10}N_4O_2$
MW: 242.23 g/mol

Disperse Orange 37



$C_{17}H_{15}Cl_2N_5O_2$
MW: 392.24 g/mol

圖 4.3 單偶氮型染料比較圖。

下列為各類染料/液晶混合物之介電實部與虛部量測結果。

- (1) DO3 染料之介電實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'') (如圖 4.4)。DO3 化合物中 NH_2 推電子性與 NO_2 拉電子性彼此間強烈關係進而形成推拉效應 (push-pull effect)，使得電子的非定域化 (delocalization) 更佳，虛部之變化隨濃度遞增更為明顯。
- (2) DO11 染料之介電實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'') (如圖 4.5)。DO11 整條主鏈都為單鍵，而電子只在苯環上傳遞，使其共軛延伸極差，因此介電虛部變化極不明顯。
- (3) DO13 染料之介電實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'') (如圖 4.6)。DO13 因雙偶氮特性使共軛延伸性更強，其介電虛部亦隨染料濃度之增加而產生極為顯著之變化。
- (4) DO37 染料之介電實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'') (如圖 4.7)。DO37 化合物中由烷基類 (CH_3) 與氮 (N) 結合而產生更強的推電子性，但由於結構中具有電負度大的氯 (Cl) 原子將位移的電子給吸引，造成其共軛延續性變差，因此介電虛部未因染料濃度增加而明顯變化。
- (5) DB14 染料之介電實部 (ϵ') 與虛部 (ϵ'') (如圖 4.8)。DB14 因蔥醌結構特性而使得電子位移都發生在苯環上，其化合物中 CH_3 推電子性強，且兩個推電子基呈對位關係亦可使電子的非定域化更佳，故介電虛部隨增加染料濃度而變化效果明顯。

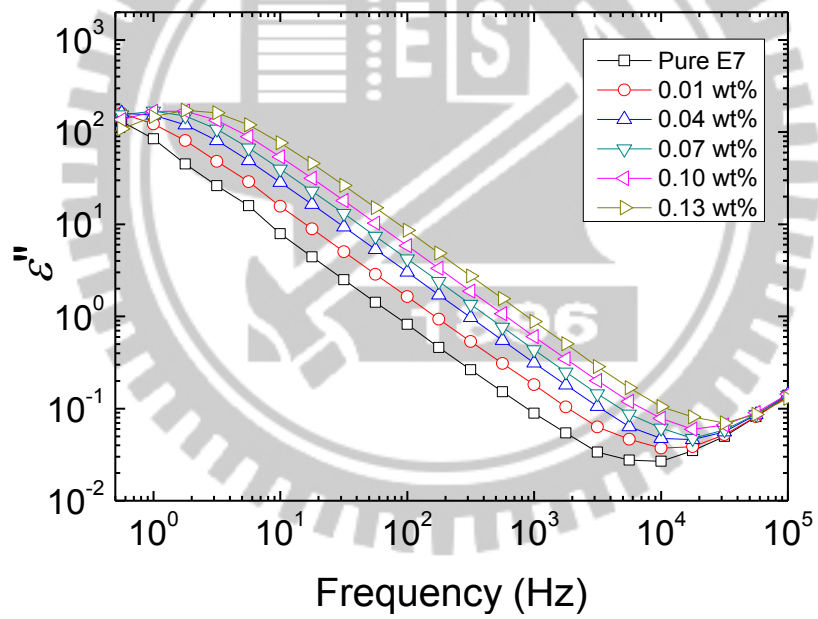
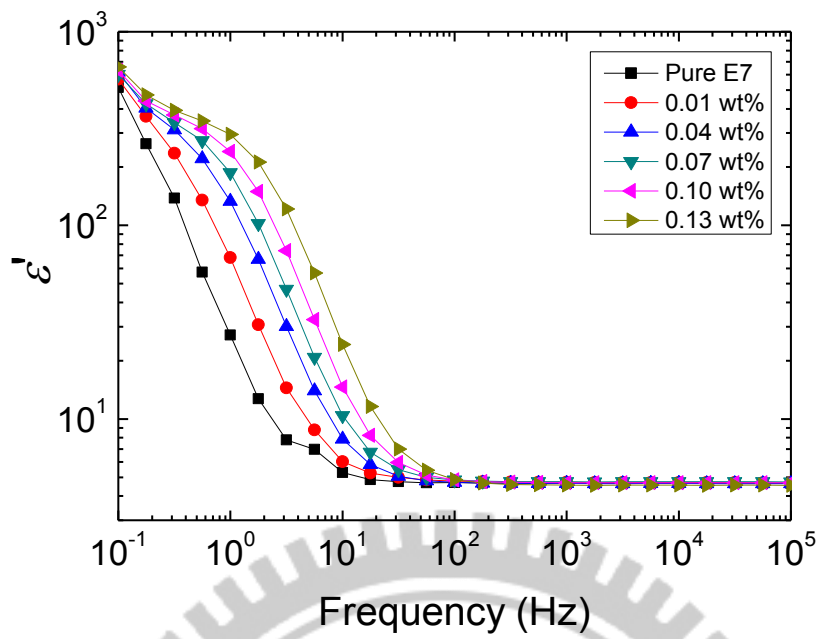


圖 4.4 DO3 介電之實部與虛部。

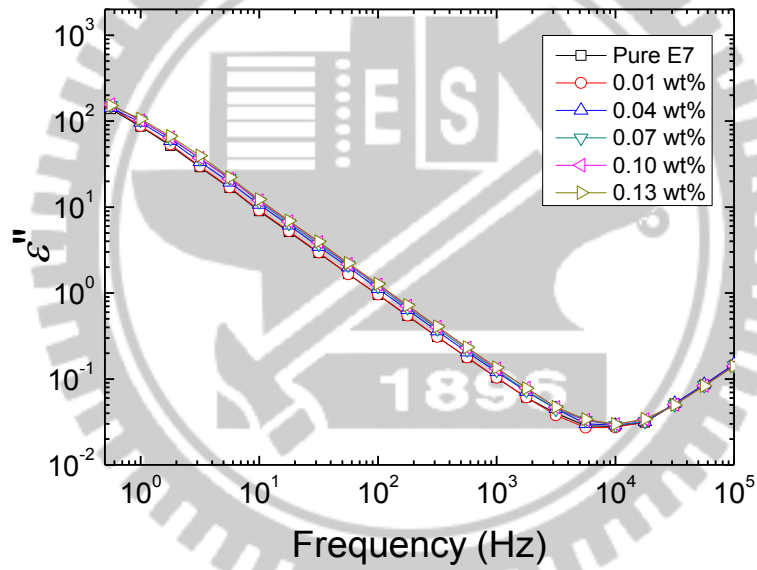
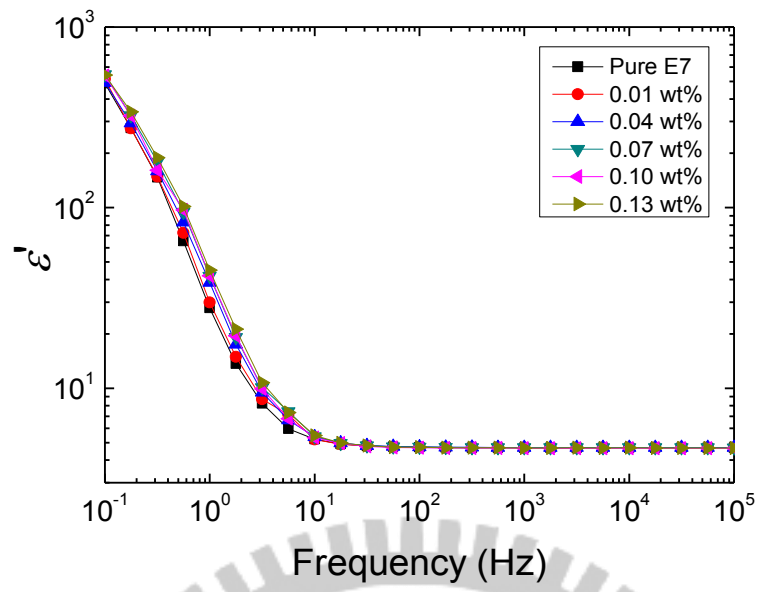


圖 4.5 DO11 介電之實部與虛部。

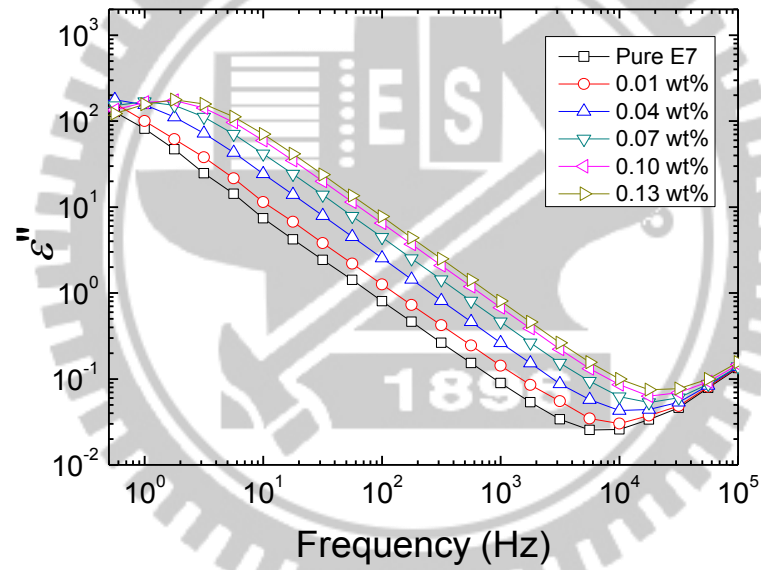
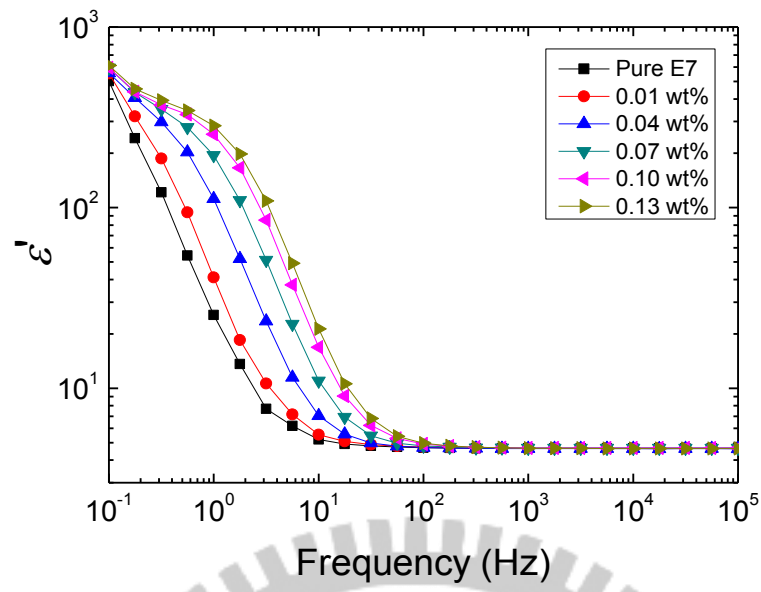


圖 4.6 DO13 介電之實部與虛部。

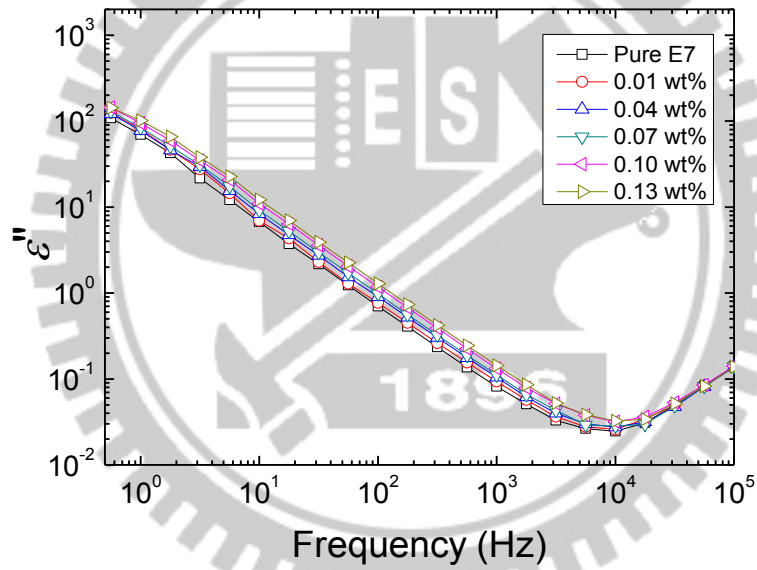
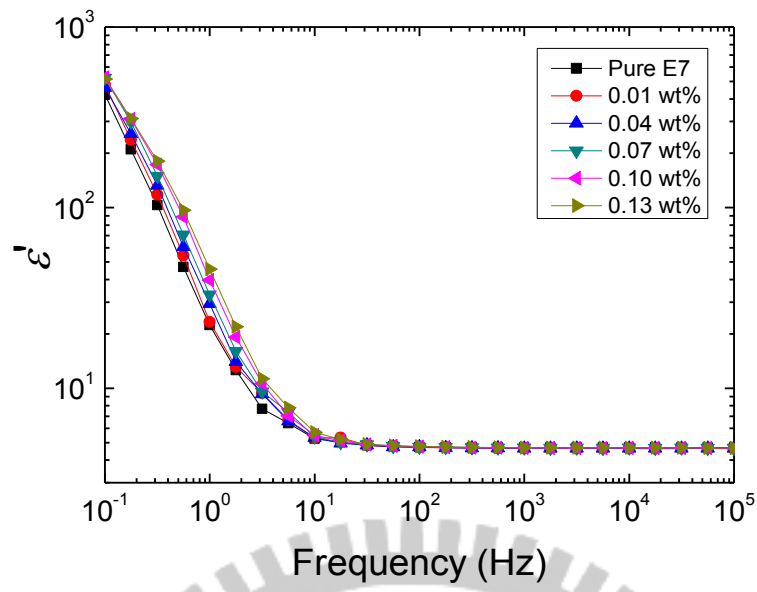


圖 4.7 DO37 介電之實部與虛部。

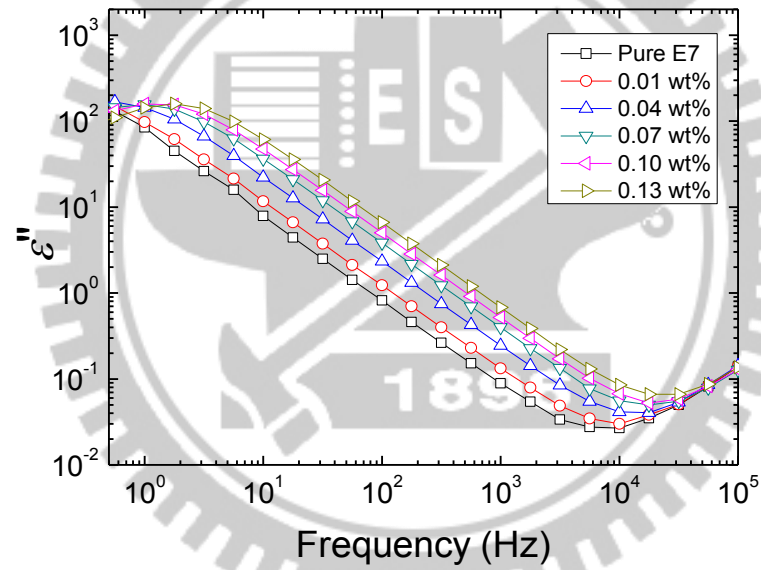
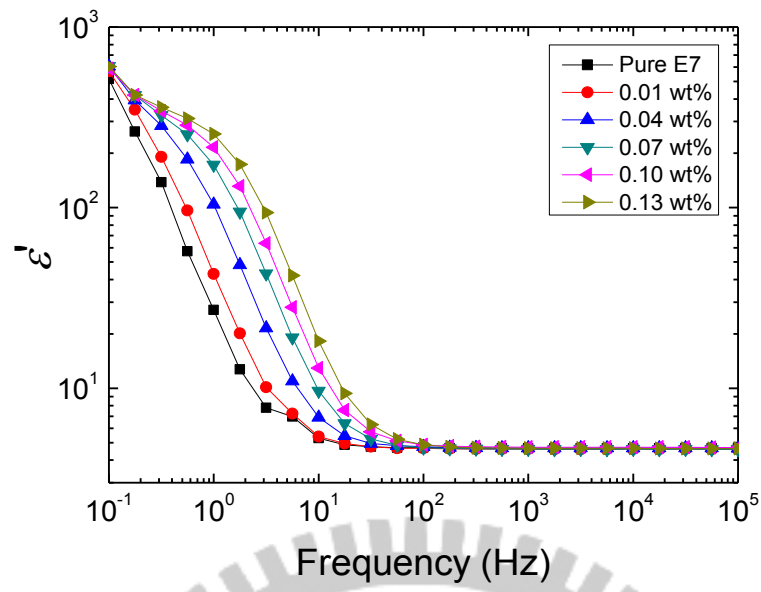


圖 4.8 DB14 介電之實部與虛部。

更進一步地，吾人將實驗所設計三大架構於固定擷取頻率為 100Hz 之取樣點，加以觀察探討各染料間電虛部之明顯差異性。

- (1) 綜合型染料之介電虛部 (ϵ'') 比較圖 (圖 4.9)。
- (2) 蔥醌型染料之介電虛部 (ϵ'') 比較圖 (圖 4.10)。
- (3) 單偶氮型染料之介電虛部 (ϵ'') 比較圖 (圖 4.11)。

共軛效應 (conjugated effect) 係由共軛分子引起的電子位移現象。共軛分子是一種由單鍵和雙鍵交替連接起來的不飽和分子。換言之，在分子主鏈上具有單鍵、雙鍵 (或參鍵) 交替之共軛結構 (-C-C=C-C=C-)，使電荷或電子可沿著分子鏈或跨分子鏈運動，且分子中的電子位移與導電率及介電虛部 (損耗) 成正相關性。如表 4.1 所示，實驗結果分析如下：

(1) 綜合型：DO13 為雙偶氮型染料，由於共軛分子結構的延伸最長，其介電虛部隨著染料濃度的增加，具有最顯著的變化。DO11 為蔥醌型染料，由於整條主鏈都為單鍵，而電子只在苯環上傳遞，因此為三者中介電虛部變化最不明顯者。DO37 為單偶氮型染料，具共軛分子結構，其共軛性比 DO13 小。故根據共軛結構的電子非定律化特性與介電虛部實驗之比較結果為 DO13 > DO37 > DO11。

(2) 蔥醌型：蔥醌結構中，電子位移都發生在苯環上，DB14 化合物中 CH_3 推電子性強，且兩官能基呈對位關係，可使電子的非定律化更佳。DO11 的分子 NH_2 推電子性弱，且兩官能基呈鄰位關係而產生鄰位的立體阻礙，使

電子的移位方向不一致，造成電子的非定律化較差。故根據共軛結構的電子非定律化特性與介電虛部實驗之比較結果為 $DB14 > DO11$ 。

(3) 單偶氮型：單偶氮化合物具分子共軛結構，DO37 化合物中烷基類(CH_3)與氮(N)結合而產生更強的推電子性，但由於結構中具有電負度大的氯(Cl)原子將位移的電子給吸引，造成其共軛延續性變差。DO3 化合物中 NH_2 推電子性強與 NO_2 拉電子性強而形成推拉效應 (push-pull effect)，使得電子的非定律化更佳。故根據共軛結構的電子非定律化特性與介電虛部實驗之比較結果為 $DO3 > DO37$ 。

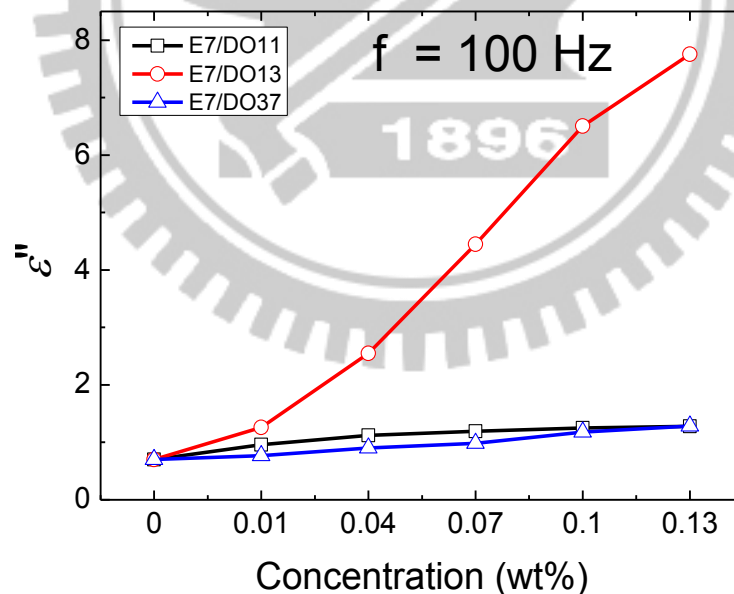


圖 4.9 綜合型染料介電虛部比較圖。

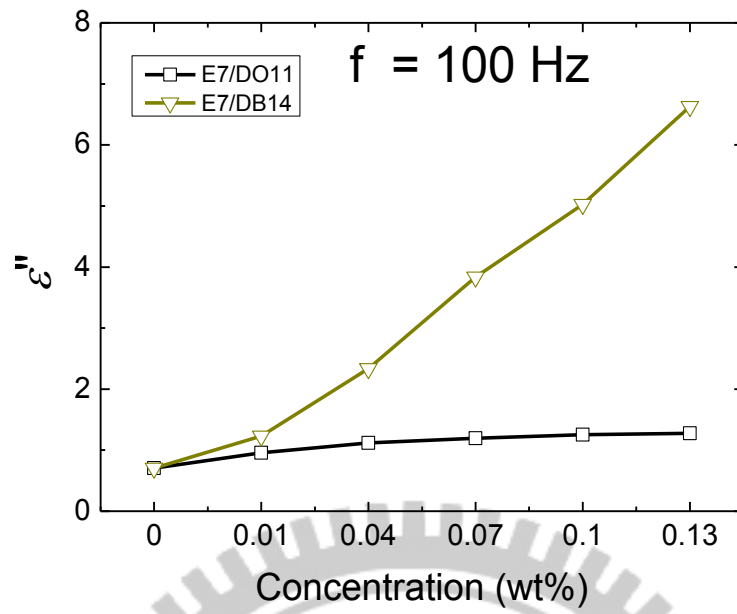


圖 4.10 蔥醌型染料介電虛部比較圖。

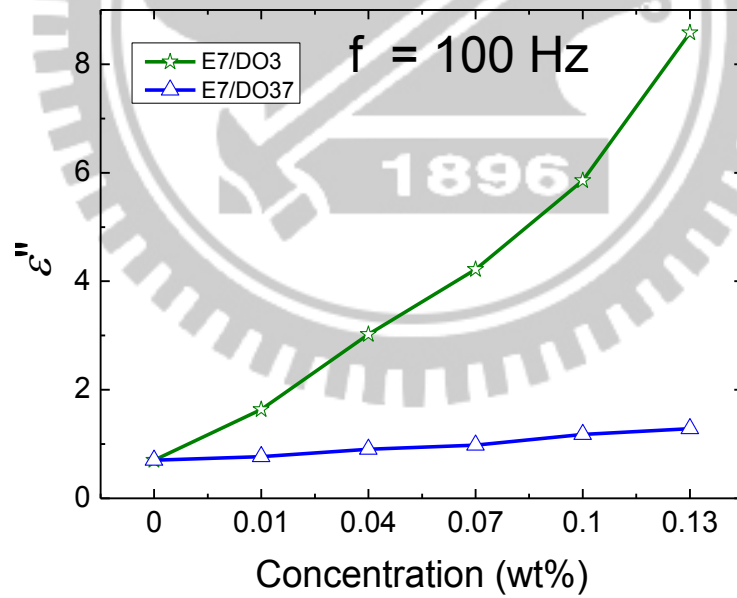


圖 4.11 單偶氮型染料介電虛部比較圖。

表 4.1 實驗設計架構之介電虛部比較。

	DO3	DO11	DO13	DO37	DB14	$\epsilon''(f)$
Mix		V	V	V		DO13 > DO37 > DO11
Antraquinone		V			V	DB14 > DO11
Monoazo	V			V		DO3 > DO37

4.2 液晶摻雜染料之光學量測

- (1) DO3 染料之二色性吸收與秩序參數 (圖 4.12)。
- (2) DO11 染料之二色性吸收與秩序參數 (圖 4.13)。
- (3) DO13 染料之二色性吸收與秩序參數 (圖 4.14)。
- (4) DO37 染料之二色性吸收與秩序參數 (如圖 4.15)。
- (5) DB14 染料之二色性吸收與秩序參數 (如圖 4.16)。

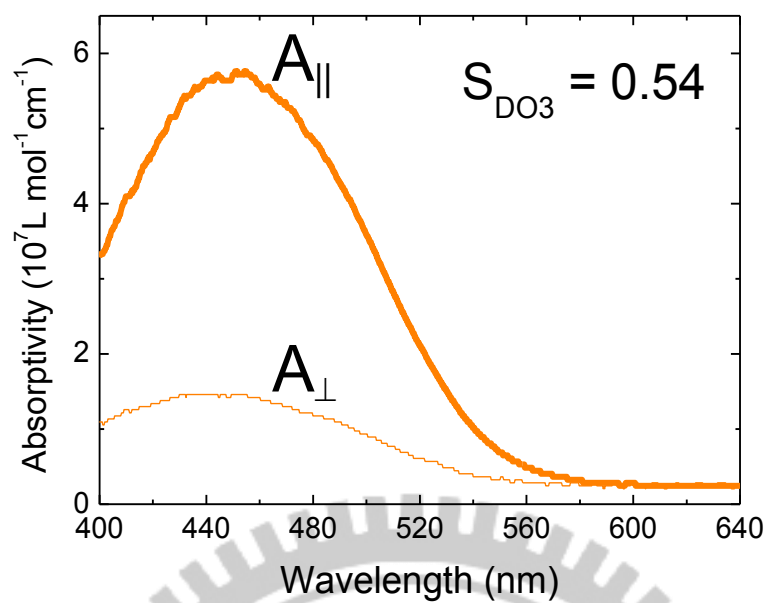


圖 4.12 DO3 之二色性吸收與秩序參數。

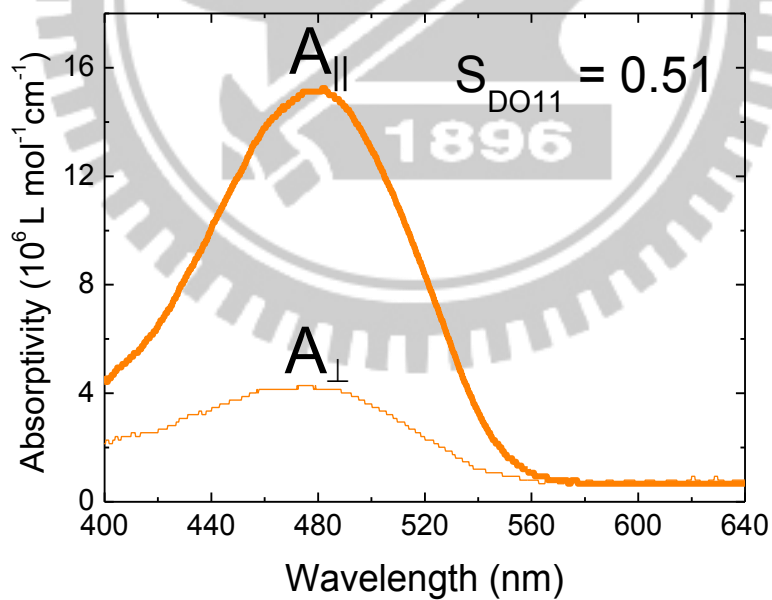


圖 4.13 DO11 之二色性吸收與秩序參數。

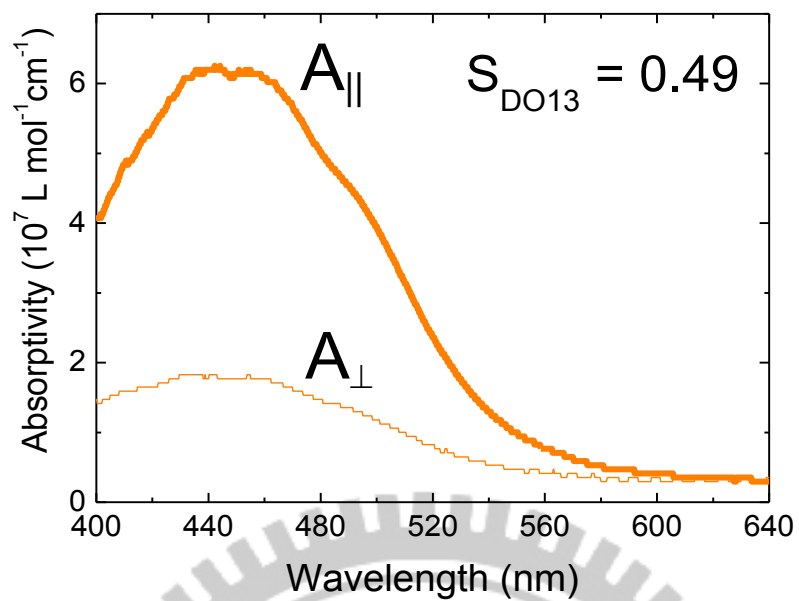


圖 4.14 DO13 之二色性吸收與秩序參數。

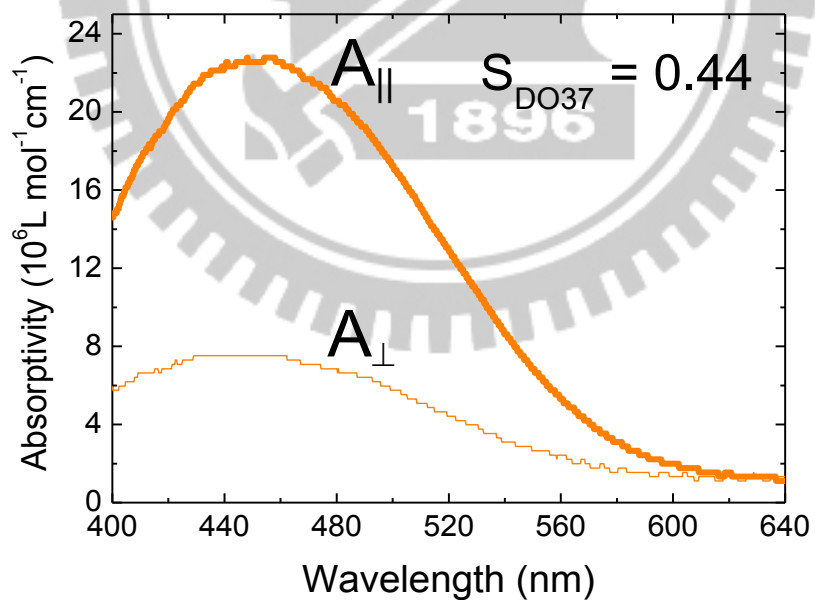


圖 4.15 DO37 之二色性吸收與秩序參數。

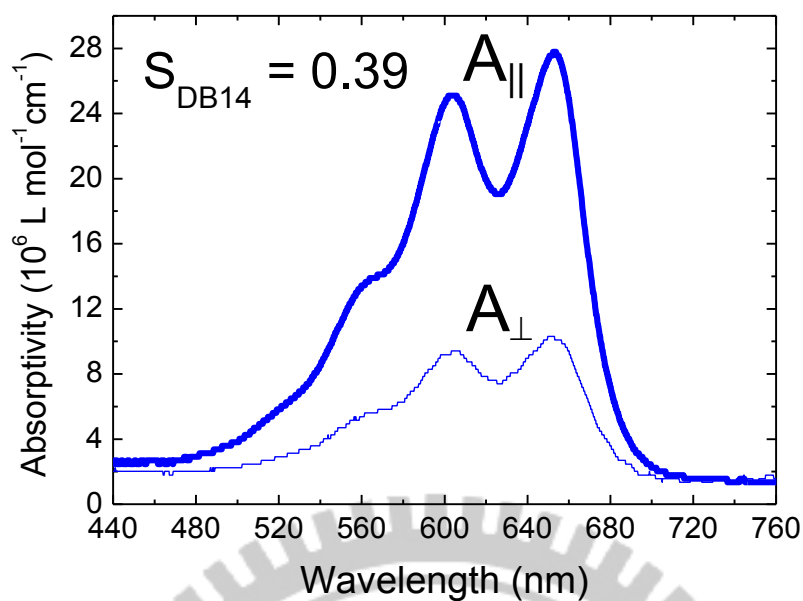


圖 4.16 DB14 之二色性吸收與秩序參數。

如表 4.2 所示 [32–35]，現有參考文獻中，秩序參數與染料液晶混合物間分子結構之相關性，以化學結構觀點說明，共軛結構愈好則分子愈棒狀，當具有極性的團基產生偶極作用力時，使得分子間有良好的相容性且有效的幫助液晶分子排列，秩序參數愈高可使混合物吸光位置產生紅位移現象。吸光可表示為一個單純分子的特性，而秩序參數則是一團分子，其呈現之意義代表在固態或液態時的整體排列表現，因此本研究藉助於對外的量測，透過光學測量技術將數據經由公式運算推導出各類染料液晶混合物之秩序參數，並依本實驗設計架構加以探討。

(1) 綜合型：數據顯示摻雜蔥醌類染料之液晶其秩序參數為三種染料中最高，其次是雙偶氮類，最低為單偶氮類。實驗結果為 $DO11 > DO13 > DO37$ 。

(2) 蔥醌型：化合物結構中官能基呈鄰位關係之染料秩序參數高於官能基呈對位關係者。實驗結果為 $DO11 > DB14$ 。

(3) 單偶氮型：共軛結構中具推拉電子性強的官能基所產生推拉效應之染料秩序參數高於電負度高的官能基所造成共軛延展性變差者。實驗結果為 $DO3 > DO37$ 。

表 4.2 實驗設計架構之秩序參數比較。

	DO3	DO11	DO13	DO37	DB14	Order parameter (S)
Mix		0.51	0.49	0.44		$DO11 > DO13 > DO37$
Antraquinone		0.51			0.39	$DO11 > DB14$
Monoazo	0.54			0.44		$DO3 > DO37$

4.3 液晶摻雜染料之交流與直流導電率

- (1) DO3 染料之交流導電率 (圖 4.17)。
- (2) DO11 染料之交流導電率 (圖 4.18)。
- (3) DO13 染料之交流導電率 (圖 4.19)。
- (4) DO37 染料之交流導電率 (圖 4.20)。
- (5) DB14 染料之交流導電率 (圖 4.21)。

顯示在頻率範圍 10^1 – 10^4 Hz之間，向列型液晶摻雜各類染料之導電率由小至大依序皆是pure E7、0.01 wt%、0.04 wt%、0.07 wt%、0.10 wt%、0.13 wt% 樣品，由實驗結果可得知摻雜濃度越高，則導電率越大，且導電率與介電虛部（損耗）（如表4.1）成正相關性。導電率隨著頻率改變之曲線可分為三個區段：第一區段（頻率小於 10^0 Hz）部分並無明顯差異。由於此區段之頻率愈低愈近似直流電場，導電率將因離子的堆積而造成此區段曲線往下降；第二區段（頻率為 10^0 – 10^4 Hz）是由液晶分子及液晶盒內部離子所貢獻，主要行為由液晶盒內部離子濃度主導；而第三區段（頻率高於 10^4 Hz）主要受液晶盒本身電極材料影響，例如本實驗所使用為一般常用之ITO材料 [30]。隨頻率變化之導電率可由兩項線性疊加：不隨頻率改變之導電率（液晶盒內部離子密度）及隨著頻率改變的導電率（液晶材料）；擬合公式定義如下：

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + sf^m \quad (4.2)$$

其中 σ_{AC} 為交流導電率、 σ_{DC} 為直流導電率、 s 和 m 為擬合參數；此時可求得物理參數 σ_{DC} 。擬合數據如圖 4.22、圖 4.23 與圖 4.24，由此可知 σ_{DC} 正比液晶盒內部離子濃度。

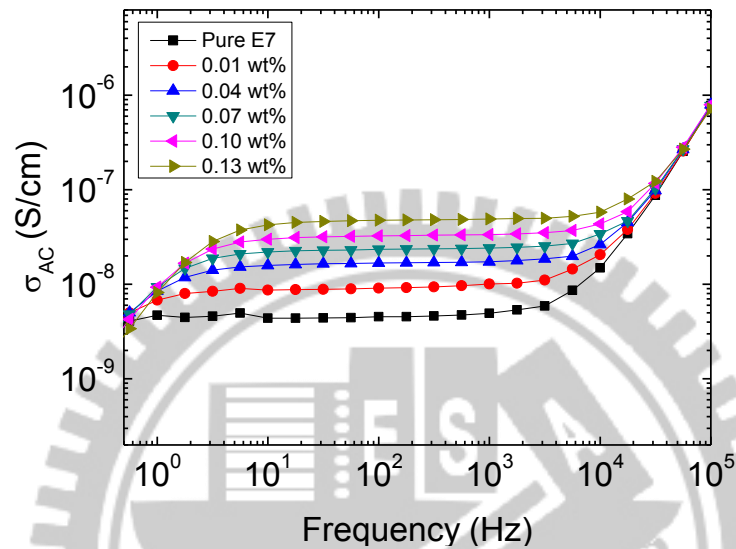


圖 4.17 DO3 之交流導電率。

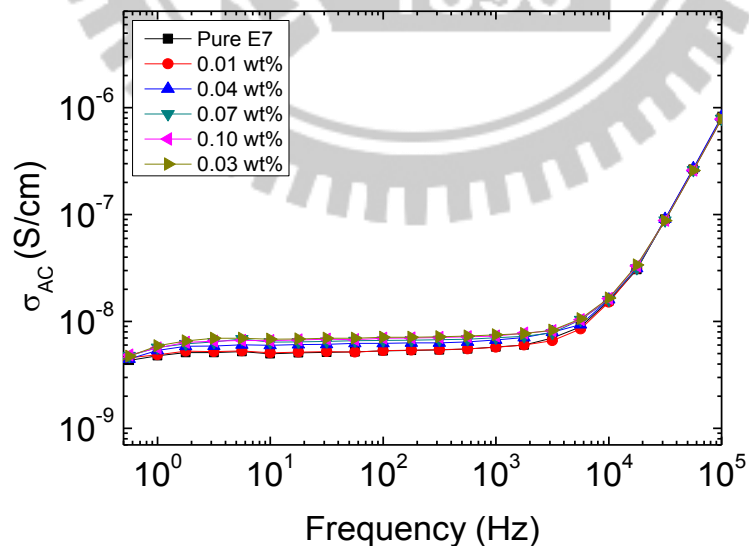


圖 4.18 DO11 之交流導電率。

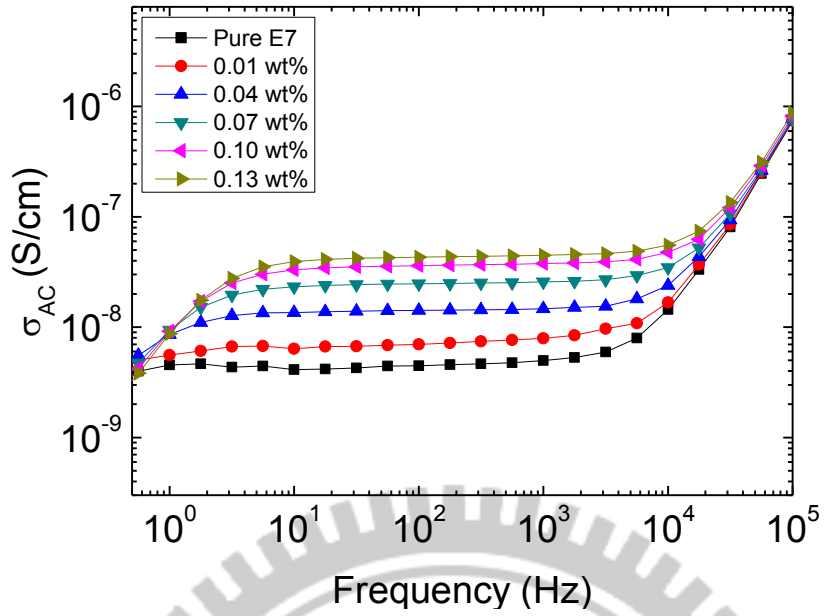


圖 4.19 DO13 之交流導電率。

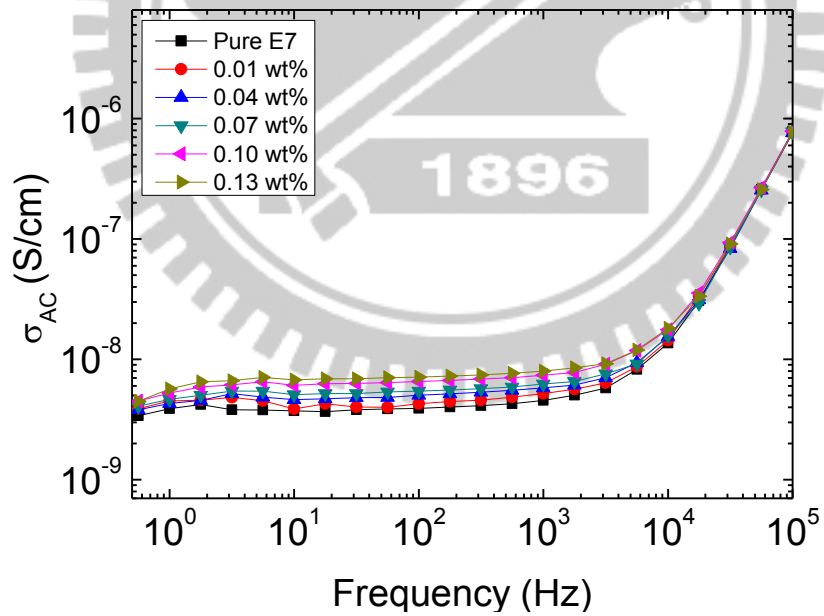


圖 4.20 DO37 之交流導電率。

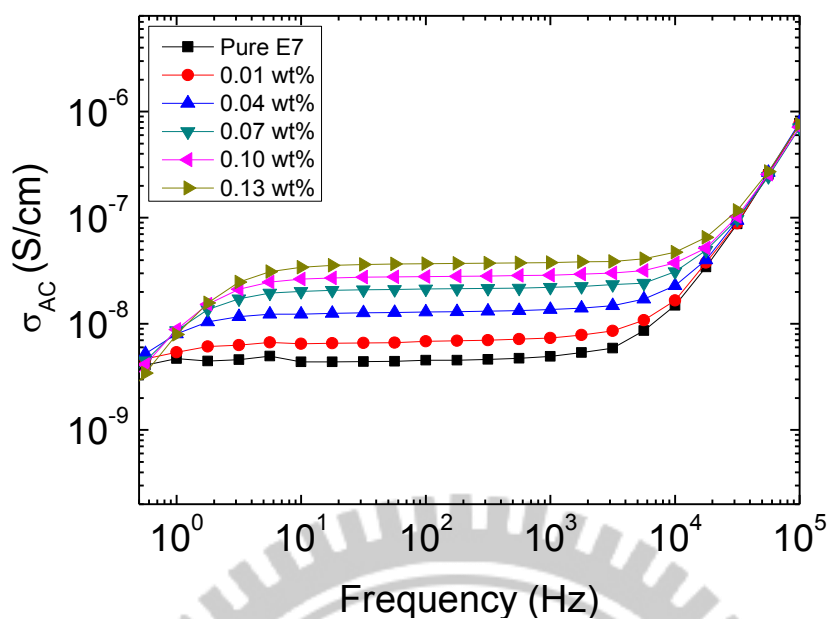


圖 4.21 DB14 之交流導電率。

利用本實驗經由量測而求得的交流導電率數據可由式 4.1 擬合出直流導電率，其擬合圖分別如下列所示：

- (1) 綜合型染料之之直流導電率（如圖 4.22）。
- (2) 蔥醌型染料之直流導電率（如圖 4.23）。
- (3) 單偶氮型染料之直流導電率（如圖 4.24）。

如表 4.3 所示為實驗三大架構之直流導電率比較表，由圖 4.21、圖 4.22 與圖 4.23 分別可得知 DO13、DO3 與 DB14 隨著染料濃度的增加，直流導電率具有非常顯著的遞增變化，且實驗數據皆與介電虛部及交流導電率呈現正相關性。

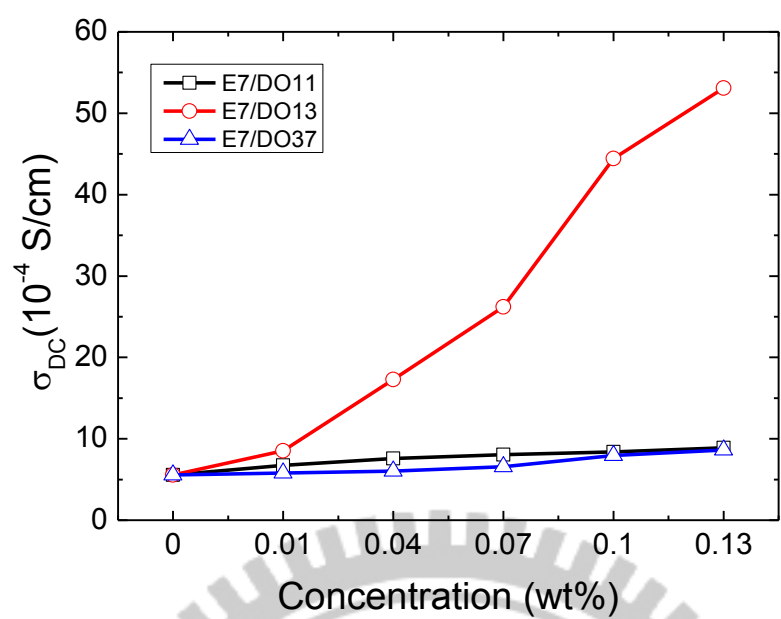


圖 4.22 綜合型染料直流導電率擬合圖。

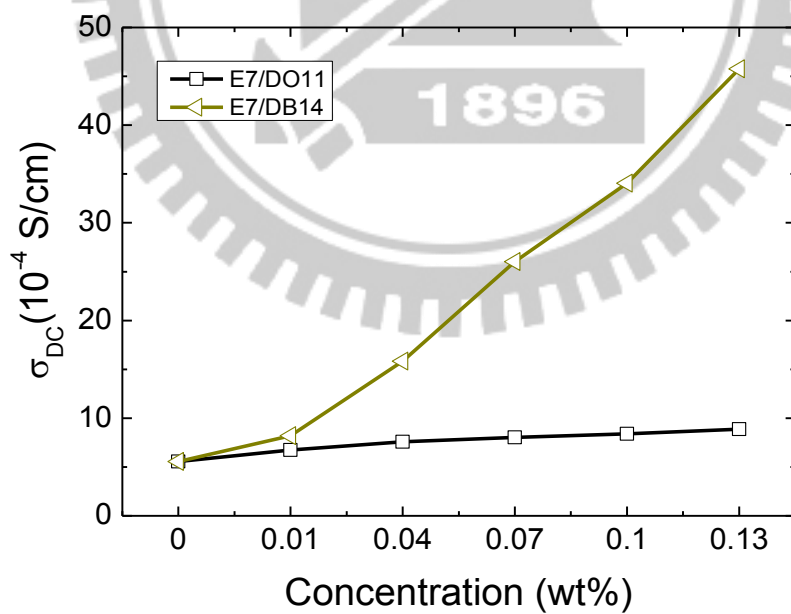


圖 4.23 蒽醌型染料直流導電率擬合圖。

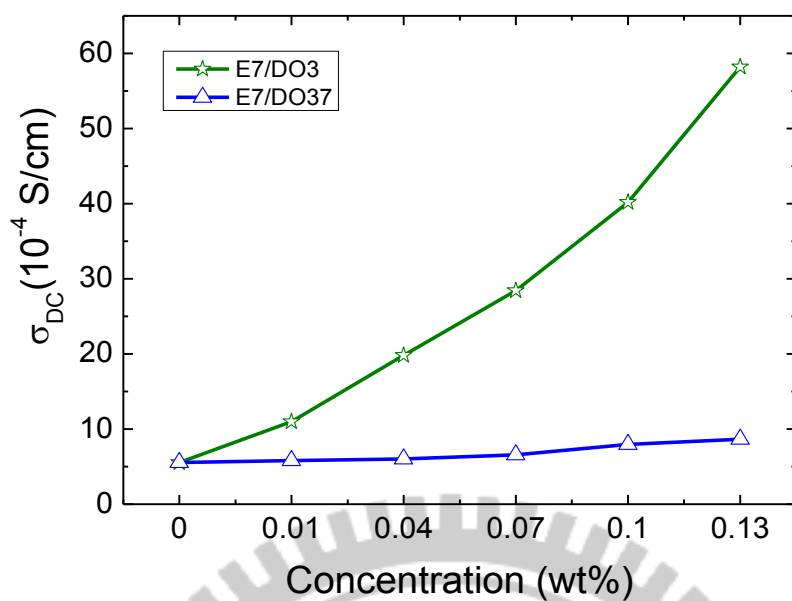


圖 4.24 單偶氮型染料直流導電率擬合圖。

表 4.3 實驗設計架構之直流導電率數據擬合比較。

	DO3	DO11	DO13	DO37	DB14	Conductivity (σ)
Mix		V	V	V		DO13 > DO37 > DO11
Antraquinone		V			V	DB14 > DO11
Monoazo	V			V		DO3 > DO37

第五章 結論與未來展望

本論文嘗試以向列型液晶摻雜不同化學構造之二色性染料，利用介電頻譜術，研究液晶複合材料之介電特性，藉此分析其介電的色散與吸收特性以及交流與直流導電率。另一方面，我們經由量測染料/液晶混合物之吸收光譜觀察液晶摻雜少量染料所引起的分子排列效應，如探討吸收光譜與秩序參數。本論文也揭示，在液晶中摻雜適量的有機染料分子所產生的光電效應，綜合前述之實驗結果，可歸納出結論如下：

由 4.1 與 4.3 節的結果顯示，添加各類染料濃度差異的液晶樣品會產生不同的介電效果。吾人由染料化合物中共軛分子引起的電子位移現象來闡述介電現象。由於共軛分子是一種由單鍵和雙鍵交替連接起來的不飽和分子。換言之，在分子主鏈上具有單鍵、雙鍵（或參鍵）交替之共軛結構（ $-C-C=C-C=C-$ ），使電荷或電子可沿著分子鏈或跨分子鏈運動，本節實驗結果顯示，化合物中共軛分子結構的延伸與樣品之介電實部與虛部有著正相關性；除此之外，需考慮官能基對電子或電荷位移所產生的效果，如官能基的推拉電子性強弱情況會影響電子位移的能量高低。由實驗數據更可說明造成介電虛部的遞增原因，除了染料濃度的差異性之外，重點在於染料化合物之共軛結構；由於介電虛部與導電率為正相關性，因此也相對提高了液晶與染料混合物整體的導電率。

在本論文 4.2 節中，吾人利用光學量測技術觀察各類染料之吸收光譜並透過公式運算求出秩序參數。由實驗數據顯示，綜合型討論中摻雜蒽醌型染料之液晶其秩序參數高於偶氮類染料與液晶混合物，而偶氮類染料中又以添加雙偶氮染料之測得秩序參數高於單偶氮類。蒽醌型比較中則是由染料化合物之官能基呈鄰位關係結構所測得秩序參數高於官能基呈對位關係結構的蒽醌型染料。單偶氮型比較又以化合物化學結構中具分子共軛延伸性長之染料所求得秩序參數最高。

吾人以實驗所量測染料液晶混合物之導電率與秩序參數作一歸納，摻染料液晶之介電特性與導電度隨摻雜濃度的變化量與染料化合物分子共軛結構的延展性以及官能基的推拉效應所造成電子非定律化特性呈現正相關性；在摻偶氮型染料液晶中，秩序參數與染料分子共軛結構的延伸性呈正相關性，但蒽醌型染料液晶卻無此關係，其差異性為蒽醌型染料主鏈為單鍵，其化合物分子共軛結構只在於苯環上，而偶氮類染料其共軛特性相對於染料本身之分子主鏈具有較強的延伸性，所以在導電率與秩序參數皆有明顯的影響關係。

在未來的相關研究中，希望可透過目前所累積的經驗作為基礎，將實驗架構加入相轉變溫度的變化，由於各類染料的化學結構差異與摻雜濃度的多寡可能造成相轉變溫度變化，如既有相的消失或新相的產生；同時在光電特性的研究上可增加電壓對穿透度或電壓對電容之探討。

參考文獻

- [1] I. Janossy and T. Kosa, “Laser-induced effects in dyed nematics,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **207**(1), 189–197 (1991).
- [2] L. M. Blinov and V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials* (Springer, New York, 1996).
- [3] A. J. Lovinger, K. R. Amundson, and D. D. Davis, “Morphological investigation of UV-curable polymer-dispersed liquid-crystal (PDLC) Materials,” *Chemistry of Materials* **6**(10), 1726–1736 (1994).
- [4] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed. (Dover, New York, 1989).
- [5] I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Wiley, New York, 2007).
- [6] A. Yariv, *Optical Electronics in Modern Communications*, 5th ed. (Oxford University Press, New York, 2006).
- [7] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3th ed. (Wiley, New York, 1989).
- [8] 田民波，〈TFT 液晶顯示原理與技術〉，林欣怡校訂，五南，台北，2008。
- [9] 顧鴻壽，〈光電液晶平面顯示器技術基礎及應用〉，新文京，台北，2004。
- [10] 松本正一、角田市良，〈液晶之基礎與應用〉，劉瑞祥譯，國立編譯館，台灣，1998。

- [11] D. Bauman and H. Moryson, “Guest-host interactions in dichroic dye-liquid crystal mixtures in smectic A and nematic phases,” *Journal of Molecular Structure* **404**(1), 113–120 (1997).
- [12] 吳廣寧，《電氣設備狀態監測的理論與實踐》，清華大學出版社，北京，2005。
- [13] H.-H. Liu and W. Lee, “Ionic properties of liquid crystals dispersed with carbon nanotubes and montmorillonite nanoplatelets,” *Applied Physics Letters* **97**(17), 173501-1–3 (2010).
- [14] B.-R. Jian, C.-Y. Tang, and W. Lee, “Temperature-dependent electrical properties of dilute suspensions of carbon nanotubes in nematic liquid crystals,” *Carbon* **49**(3), 910–914 (2011)
- [15] I. Bunget and M. Popescu, *Physics of Solids Dielectrics* (Elsevier, New York, 1984).
- [16] D. G. Shaw and J. W. Kauffman, “Dielectric properties of cholesteric liquid crystals,” *Materials Science* **12**(2), 637–648 (1972).
- [17] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1993).
- [18] D. Demus and L. Richter, *Textures of Liquid Crystals* (Deutscher, New York, 1978).
- [19] 鐘生權，《PI 高分子膜經非接觸式電漿束配向後的液晶光電參數量測》，碩士論文，東華大學電機工程研究所，民 98 年 7 月。
- [20] B. Bahadur, *Liquid Crystals—Applications and Uses* (World Scientific, Singapore, 1992), Vol. 3.
- [21] 王新久，《液晶光學和液晶顯示》，科學出版社，北京，2006。

- [22] 胡冠群，《染料主-客型膽石醇液晶特性之研究》，碩士論文，台灣科技大學纖維及高分子工程研究所，民國 90 年 6 月。
- [23] 魏勝德、邱永亮，《染色化學》，徐氏文教基金會，台北，2000。
- [24] F. Simoni and O. Francescangeli, “Effects of light on molecular orientation of liquid crystals,” *Journal of Physics* **11**(41), R439–3 (1999).
- [25] J. B. Kim, K. C. Kim, H. A. Ahn, B. H. Hwang, J. T. Kim, S. J. Jo, C. S. Kim, and H. K. Baik, “No bias pi cell using a dual alignment layer with an intermediate pretilt angle,” *Applied Physics Letters* **91**(2), 023507-1–3 (2007).
- [26] T.-J. Chen and K.-L. Chu, “Pretilt angle control for single-cell-gap transfective liquid crystal cells,” *Applied Physics Letters* **92**(9), 091102-1–3 (2008).
- [27] L. Komitov, C. Ruslim, Y. Matsuzawa, and K. Ichimura, “Photoinduced anchoring transitions in a nematic doped with azo dye,” *Liquid Crystals* **27**(8), 1011–1016 (2000).
- [28] 金子英二，《液晶電視-液晶顯示的原理和應用》，電子工業出版社，台北，1993。
- [29] A. V. Ivashchenko, *Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays* (CRC Press, New York, 1994).
- [30] 王俊才，《劣化與還原液晶之光電及電學特性》，碩士論文，中原大學應用物理研究所，民國 100 年 1 月。
- [31] 陳志恆，《含光學三穩態層列 A 型液晶之一維光子結構》，碩士論文，中原大學應用物理研究所，民國 101 年 6 月。

- [32] N. Kaya, F. Akkurt, and A. Alicilar, "Alignment and reorientation in nematic liquid crystals doped with red dye and carbon nanotube," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **19**(4), 262–270 (2011).
- [33] A. Alicilar, N. Kaya, and F. Akkurt, "Phase transitions and molecular orientation in nematic liquid crystals doped with blue-red dye mixtures and carbon nanotubes," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **21**(3), 258–272 (2013).
- [34] F. Akkurt, N. Kaya, and A. Alicilar, "Phase transitions, order parameters and threshold voltages in liquid crystal systems doped with disperse orange dye and carbon nanoparticles," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **17**(6), 616–624 (2009).
- [35] F. Jones and T. J. Reeve, "Order parameters of dyes in a biphenyl/terphenyl liquid crystal mixture," *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **60**(1/2), 99–110 (1979).

