

第一章 緒論

1.1 液晶的簡介

1.1.1 液晶之發現與歷史

“液晶”被發現至今已一百多年，但近三十多年來才獲得了迅速的發展，這是因為液晶材料的光電效應被發現，而被廣泛的應用在需低電壓和輕薄短小的顯示元件上，因此它一躍成為熱門的科學研究及應用的主題。目前廣泛使用於電子錶，電子計算機和電腦顯示螢幕上，液晶逐漸成為顯示工業上不可或缺的重要材料。

西元 1888 年奧地利植物學家 Reinitzer [1] 觀察他所精製的安息香酸膽固醇酯時，發現此物質在 145 °C 溶解後卻成為混濁狀，當溫度上升至 179 °C 時又突然變回透明之液體，若將溫度往下降低，則同樣在 179 °C 時，再次看到混濁不透明的液體，降至 145 °C 時，又會形成固體的結晶(如 Fig 1-1. 所示)。由於 Reinitzer 不認為上述現象為樣品不純所致，因此隔年(1889 年) Reinitzer 就將樣品交給當時對相轉移及熱力學相當有研究的德國物理學家 O. Lehman [2] 作分析研究後認為，此物質呈混濁不透明狀時具流動性，且在直交的透鏡下呈光學異向性，即具有雙折射性質(birefringence)。於是液晶最早的代名詞 ”crystalline liquid” (有組織配向性的液體)，首度出現於世。

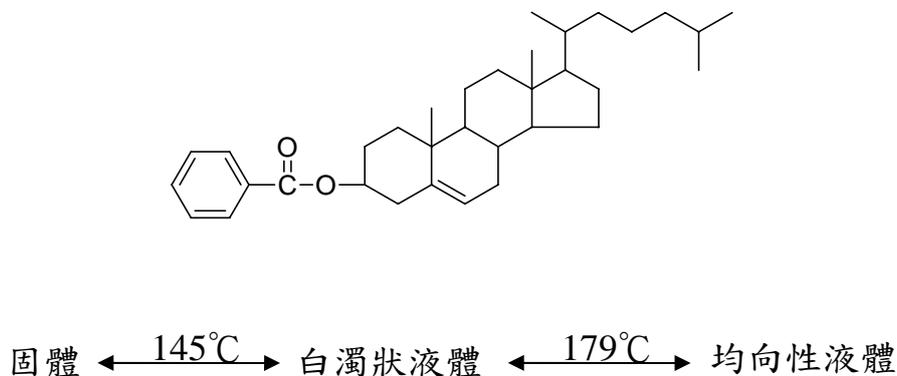


Figure 1-1. Cholesteryl benzoate

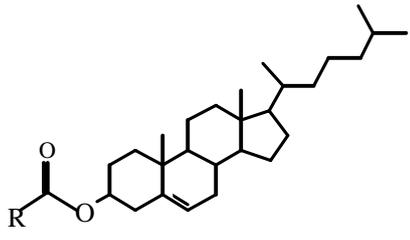
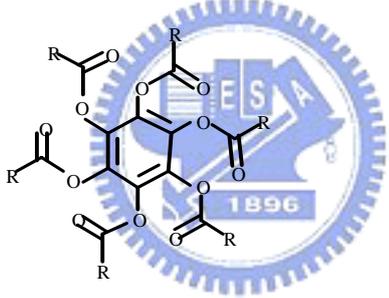
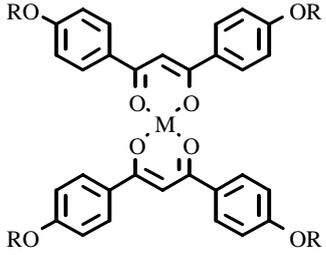
1888		F. Reninztter
1889		O. Lehmann
1910	$R(CH_2)_nCOONa$	D. Vorlander
1964	$Cu_3(u-O_2CC_{17}H_{35})_4$	R. F. Grant
1977		S. Chandrasekhar
1981		A.-M. Giroud-Godquin

Figure 1-2. 液晶發現之歷史

1.2 液晶形成的條件

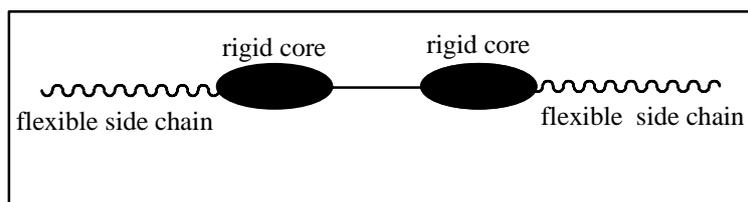


Figure 1-3. 液晶分子之基本架構

液晶的形成條件，從許多的例子與經驗歸納而言，一般形成液晶分子一般需具備下列之特性 [3]:

1. 基本的結構中，存在堅硬的核心部份(rigid core) 和具有一柔軟之長鏈結構(flexible side chain)；此部份通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心連接。
2. 柔軟基的部份與堅硬之核心通常存在某一適當之長寬比(aspect ratio)，較為有利於形成液晶相，但目前尚無法預估其值。
3. 分子間作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等等。藉此微弱吸引力，使分子間容易以某種規則性排列而導致液晶相之產生。

1.3 液晶的種類

1.3.1 以液晶相形成之方式分類

一般以液晶形成原因不同，將液晶區分為二：熱向性液晶(thermotropic liquid crystal)及液向性液晶(lyotropic liquid crystal)。液向型液晶係指一物質當其在一適當溶劑中，藉著濃度的逐漸增加，而由等方向性溶液，變成非等方向性之液晶。此類液晶分子之結構常具備一端疏水基(hydrophobic group)及另一端親水基(hydrophilic group)，而存在一臨界濃度，當濃度很低時，桿狀分子雜亂分布於溶液中而形成等向性溶液，當溶液大於一臨界濃度時，桿狀分子已無

足夠空間形成雜亂的分佈，部分桿狀分子聚集排列在一起以減少空間阻礙，因此形成液晶相。常見之聚集方式有兩種(如 Fig 1-4. 所示)。至於熱向性液晶則是藉由溫度不同所導致，液晶分子隨著溫度的上升，吸收能量造成液晶分子結構中之柔軟側鏈基能擺動而有流動的性質，而從固態進入液晶態，因而具有液晶的性質。我們所研究之液晶分子即屬於此類液晶(如 Fig 1-5. 所示)。

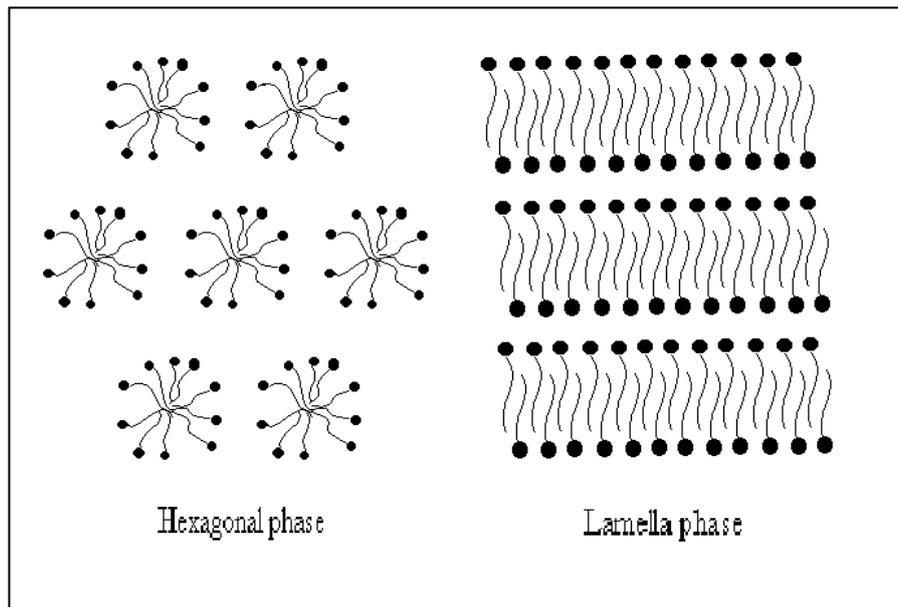


Figure 1-4. 液向型液晶之聚集方式

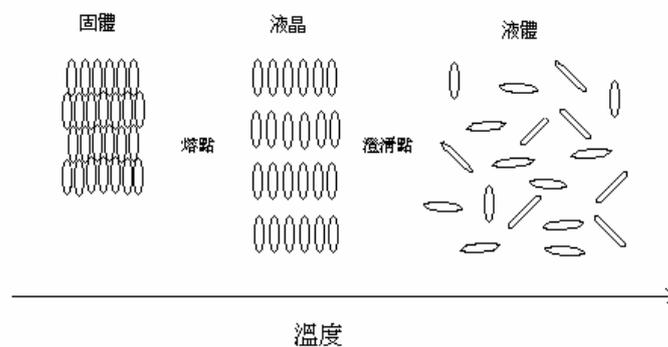


Figure 1-5. 熱向型液晶形成方式

1.3.2 以液晶分子形狀分類

依照液晶原(mesogen)排列之不同，可將液晶區分為：桿狀(rod like)液晶、盤狀(disc like)液晶及筒狀(tubular like)液晶三種。

(a) 桿狀(rod like)液晶

依桿狀液晶分子排列形式之不同可分(1)向列相液晶(nematic)，(2)層列相液晶(smectic)及(3)膽固醇相液晶(cholesteric)。這些名稱皆由 Friedel 在偏光顯微鏡下觀察後再以希臘文命名。分子於不同相中之排列情況(如 Fig 1-6. 所示)。

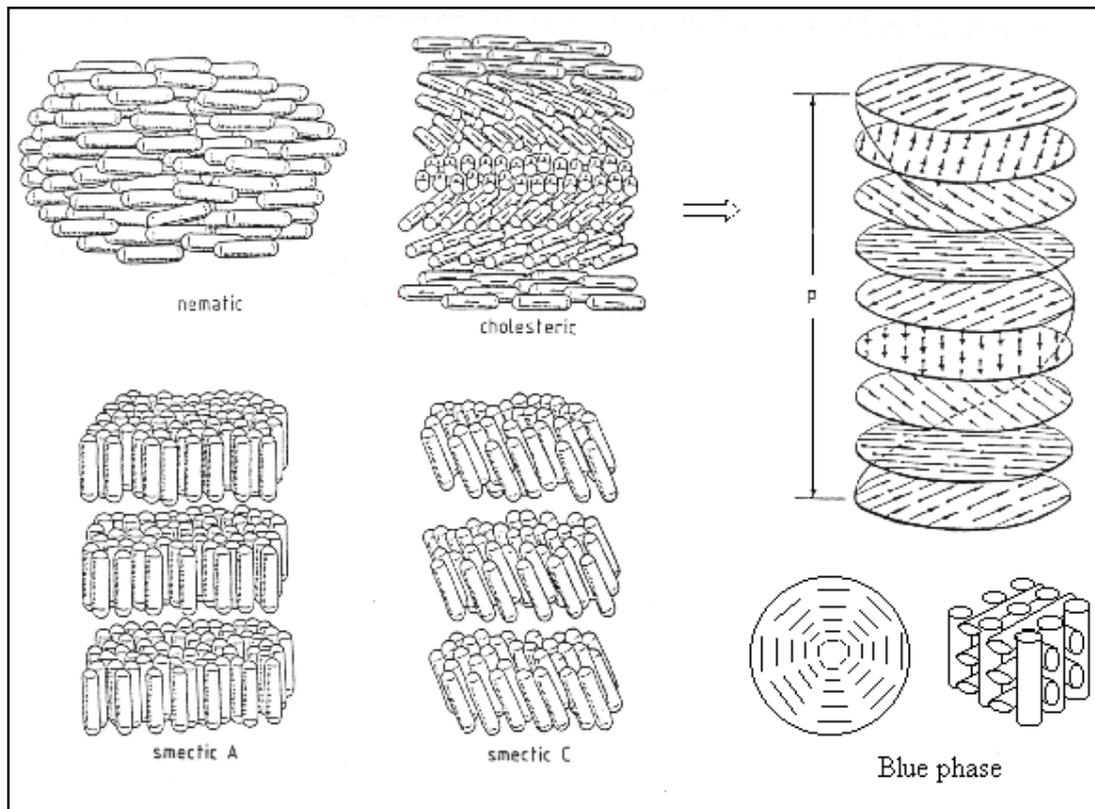


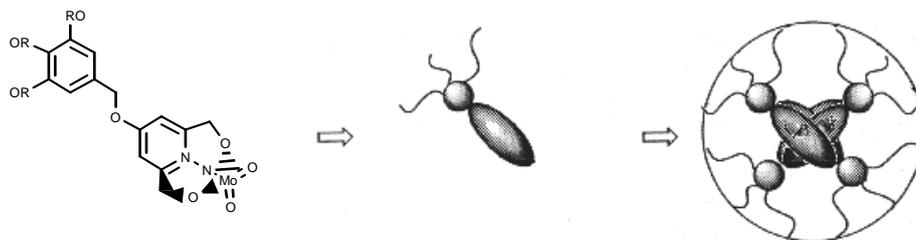
Figure 1-6. 桿狀型分子排列形式

在這三種相中，向列相液晶(nematic)為最接近等方向性液體之中間相，亦即規律度最小，亂度最大的中間相，具有一度空間的規則排列分子，主軸大致平行，分子間並無任何位置上的關係。由於配向

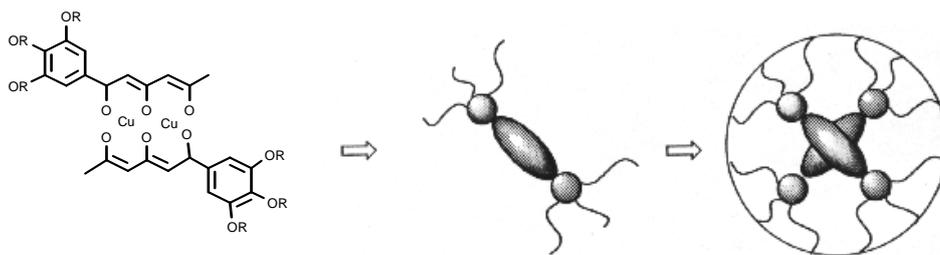
容易，多數的顯示器元件都採用此類型液晶，是目前應用最為廣泛之一種液晶。層列相液晶(smectic)為一具有二度空間之層狀規則排列，分子除長軸大致平行外，更有著側邊的吸引力存在，導致形成分子並列為層。目前依基本結構可細分為 $S_A \sim S_K$ 共 11 種層列相液晶；而字母順序則代表此液晶發現的先後順序。其中以 S_A 及 S_C 最為常見。膽固醇相液晶(cholesteric)此種液晶相是由多層且含有旋光性分子之向列型液晶所形成，各層分子漸次相差一角度而呈螺旋狀排列，分子軸方向轉 360° 時之分子層厚度稱為螺距(pitch)，其螺距會因溫度、壓力、電場與磁場之改變而作變化，具有儲存及溫度測定等應用，已可商品化。

(b) 盤狀(disc like)液晶

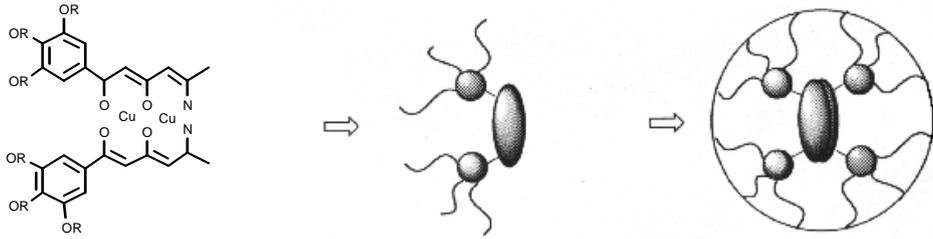
西元 1977 年，第一個被合成即以 X-ray 粉末繞射鑑定出之有機盤狀液晶報導誕生，之後數年才陸續合成出無機盤狀液晶。由分析發現，無機盤狀液晶之基本化學結構可簡單表示成三種形式(如 Fig 1-7. 所示)。



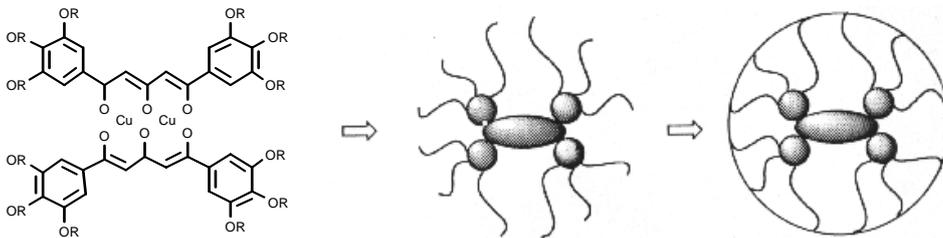
Φ_h phase



anti-phase discotic



anti-phase discotic



discotic phase

Figure 1-7. 盤狀液晶之三種基本化學結構

Columnar Φ_h Phase；分子單體形狀成角錐狀而非圓盤狀，利用不等數目分子與分子間之微弱之吸引力與排斥力旋轉排列成盤狀後，堆疊成筒狀。Anti-phase discotic；分子單體形狀成半盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力與排斥力旋轉 180° 形成圓盤狀後，二分子上下交錯互相堆疊成類似筒狀。Discotic phase；分子單體形狀本身即成圓盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力，上下互相堆疊成筒狀 (Columnar)。其中有機分子之設計多為 discotic 形式，而 anti-phase discotic 及 columnar Φ_h phase 形式，由於分子間吸引力需較強，因此無機盤狀液晶分子較有可能形成。

無機盤狀液晶所形成之筒狀堆疊，由筒和筒之間之排列方式可區分出三種不同之筒狀形式排列方式：(1) D_h ：hexagonal phase (2) D_r ：rectangular phase 及 (3) N_D ：nematic discotic phase。其分子排列 (如 Fig 1-8. 所示)。

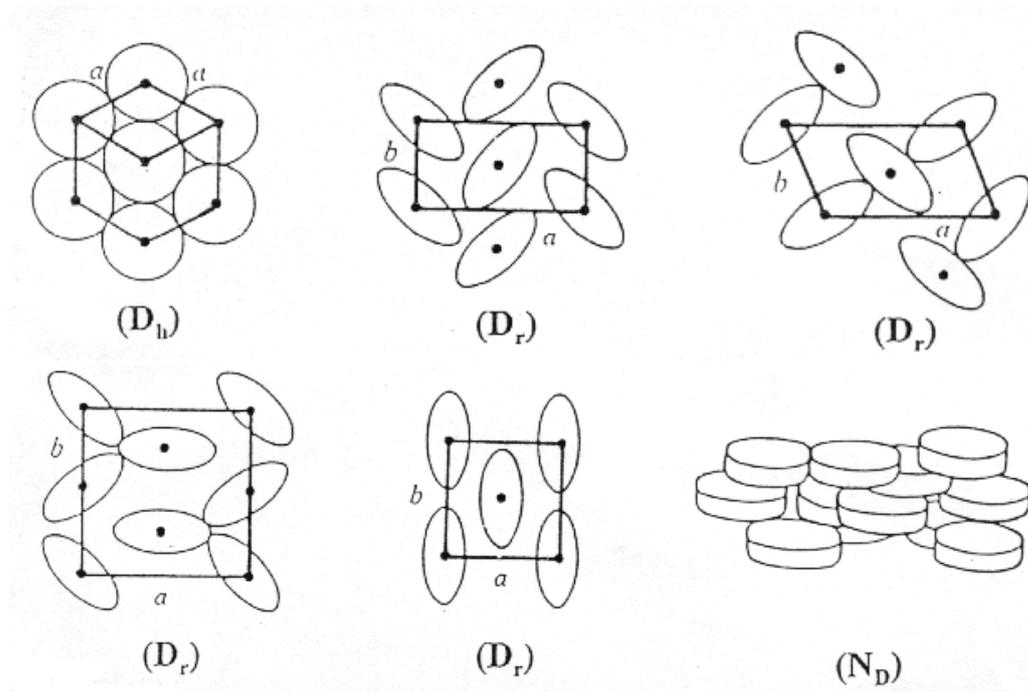


Figure 1-8. 盤狀液晶分子之筒狀排列

D_h : 分子上下堆疊排列成筒狀，筒跟筒之間以六角形排列 (hexagonal)，而又層與層間堆疊距離不同，可細分為 D_{ho} (ordered hexagonal phase) 和 D_{hd} (disordered hexagonal phase) (如 Fig 1-9. 所示)。 D_{ho} 指分子軸垂直方向形成層與層之堆疊間距相等者柱狀結構； D_{hd} 指分子軸垂直方向形成層與層之間堆積間距不相等之柱狀結構者稱之。 D_r 指分子軸以傾斜方向之柱狀結構，而柱狀結構彼此間依四邊形排列。 N_D 是指分子軸無法排列成為柱狀結構，以類似向列型般雜亂排列。

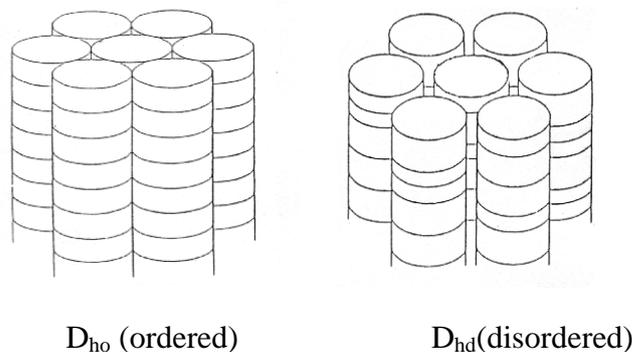


Figure 1-9. 盤狀液晶分子之細部排列形式

1.4 液晶之光電特性

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有之基本現象，液晶具有以下數種特性。

1. 介電異向性(dielectric anisotropy)：液晶分子中一般皆含有極性較大之末端基部份(如:CN,F,Cl)，加上液晶分子的電子結構上，都是 σ 鍵(σ -bond)和 π 鍵(π -bond)互相兼間，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下會受誘導而產生感應偶極矩(induced dipole)。表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。意即液晶分子之介電異向性定義為平行與垂直方向介電常數之差。 $\Delta\epsilon$ 對起始電壓有決定性影響。 $\Delta\epsilon$ 越大，起始電壓就越低。液晶之特點之一就是所需之操作電壓低。 $\Delta\epsilon$ 的正負號也決定該分子排列之方向； $\Delta\epsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\epsilon < 0$ 的，就只能用做垂直配向才能收到光電效應。目前發現之強介電性液晶 (FLC) 材料，分子具有強自發極化率 (spontaneous polarization)，因此分子排列方向能在電場控制下迅速改變，而達到快速顯示明暗效果。此外亦發現，金屬離子與配位基所產生偶極矩要比一般有機分子高出許多，就此觀點，無機液晶在強介電性液晶材料研究領域上，不失為一嶄新研發方向。
2. 電磁場效應：液晶排列之方向除受電場影響外，亦受磁場影響。在電場或磁場除去後，液晶會漸漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間(response time)，而此時間之長短會影響顯示器明暗對比之程度，而此數值亦與液晶本性及液晶之厚度有關，故一般 LCD 中液晶之厚度皆控制在 5-10 μm 左右。
3. 黏滯性：液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關；黏度小，應答速度快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間的吸引力。一般而言，液晶分子長、胖、重黏滯性就大。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標，由於盤狀液晶分子於形狀上的限制，其黏滯性相當大。

4. 曲彈性(cuvature elastic property)：彈性係數對液晶顯像之主要影響有二：(1) 起始電壓 (2) 反應時間。彈性係數大，則起始電壓也大，不過反應時間也加快。液晶之彈性常數取決於分子之結構、形狀及溫度；溫度增加，彈性常數迅速降低。
5. 雙折射(birefringence)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成兩束折射光，此種現象稱為雙折射(birefringence)。極化方向與主平面垂直之光，稱之為正常光，其折射率為 n_o ；極化方向與主平面平行之光，稱之為異常光，其折射率為 n_e 。其定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$\Delta n = 0 \Rightarrow$ liquid ; $\Delta n \neq 0 \Rightarrow$ crystal or liquid crystal (birefringence)

液晶所以會有光學異向性，乃因分子具有極化異向性(anisotropic polarizability)所造成，與介電異向性之原因類似。而液晶之雙折射性質便是使液晶在液晶相時具有鮮明色澤之原因。

6. 流變性質：此乃針對 L.C Polymer 而言之性質。由於在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故 L.C Polymer 較一般高分子材料黏度低，流變性質較高有利於模型之製成。

1.5 目前液晶在LCD 上之應用

液晶在LCD 上之應用原理相信大家早已耳熟能詳，在此我們將介紹LCD大略之製作過程(如Fig 1-10. 所示)。

1. 清洗工程:目的將玻璃基板表面上之雜質以清洗劑清洗乾淨，再用 IPA 溶劑及其蒸氣將水痕去除，達到洗淨之目的。
2. 光阻塗佈工程:目的為將前段洗淨設備送來之乾淨玻璃基板均勻的塗上一層特定厚度之光阻劑。
3. 曝光工程:目的為利用電極圖形正確的照射在塗有光阻的玻璃基板上，造成電極圖形部份與非電極圖形部份之光阻不同的曝光程度。

4. 顯影工程:目的利用光阻曝光後對溶液之溶解度改變之特性，用溶液把非電極部份之光阻溶解，僅留下電極部份之光阻。
5. 蝕刻工程:目的為將未被覆光阻部份之ITO膜去除，留下有光阻圖案之ITO導電膜。
6. 剝膜工程:目的為將蝕刻後基板所留下之電極圖案上之光阻劑去除。
7. 配向膜形成工程:目的為於蝕刻後將含圖形之玻璃上塗佈配向材料，以作為液晶之配向膜。
8. 配向工程:目的為利用滾筒上包覆之絨布在已被覆配向膜之玻璃表面旋轉磨擦，使配向膜表面形成一定方向之凹痕及角度，以便液晶分子按一定的秩序排列。
9. 膠框印刷工程:目的為經由網板將框膠印刷於玻璃基材上，以利上下玻璃之組裝。
10. 間隔劑灑佈工程:目的為利用間隔劑灑佈機於下玻璃上噴灑間隔劑，以提供兩片玻璃壓合後之支撐力量。
11. 組合對位工程:目的將印有框膠與灑有間隔劑之上下基板利用基板上之記號對位後，再以壓力貼合。
12. 熱壓合工程:為了使間隙一定，將貼合後之兩基板一邊加壓，一邊加熱使框膠硬化。
13. 切割工程:目的將組立好之玻璃基材以鑽石刀或鎢鋼割輪依所需要之大小尺寸切出割痕。
14. 裂片工程:目的將切割好之玻璃基材，施以一定外力，列出切割所需要之尺寸。
15. 液晶注入工程:目的將各cells注入所要求之液晶。
16. 封口工程:LCD cell在灌入液晶之後，以UV 膠將液晶注入口封閉，而後使用UV光照射硬化，以避免灌入之液晶受到污染或流出。
17. 偏光板貼片工程:一入射光經偏光板後成偏極化光，此偏極化光通

過LC層時，會隨LC扭轉而透過，當外力電壓ON或OFF使液晶排列改變，藉此造成光線透過或阻擋而產生明暗效果。

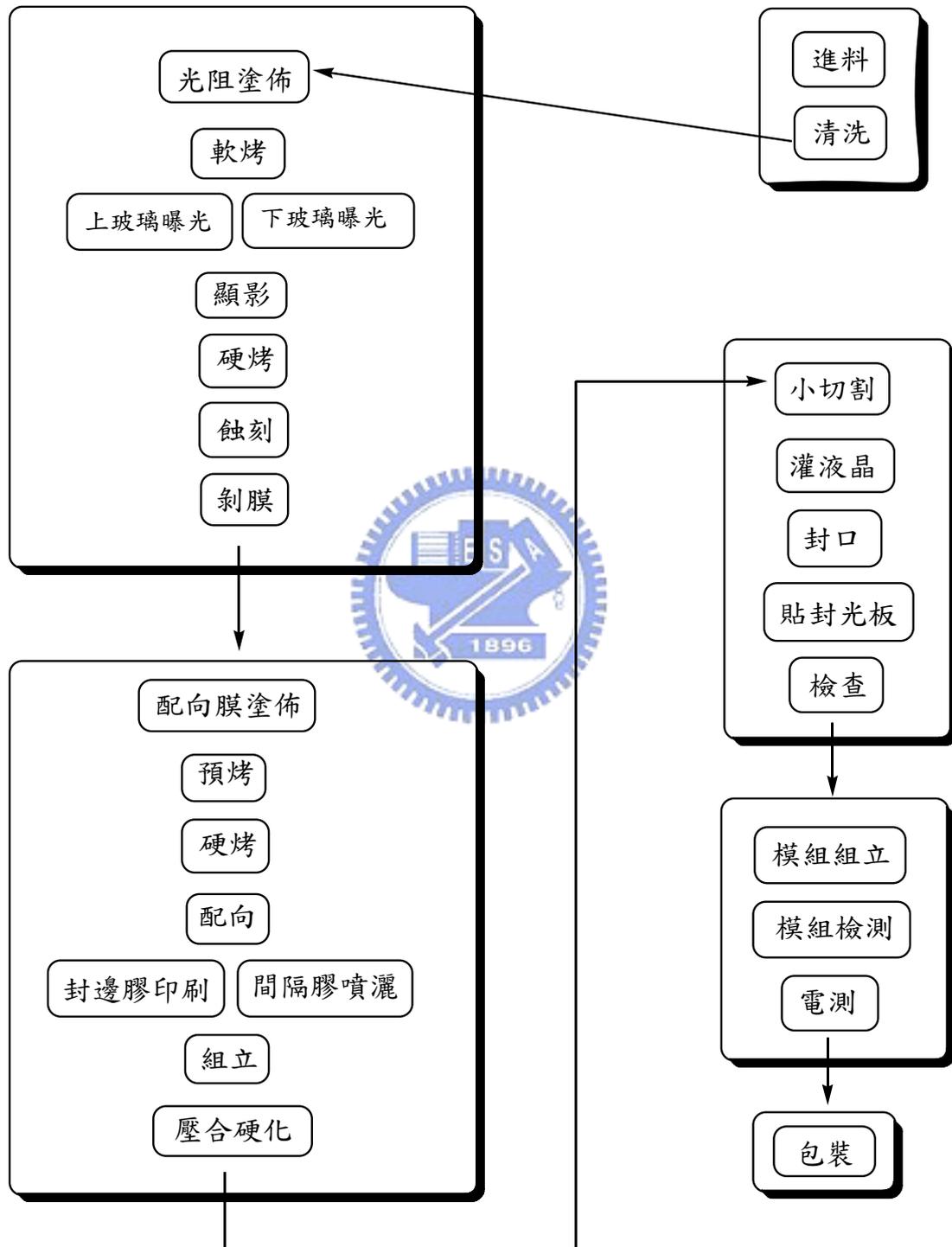


Fig 1-10. STN-LCD 之製成流程圖

1.6 分子自組裝的簡介

自然界中生物體常以簡便的方法規則且有組織性的巧妙排列小分子或高分子 [4-6]，形成許多非共價鍵結方式組合的超分子結構，近年來由於高解析度電子顯微鏡技術的成熟(例:TEM, SEM 等)許多具有特定迷人形狀的超分子結構逐漸被發現，這些結構事實上是為了可以功能化的達到許多特定目的而形成，例如形成特定構形以有效的保護並儲存訊息(DNA, RNA)、依不同特性組成特定功能之器官或組織(膠原蛋白, 肌肉纖維等等)或是組成各種具有選擇性穿透的組織薄膜(器官薄膜、細胞膜)等等。這些分子級的行為不論在動物或植物界早在生命起源時便已巧妙的被生物體所運用進而達到複雜分工的目的，隨著生命科學與生物化學近十多年來的高度發展，這些具有類似建築積木的分子(building blocks)被廣泛地發現於生命體中。

對化學家而言，在發現了一連串現象與結果後，最想做的還是藉由化學合成的方法合成這些特殊分子，模仿還原這些生物體內分子聚集之模式，一步一步的去論證各種特異化構形產生的方式與過程，再由許多研究結果匯集成基礎的論點，最後建立一種由下而上穩固的基礎理論，以貫穿解釋所有現象，而這也就是近年來“**分子自組裝**”(molecular self-assembly)被廣泛研究的原因。有了這些理論基礎與對自組裝過程的了解，人們便可以藉由人為的方法運用分子自組裝，達到生醫上組織修復、藥物傳遞或甚至工業上應用的目的。

要了解分子自組裝的機制，我們可以試著將自組裝後的超分子結構由小到大細部的探討。在自組裝行為發生之初分子間經由兩性作用力(amphiphilic effects)、分子極性、氫鍵引力、庫倫靜電力、凡得瓦爾力、離子鍵或旋光性質(chirality)等等吸引聚集，形成一級結構，所謂一級結構一般定義為分子層級的彼此辨識提升非等方向

性的聚集。在此時親疏水效應會在環境中扮演讓散亂分子間彼此產生聚集的重要角色，直到分子彼此逐漸靠近，接著氫鍵引力在欲產生聚集的分子間生成，穩固聚集後的結構。二級結構定義為聚集後的形態(morphology)，包括了:球殼狀(vesicles)、纖維狀(fibers)、緞帶狀(ribbons)或片狀(sheets)型態等，直接由分子結構所影響。

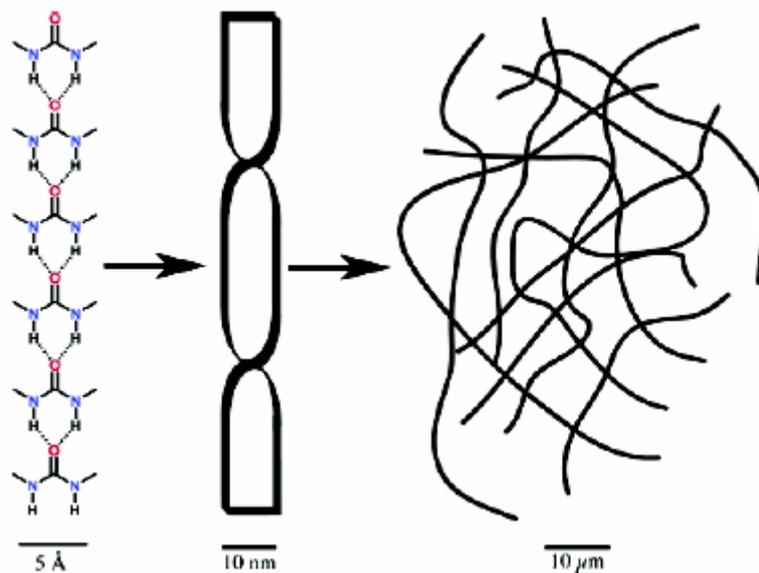


Figure 1-11. 自組裝之第一、第二與第三級形貌圖。

兩性化合物在水溶液中的聚集已是廣為研究的領域 [7-8]，其過程是先形成微胞(micelles)，微胞是一種不固定型態的物質經由超過關鍵微胞濃度(CMC)所形成，微胞可以轉變成盤狀(disk like)的微胞再進一步轉變成筒狀(rods)微胞，最後形成緞帶狀等的形態。

最後形成三級結構，其包括了許多獨立聚集的形態(morphology)，從二級結構到三級結構的過程決定於在這些二級結構間彼此的作用力。

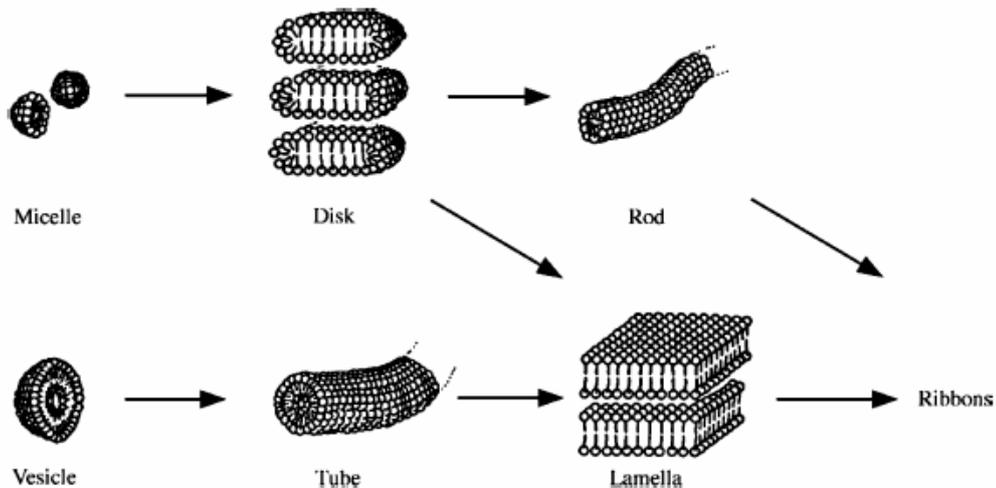


Figure 1-12. 水溶液中兩性分子之可能聚集方式

基於許多實驗結果的基礎，Kunitake 等人報導了可以生成雙層結構(bilayer)化合物與自組裝結果後形態之間的相對關係 [9-11]，這些合成化合物的自組裝行為是依據分子上形成自組裝所必要的官能基與其位置及位向來決定 [12-13]。在這些可以形成分子自組裝的要素中，旋光性效應(chiral effects)已經被論證為產生螺旋形態的重要驅動力 [14-20]，至目前為止已有許多不同的螺旋形態被觀察到 [21-28]。Nelson 等人提出螺旋形態寡聚物的設計與特性，而這些規則的組態可以經由“nonspecific force”來穩定 [26]，接下來 Moore 等人成功的提出“foldamer”的理論 [27](任何的寡聚物可以在溶液中藉由未經修飾過的單體中以非共價鍵的作用力摺疊成組態上具有規則度的狀態)，而最近具有旋光性的 block copolymer 研究結果發現在緩衝溶液下或 bulk state 也可經由自組裝得到螺旋狀之奈米結構 [29-30]，在 block copolymer 中是否會形成螺旋結構最主要的關鍵是含有旋光性團基。相似於上述的 coil-coil 高分子，對 rod-coil 分子或是寡聚物分子而言，因為它們有著長且連續的棒狀部分，也可以產生分子自組裝形成具有周期性的紋路。

兩性分子因為在化學結構上的可變化性因此提供了許多在調控最後自組裝超分子結構形成的條件，這些許多類似於脂質雙層物(i.e,

amphiphiles)的分子自組裝已經大量的被研究，對應於這些分子在液晶行為(流體)上許多動力學上的表現乃至於對分子自組裝形態上的影響也有部分文獻研究與發表 [30-33]。

1.7 觀察與測量

1.7.1 光譜分析

在分析分子自組裝的過程與結構中，有許多常用的儀器被借重來得到分子組織的資訊，例如：核磁共振光譜(NMR)、螢光光譜、紫外-可見光光譜(UV-vis)、橢圓偏光光譜儀(CD)與紅外光光譜儀(IR)等等。UV-vis 光譜在分子自組裝過程中可以偵測在自組裝環境中分子疏水性部分的訊號變化，例如在聚集過程中由於苯環區堆疊而產生明顯的 π - π interaction，此外通常具有旋光團基之兩性化合物在 CD spectra 中會有明顯被放大增強的效果，因此合併 UV-vis 與 CD spectra 對研究旋光性兩性化合物的自組裝行為是很有幫助的。紅外光光譜(IR)則是一項在自組裝過程前後確認分子中氫鍵的存在與變化很有幫助的利器，例如特定關能基-N-H 或-O-H 在不同環境下其 stretching peak 的變化也可以提供分子在堆疊狀態或在溶液中分散狀態下的證明。

1.7.2 顯微鏡影像

顯微鏡技術可提供我們檢視微米或奈米構造的內部，掃描式探針顯微鏡如：原子力顯微鏡(AFM)、掃描穿隧顯微術(STM)等，擁有高解析度並且有能力可以在未經除水乾燥的樣品下做探測，然而為了得到較佳的影像一般而言樣品仍會先做乾燥，或加入人工試劑。掃描探針顯微術(SPM)則是另一很有用的工具，它可以提供達到分子等級的掃描，可以觀察兩性化合物在排列堆疊時頭部區域與

尾端長碳鏈部分的堆疊影像。電子顯微鏡部分包括了掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)，其中 TEM 可以達到最高 0.2nm 的高解析度，因此在研究分子自組裝後聚集的形態是一項常用且有利的工具，不過在 SEM 與 TEM 顯微鏡下做影像分析需要相當高的真空度條件，因此樣品必須先乾燥過，難免會破壞原本分子自組裝的真實形態，此外 TEM 顯微鏡觀察前樣品大多須先做前處理，例如進行超薄切片、染色或模型複製等。

1.7.3 散射分析

小角度 X-ray 散射(SAXS)常用來對排列規則的樣品做分析，其解析度大約與 TEM 相同，藉由設定預測的超分子結構，例如 rod-like、micelles，搭配適合的參數輸入經由分析後的結果可以推測對應預想的模型結果。大角度 X-ray 粉末繞射(XRD)在對分子結構上分析上是很有用的工具，其中一項能獲得之最有用的資訊便是 d-spacing，相對應於結晶結構中最長的重複單位(repeating unit)長度。藉由比較 d-spacing 與分子空間上的大小，此一因素可以用來判斷分子排列堆疊時是彎曲的或是舒展開來的，或是對尾端碳鏈的堆疊是否為互相內插的情形做判斷，由 d-spacing 的訊號序列則可以用來區分是否為層狀排列(lamellar, 1:1/2:1/3)或是六角柱狀排列(hexagonal, 1: 1/ $\sqrt{2}$:1/ $\sqrt{3}$)。

1.7.4 模擬

因為最真實的原子影像很難由儀器直接得到，所以藉由電腦分子模擬的方法還原在自組裝形態中分子在空間中的相對關係，此對於研究自組裝行為是非常有用的，藉由上述儀器分析結果資料的收集設定成既有參數，最低化分子空間上的能量與分子動力學的計算，我們可以得到分子在空間上的一級或二級自組裝的模型。

1.8 典型的兩性化合物

傳統的兩性化合物包含一個親水端的頭(hydrophilic head)，通常還具有旋光性，與一支或兩支的疏水端尾(hydrophobic tail)。親水端頭可以有很多的选择，例如：有機酸、胺基酸、醣類、硫酸鹽或四級胺鹽等，相同的在尾端疏水端部分也有許許多多，例如碳鏈數目、長度或柔軟度(有無不飽和碳鏈)的變化。在早期的一些文獻，Kunitake 等人嘗試定義聚集成自組裝的結構與其兩性化合物結構的相對關係，他們將兩性化合物分成四部份，而可以在合成上自由的單獨控制其中的變化，包含了柔軟彈性的尾、剛性區域、親水端頭與柔軟連接基部分。藉由瀏覽許多的文獻資料，他們對 60 多種的兩性化合物歸類，定出許多自組裝後的形態，藉由改變尾端長度或柔軟的連接基，最後的自組裝結構有可能被改變，他們也定出柔軟彈性尾端、剛性部分與親水端頭是可以穩定自組裝結構的重要部份，另外表面的彎曲度發現可以經由彎曲剛性部分來增強，(如 Fig 1-13. 所示)。

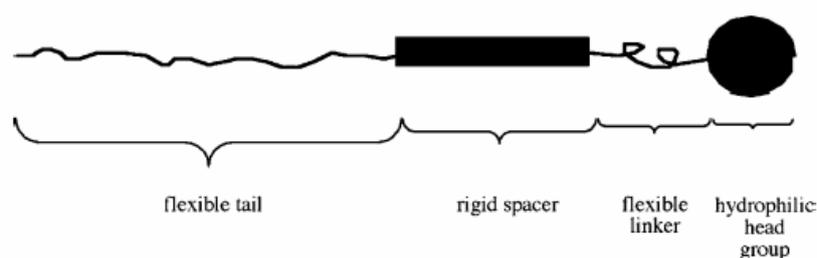
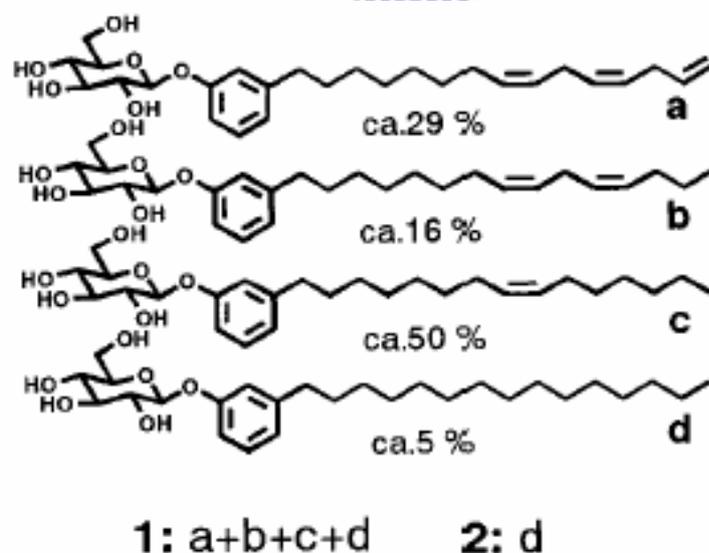


Figure 1-13. Kunitake 將兩性分子區分為四個部份。

1.9 醣類兩性化合物之分子自組裝

本論文研究主要著重在醣類小分子之分子自組裝，醣類分子本身的醣基即為一富有旋光性性質的親水性端，且相容於生物體，因此一些醣類兩性物質在分子自組裝後所形成的特殊形態結構一直吸引著許多的研究探討，欲了解各種醣類兩性化合物在分子自組裝過程中的行為表現。在這之中又以 Shimizu 等人的研究團對在這個領域有最豐富的研究成果 [34]。在 2001 年的 *Advanced Materials* [35] 他們發表了一系列尾端 14 個碳長度 β -D-glucopyranoside 兩性化合物，藉由改變尾端碳鏈中不飽和雙鍵的數目與變換不同自組裝溶液的比例以探討對最後生成之形態結構的影響。結果證實經由改變此一醣類分子尾端不飽和碳的數目或調配混合這些不同醣類分子的比例可以改變最後自組裝所形成的螺旋形態之螺旋度，同時他們也發現下列混合物 1 自組裝後的高度螺旋狀結構在增長自組裝時間後由 TEM 下發現會慢慢轉變成管狀結構，(如 Fig 1-14.~1-15. 所示)。



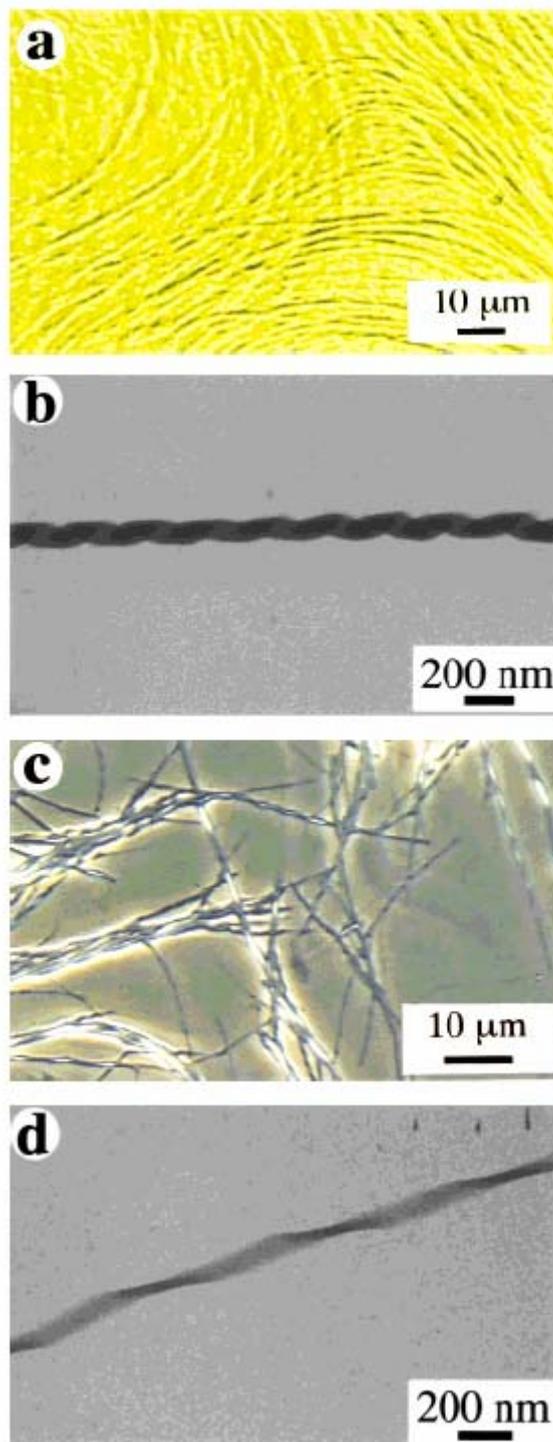


Figure 1-14. a) 化合物 1 在偏光顯微鏡下所呈現的自組裝纖維形貌。b) 化合物 1 的FE-TEM照片。c) 化合物 2 自組裝的相對比光顯微鏡照片。d) 化合物 2 的FE-TEM照片。

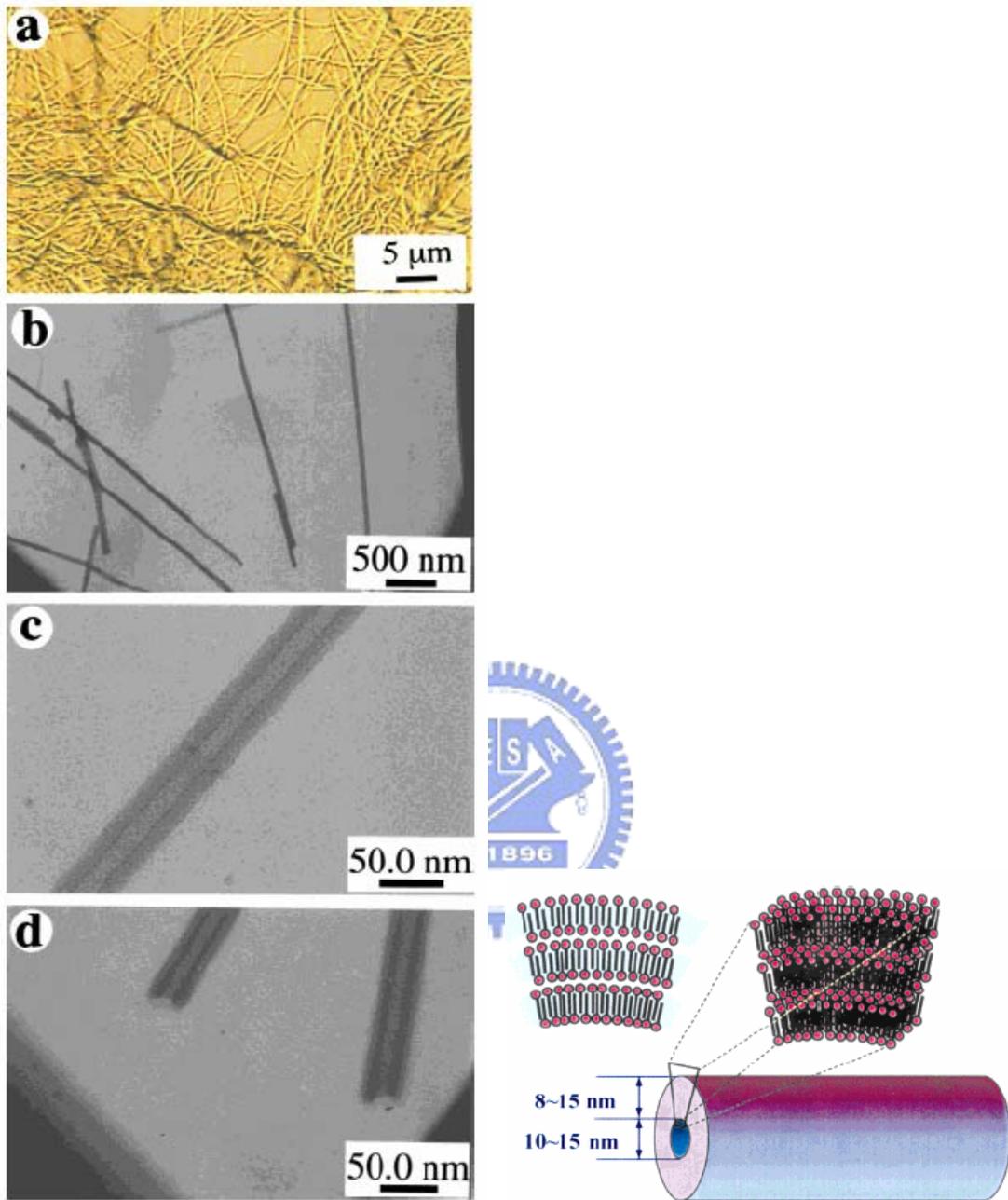


Figure 1-15. a) 偏光顯微鏡下化合物 **1** 所呈現的奈米管柱。b-d) 奈米管柱之FE-SEM照片。

另外其發表於2002年Langmuir之論文 [36]，他們以醣類化合物 p-dodecanoyl -aminophenyl glucopyranoside 在有 p-aminophenyl glucopyranoside 的存在下發現可以自組裝產生溶膠凝膠態而形成直徑 3-25nm 的雙股螺旋的纖維，長度約數微米長，此外因為結構中混有 p-aminophenyl glucopyranoside，其尾端的 amino group 是一個可以與 tetraethoxysilane (TEOS) 反應的官能基，經由加入 TEOS 於此一自組裝後的雙股螺旋形態上，最後可以將有機分子自組裝後的雙股螺旋結構複製到矽基材上，(如 Fig 1-16.~Fig 1-17. 所示)。

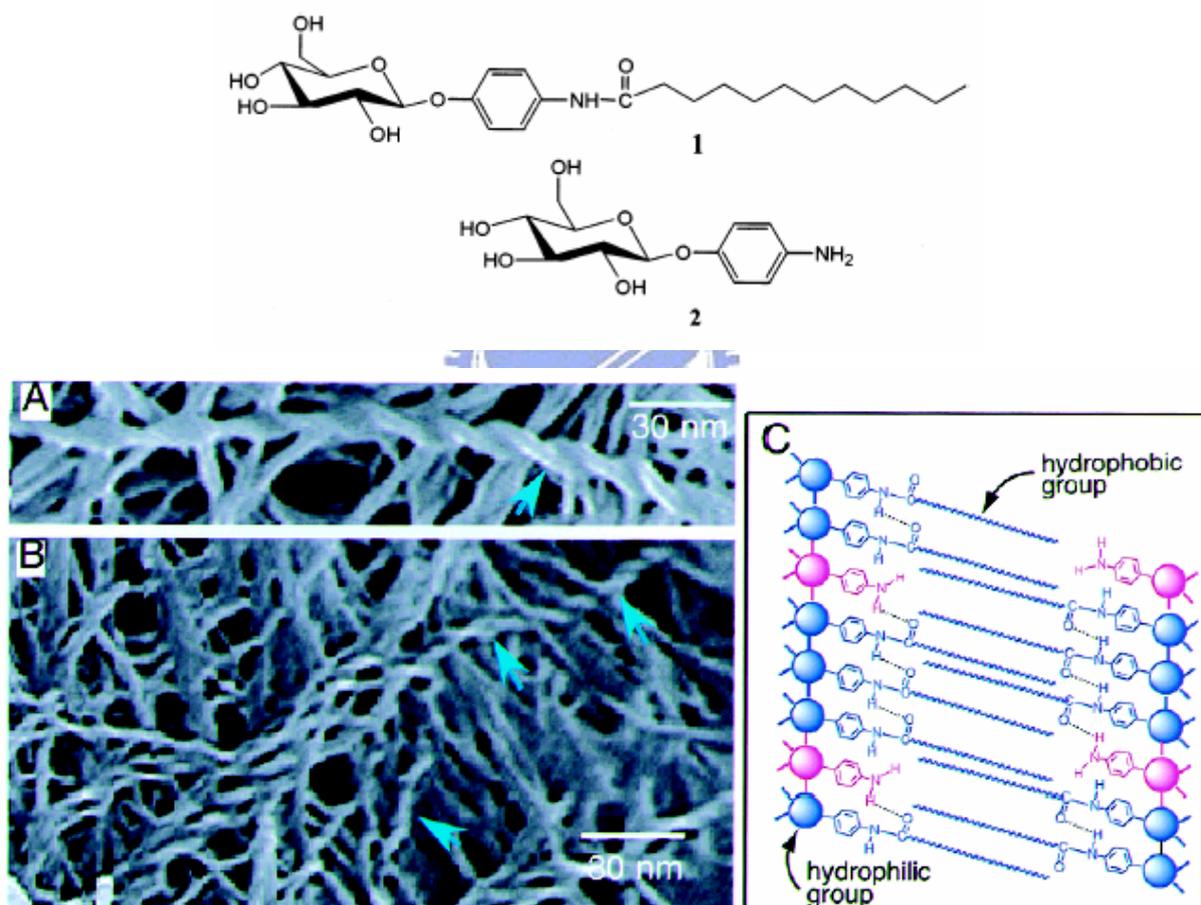


Figure 1-16. (A and B) FE-SEM images of the xerogel prepared from the mixed gel of **1** and **2** (**1/2**) 1:1 w/w) in water-methanol (10:1 v/v). (C) A possible self-assembling model in the bilayered chiral fiber from the mixed gel of **1** and **2**: the powder XRD experiment indicated that hydrogel **1** + **2** maintained an interdigitated bilayer structure with the alkyl chain tilted. Arrows indicate the double-helical structures (parts A and B).

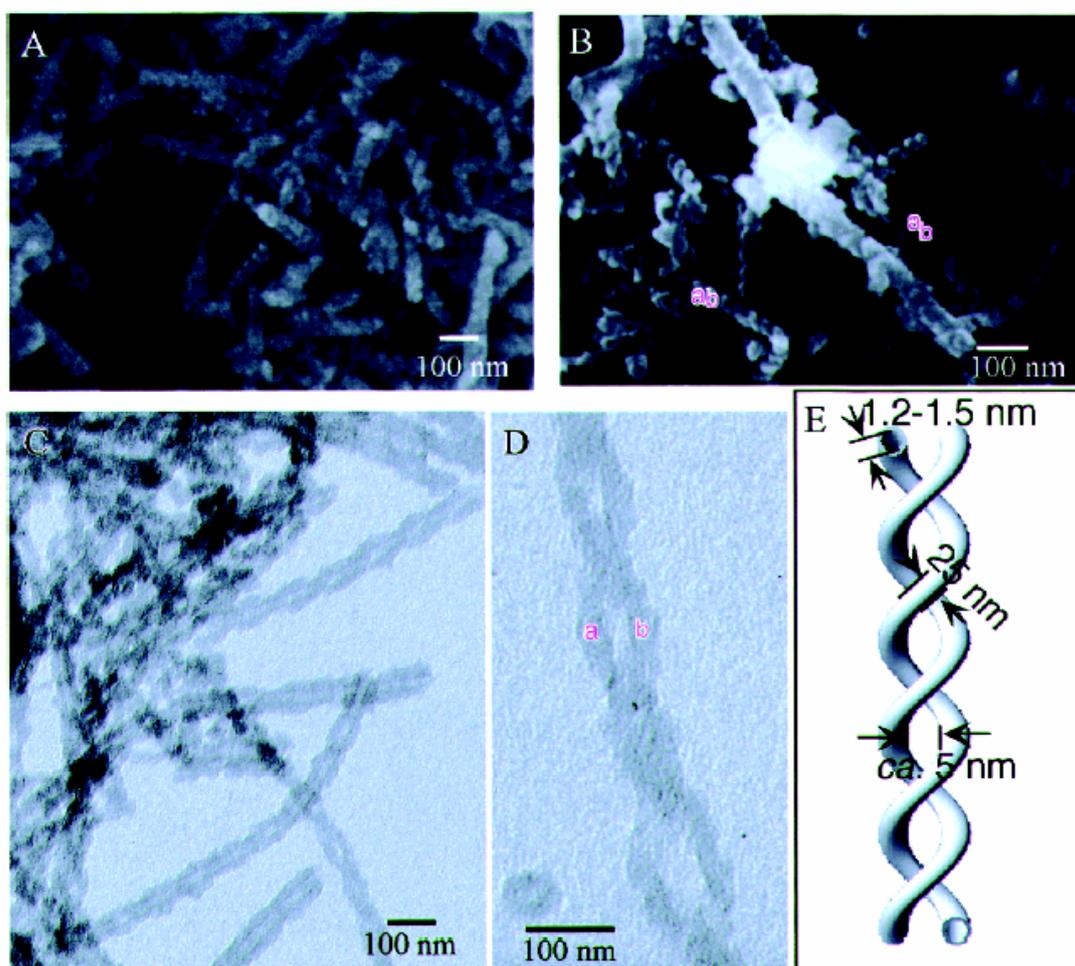


Figure 1-17. (A and B) FE-SEM and (C and D) TEM images of the double-helical silica nanotube obtained from the mixed gel of **1** and **2** (1:1 w/w) after calcination, and (E) schematic representation of the double-helical structure of the silica nanotubes through SEM and TEM observations. a and b indicate two silica nanotubes from which the double helixes are constructed (parts B and D).

1.10 研究動機

在現今的平面顯示器發展上，液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD) 是最被廣泛應用的顯示技術之一，利用向列型之棒狀液晶受電場控制改變其排列狀態，進而控制入射光的明暗變化。然而靠近配向層之液晶分子，因不能受電場控制改變其排列，導致光通過這些液晶分子時，產生嚴重的漏光問題，造成視角過窄的缺點。近年來已有許多新的改良技術被提出，但在實用性上仍是以添加光學補償膜為主。光學補償膜由於製作容易且不影響傳統 LCD 製程，一直被廣泛地使用在改善 LCD 的視角問題 [37-38]。其中又以碟狀液晶最為常用，其固有的負雙折射率特性與液晶性質，使其很容易地利用不同的配向技術來製備具有不同光學性質之補償膜。1997 年日本富士公司首先利用可光聚合之碟狀液晶分子製作出具混成結構之光學補償膜 [39]，並大量地應用在各種液晶顯示器上，此後相關的技術大多侷限於該系列之材料。其結構為 Triphenylene 之衍生物，依據不同的側取代基可產生柱狀及向列型碟狀液晶相，不論在導電或光學性質上均具有良好之特性 [40]。

自 1970 年 Freiser 首先提出雙軸性向列型液晶相可能存在時，陸續有許多方法來證明這樣的理論。具雙軸性之液晶材料，預測對於施加電場後的反應會比傳統的單軸性液晶材料快。具雙軸性向列相之液晶相分子持續被研究著，1980 年，Yu 與 Saupe [41] 發現具雙軸性向列相的濃致性 (lyotropic) 液晶，在 1986 年 Hessel 與 Finkleman [42] 則報導了具雙軸性向列相的高分子液晶。如 Fig 1-18 (a) ~ Fig 1-18 (b) 所示 [43]，具盤形液晶相之分子與桿形液晶相之分子大部分為單軸性。根據理論計算，雙軸性液晶分子的雙軸參數 η (biaxiality parameter)，是介於盤型($\eta=1$)與桿形($\eta=0$) [44] 之間，因此推測感型與盤型之混合物可能具有雙軸性液晶相。於是，有許多的研究致力在發展將桿形與盤型液晶進行混合、進一步經由實驗

證實，將桿形與盤型兩具有光學單軸性的液晶分子混合，確實可以發現雙軸性向列型液晶相，(如 Fig 1-18 (c) 所示) [45-46]。利用混合方式有二，其一為利用溶劑或介面活性劑將其混合；另一種將一個盤型液晶分子及一個桿形液晶分子利用共價鍵將其連結。將兩個不同性質及形狀的分子進行混合時，需考慮到其混合的比例、互溶性的問題以避免相分離現象；而利用共價鍵連結之方式，有可能會彼此互相影響液晶性質而導致雙軸性向列相不存在。另外，Samulski 發現，具有彎曲且鋼硬核心之迴力棒狀 (boomerang-shaped) 化合物易可行成雙軸性向列相其中一個軸為沿著分子長軸，另一軸則在分子的扁平面上，(如 Fig 1-18 (e) 所示)。另外，也有科學家將單一分子的形狀設計成介於桿形與盤型之間的板狀，(如 Fig 1-18 (d) 所示)，以其研究其形成雙軸向列相之可行性。Fig 1-19. 之四炔苯化合物為一個具向列相之板狀化合物，但其形成液晶相不穩定，只有降溫時觀測到。然而板狀液晶算是一種新型的液晶材料，所以本論文研究期望能以板狀液晶進行聚合反應製備高分子薄膜以做為光學補償膜，並期許能取代現有之碟狀液晶材料系統，發展出一新興的液晶材料。

而醣類兩性化合物因為具有豐富的旋光基團且為生物可相容性所以一直為小分子之分子自組裝研究的題材。在其最基礎的分子自組裝過程機制的探討，尚缺更多有系統的實驗論證，故我們希望藉由在液晶分子上引入醣類小分子所形成的兩性化合物能夠在分子自組裝上有著不同的表現，並藉由所得到的結果做分子自組裝行為的探討。

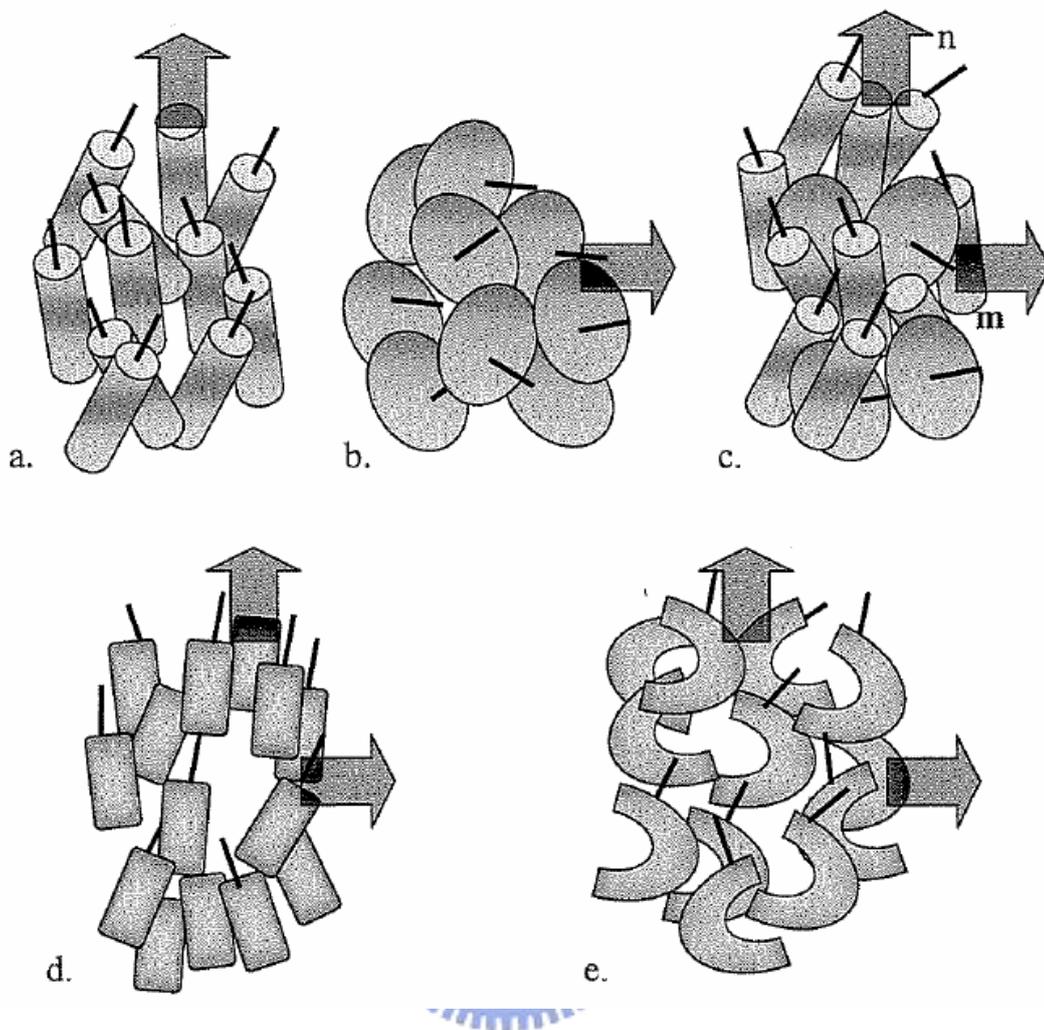


Fig 1-18. 具單軸、雙軸性向列相液晶分子的分子排列圖(a) 具單軸性向列相的桿形液晶分子；(b) 具單軸性向列相的盤形液晶分子；(c) 具雙軸性向列相的盤形及桿形液晶分子的混合；(d)具雙軸性向列相的板形液晶分子；(e) 彎曲行雙軸性向列形液晶分子。

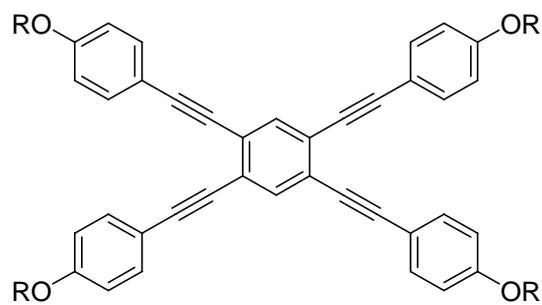


Figure 1-19. 1,2,4,5-四炔苯基苯板狀液晶分子結構