

文章编号: 0258-7025(2003)01-0079-04

# 液晶 E7 的动力学模式的激光散射研究

屠美, 黄耀熊\*

(暨南大学生物医学工程研究所, 广东 广州 510632)

**摘要** 向列液晶的动力学行为展示为两个动力学模式,即展曲和扭曲变形模式。用激光散射法测定了向列液晶 E7 的动力学变形模式,结果表明,在适宜的散射角范围内及不同的温度下可同时观察测定到展曲和扭曲变形模式,且通过频率和波矢的关系曲线可求出各粘弹性系数。

**关键词** 液晶物理学;动力学变形模式;动态激光散射;液晶

**中图分类号** O 753<sup>+</sup>.2;O 436.2 **文献标识码** A

## Laser Light Scattering Study on the Dynamic Behavior of Nematic E7 Liquid Crystal

TU Mei, HUANG Yao-xiong

(Institute of Biomedical Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

**Abstract** The dynamic behavior of nematic E7 liquid crystal is investigated by the technique of dynamic laser light scattering. The results show that the two relaxation modes, splay and twist modes, can be observed at the same time in feasible range of scattering angles in different temperatures. The viscoelastic parameters can also be given from the measurement.

**Key words** liquid crystal physics; dynamic distortion mode; dynamic light scattering; liquid crystal

## 1 引言

液晶变形的动力学行为及参数无论在基础研究中,还是在研制显示装置器件时都是非常重要的参量。以往研究表明,用激光散射技术测试液晶的各种物理特性方法方便可靠、灵敏准确<sup>[1]</sup>。光散射在各向同性液体中是由光学介电常数的波动  $\Delta\epsilon$  所引起的,这一波动是由于密度的起伏所致,其起伏大多数情况下也是由于热扰动造成的。但在向列相液晶的有序相中,光散射强度大约是普通各向同性液体的 6 倍<sup>[2]</sup>。其原因正如 Gennes 和 Post 所指出的那样<sup>[3]</sup>,是由于带缺陷的向列相中的指向矢所产生的自发扰动对  $\Delta\epsilon$  作出了附加的贡献。向列型结构的这种动力学变形可用三种弹性变形即扭曲、展曲和弯曲来表征。所以,可通过揭示光散射与动力学

变形的关系,来测定有关参数。激光散射作为一种非侵入性的无扰技术<sup>[4]</sup>,它在通过测定热弛豫频率而实时原位确定这三种粘弹性变形模式的弛豫速率更现优势。本文在介绍有关激光散射测量液晶变形动力学行为及参数的技术原理的基础上,报告我们以此技术对向列液晶 E7 的动力学变形模式的有关测定研究。

## 2 技术原理

尽管在向列液晶中各个分子有不同取向,它们的方向都趋于与指向矢  $\mathbf{n}$  平行,反过来,在某一给定的液晶微区内,指向矢也会不同于均衡取向  $\mathbf{n}_0$ ,而产生一小波动  $\Delta\mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_0$ 。为简化,考虑一均衡取向  $\mathbf{n}_0$  平行于  $z$  轴的向列液晶,在任一点  $\mathbf{r}$  的起伏可

收稿日期:2001-10-29;收到修改稿日期:2002-01-07

作者简介:屠美(1965 ),女,上海市人,广州暨南大学生物医学工程研究所副研究员,现为广州中山大学在职博士。主要从事液晶材料的研制、开发与性能测试。E-mail:tumei@jnu.edu.cn

\* 通信联系人。

由  $n_x(r)$  和  $n_y(r)$  来描述,且其总的曲率弹性能是

$$F_t = \frac{1}{2} \int \left\{ K_{11} \left( \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_{22} \left( \frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_{33} \left[ \left( \frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} dV \quad (1)$$

其中,  $V$  为样品的体积,括号中的三项分别代表展曲、扭曲和弯曲自由能密度且  $K_{11}, K_{22}, K_{33}$  是“净”Frank 弹性常数<sup>[5]</sup>。

根据空间 Fourier 分量,可以写出  $n_x(r)$  和  $n_y(r)$

$$n_x(r) = \sum_q n_x(q) \exp(iq \cdot r) \quad (2)$$

由于波矢  $q$  的 Fourier 分量是

$$n_x(q) = V^{-1} \int n_x(r) \exp(-iq \cdot r) dV \quad (3)$$

所以有

$$\left( \frac{\partial n_x}{\partial x} \right)^2 = \sum_q |n_x(q)|^2 q_x^2 \quad (4)$$

把由(4)式所得的各分量值代入方程(1)中,通过适当定义初始指向矢  $n_0$  的轴相对于散射波矢  $q$  的取向,可使描述液晶光散射的理论式子大为简化。其步骤是使新的  $x'$  轴(在  $q$ - $z$  平面垂直于  $z$  轴)和单位矢量  $e_1$  一致,且  $y'$  轴和  $e_2$  一致。在新的系统中,  $q_y = 0$ ,  $n(q)$  沿  $e_{1,2}$  方向的分量是  $n_{1,2}(q)$ 。在这样的模式内,方程(1)可用下式表达

$$F_t = \frac{1}{2} V \sum_q \left[ |n_1(q)|^2 (K_{11} q_{\perp}^2 + K_{33} q_{\parallel}^2) + |n_2(q)|^2 (K_{22} q_{\perp}^2 + K_{33} q_{\parallel}^2) \right] \quad (5)$$

这里  $q_{\parallel}$  和  $q_{\perp}$  分别是平行和垂直于指向矢  $n$  的波矢分量,对  $|n_1(q)|^2$  的热平均计算用等分理论进行。对适用于热平均理论的传统体系,每自由度的平均动能等于  $(1/2)K_B T$  ( $K_B T$  是 Boltzmann 能量),由此可得出下列方程

$$\langle |n_{\beta}(q)|^2 \rangle = \frac{K_B T}{V} (K_{\beta} q_{\perp}^2 + K_{33} q_{\parallel}^2)^{-1} \quad (6)$$

式(6)为向列液晶微扰理论的基本方程,光散射理论的要点便是导出介电常数  $\epsilon$  的起伏与  $n$  的波动间的关系,并由此导出散射光的散射幅度和自相关函数。

根据光散射理论,液晶动态光散射的自相关函数展示为两个弛豫模式

$$S_T(q, t) = A_1(q) e^{-\Gamma_1(q)t} + A_2(q) e^{-\Gamma_2(q)t} \quad (7)$$

其中,  $A_1(q)$  和  $A_2(q)$  分别是具有  $\Gamma_1(q)$  和  $\Gamma_2(q)$  频率的归一模式的振幅。对于液晶来说,便是所谓的展曲-弯曲和扭曲-弯曲两种模式<sup>[6~9]</sup>。

而(7)式中的弛豫系数  $\Gamma$  的表达式为

$$\Gamma_{\beta}(q) (\beta = 1, 2) = \frac{K_{33} q_{\parallel} + K_{\beta} q_{\perp}^2}{\eta_{\beta}(q)} \quad (8)$$

其中,粘滞系数  $\eta_{\beta}(q)$  ( $\beta = 1, 2$ ) 的定义为

$$\eta_1(q) = \gamma_1 - \frac{(q_{\perp}^2 \alpha_3 - q_{\parallel}^2 \alpha_2)^2}{q_{\perp}^4 \eta_b + q_{\parallel}^4 q_{\parallel} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5) + q_{\parallel}^4 \eta_c} \quad (9)$$

$$\eta_2(q) = \gamma_1 - \frac{q_{\parallel}^2 \alpha_2}{q_{\perp}^4 \eta_b + q_{\parallel}^4 \eta_c} \quad (10)$$

式中  $\alpha_i$  表示 Leslie 的 5 个粘滞系数,  $\gamma_1$  为扭曲粘度,  $\eta_a, \eta_b$  及  $\eta_c$  是 Miesowicz 粘度。

当  $q_{\parallel} = 0$ , 系数  $\Gamma_1(q)$  和  $\Gamma_2(q)$  可简化为

$$\Gamma_1(q) = \Gamma_{\text{splay}}(q) = \frac{K_{11} q_{\perp}^2}{\gamma_1 - (\alpha_3^2 / \eta_b)} = \frac{K_{11} q^2}{\eta_{\text{splay}}} \quad (11)$$

$$\Gamma_2(q) = \Gamma_{\text{twist}}(q) = \frac{K_{22} q^2}{\gamma_1} = \frac{K_{22} q^2}{\eta_{\text{twist}}} \quad (12)$$

因此,通过测定光散射的自相关函数,从其两个振幅  $A_1$  和  $A_2$ , 以及  $\Gamma_1(q)$  和  $\Gamma_2(q)$ , 便可确定各有关动力学变形参数。在实验中自相关函数  $S_T(q, t)$  是通过测定自差拍光散射自相关函数  $G^{(2)}(q, t)$  来获得的,两者的关系为

$$G^{(2)}(q, t) = B[1 + \alpha |S_T(q, t)|^2] \quad (13)$$

其中,  $B$  为基线,  $\alpha$  为依赖于检测器几何形状的空间相干因子。

## 3 实 验

### 3.1 样品的制备

材料: 向列液晶 E7 的  $T_{\text{XN}} < -20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{NI}} = 55^{\circ}\text{C}$ 。由于基片表面液晶分子的排列取决于液晶和基片表面取向剂分子链间的相互作用,液晶 E7 带有  $\text{NC}^-$  基团,具有较大的极化度( $\text{NC}^-$  的摩尔电子极化度为 4.28),可与取向剂极性基团相互作用,使液晶分子沿摩擦方向规则排列,故选用 E7 作为研究向列液晶动态变形过程的材料。

液晶腔的制备:选择两片适宜尺寸的洁净玻片,在其内表面涂覆聚乙烯醇溶液,干燥后在内表面进行摩擦取向,做成摩擦方向相互平行的沿面排列液晶腔,腔的厚度为  $25\ \mu\text{m}$ 。

### 3.2 测试

动态光散射装置使用 BI200SM 型激光散射仪,如图 1 所示。它由一以电脑自动控制,步进电机无级调节的可在  $5^\circ$  到  $155^\circ$  范围内任意散射角度(步距  $1^\circ$ ,精确度  $0.01^\circ$ )引出散射光的精密光度台;一高灵敏度、低暗电流单光子记数系统,激光光源以及有关温度控制(精度  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,从  $4\sim 96^\circ\text{C}$  连续可调)和过滤装置等组成。激光散射光的自相关函数由 BI9000AT 相关器进行分析;入射激光为垂直偏振的氩离子激光,波长  $488\ \text{nm}$ ;散射角  $\theta$  测量范围为  $15^\circ\sim 65^\circ$ 。测量时,液晶腔与入射激光垂直放置。

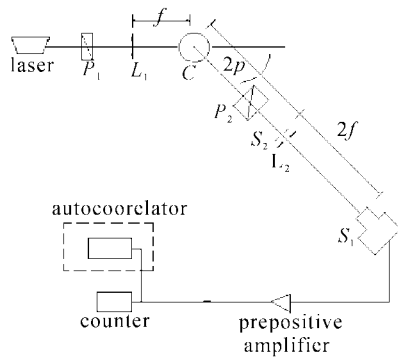


图 1 激光散射装置

Fig. 1 Schematic illustration of the laser scattering apparatus

## 4 结果与讨论

图 2 为液晶 E7 在  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 45^\circ$  时的自相关函数图。将曲线以方程(7)拟合,拟合曲线与实验曲线非常吻合。也尝试过以单指数函数等其他形式函数拟合,发现都不能给出令人满意的结果,由此证明所测定的是两种模式。对于  $\theta > 65^\circ$  的散射角,由于展曲模式的动态变形太快,难以测量,这与关于其他液晶测量的报道相似<sup>[2]</sup>。

对于向列液晶,在大多数情况下主要关心的是其“展曲-扭曲几何构型”。因为液晶显示主要应用的就是液晶的扭曲效应,它可影响液晶器件的对比度、阈值电压、响应速度等。如超扭曲的液晶显示可在保持扭曲向列相显示驱动电路的同时大大提高液晶显示的信息容量和清晰度。所以研究液晶的动态变形模式对推动液晶显示器的发展不仅具有理论指

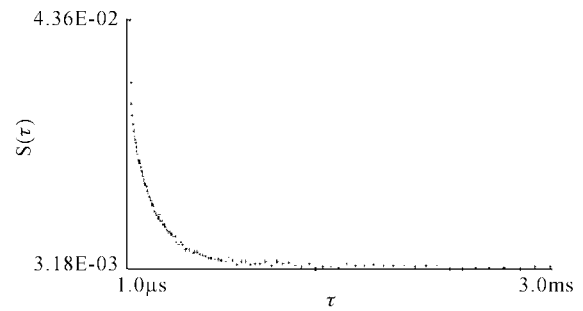


图 2 E7 的动态光散射自相关函数 ( $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 45^\circ$ )

Fig. 2 Dynamic light scattering autocorrelation function of E7

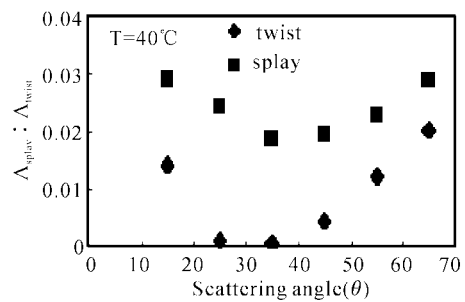


图 3 展曲和扭曲模式振幅的变化

Fig. 3 Variation of amplitudes of the splay and twist modes as a function of the scattering angle

导意义,而且还具有实用价值。图 3 示出的是扭曲和展曲两种模式的振幅随角度的变化,从中可判断 E7 的动态变形情况。从图中可看出,在散射角  $15^\circ\sim 65^\circ$  的范围内,E7 液晶的动态变形同时呈现两个动力学模式,即展曲和扭曲弛豫模式。当散射角较小时 ( $\theta < 40^\circ$ ),扭曲模式的振幅很小,说明此角度下液晶的动力学行为以展曲变形为主,而且在  $\theta$  为  $25^\circ\sim 35^\circ$  时,扭曲模式的振幅会消失,E7 液晶的动力学变形仅由展曲模式来描述。随着散射角的增大 ( $\theta > 40^\circ$ ),扭曲变形开始表现出来。这个结果与 Redouane Borsali 等<sup>[2]</sup>测试向列液晶 5CB 所得出的结果大致相同。同样,我们还在不同的散射角测试了其他温度 ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ) 下,液晶 E7 的动力学变形模式,所得结果表明,各温度下的动态变形模式的变化情况非常相似。

图 4 所示的是在  $T = 25^\circ\text{C}$  及  $T = 40^\circ\text{C}$  两种温度下,把两个模式的弛豫系数变化作为  $q^2$  的函数而得出一系列直线。根据方程(11)和(12)从图中直线的斜率可获得不同温度下液晶的粘弹性系数,见表 1。表中的数据说明,随温度的升高,液晶的弹性系数与粘滞系数的比值变大。即粘性降低,弹性增加。而且,展曲的弹性粘性的比值要比扭曲的大。当  $T$

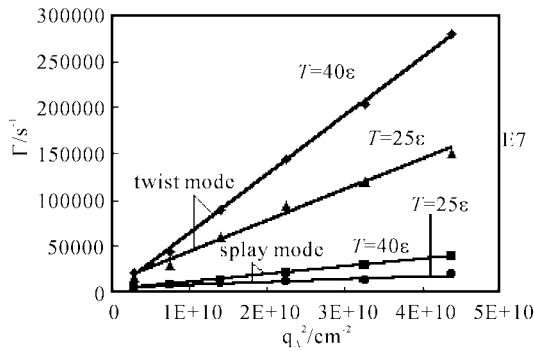


图 4 展曲和扭曲模式弛豫系数的变化

Fig. 4 Variation of the relaxation coefficient of the splay and twist modes

>45°C时,由于此时温度逐渐接近相变点,所得到的自相关函数曲线变形较大,且动态弛豫模式与上述所得结果有很大的差异,当散射角  $\theta > 45^\circ$  时,偏差更大。

表 1 不同温度下 E7 的动力学模式参数

Table 1 Dynamic mode parameters of E7 at different temperature

$$(\Gamma_{\text{splay}}/q^2 = K_{11}/\eta_{\text{splay}}, \Gamma_{\text{twist}}/q^2 = K_{22}/\eta_{\text{twist}})$$

Temperature /°C	$K_{11}/\eta_{\text{splay}} / 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$	$K_{22}/\eta_{\text{twist}} / 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$
25	3.2	2.8
30	4.0	3.0
35	5.0	6.1
40	5.6	7.1

## 5 结 论

用动态光散射研究了向列液晶 E7 的动力学变形情况。结果表明,在不同温度 ( $T = 25^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}$ ) 下和散射角范围 ( $15^\circ \sim 65^\circ$ ) 内,液

晶 E7 展示出两个动态变形模式,即展曲和扭曲弛豫模式。当  $\theta = 25^\circ \sim 35^\circ$  时,扭曲模式消失,液晶 E7 的动力学变形仅由展曲模式描述。另外,液晶 E7 的展曲的弹性粘性比要比扭曲的大,而且  $K_{11}/\eta_{\text{splay}}$  和  $K_{22}/\eta_{\text{twist}}$  两个参数均随温度的升高而变大。本研究表明,激光散射技术作为对液晶动态变形模式和粘弹性系数无扰、快速、准确测定的有力手段,可对液晶工业的检验分析和有关研究起重要作用。

## 参 考 文 献

- 1 D. R. Buttsworth, S. J. Elston, Jones T. V. Meas. Directional sensitivity of skin friction measurements using nematic liquid crystal [J]. *Sci. Technol.*, 1998, **9**:1856~1865
- 2 Redouane Borsali, Doy Yoon, R. Pecora. Determination of splay and twist relaxation modes in nematic liquid crystals from dynamic light scattering experiments [J]. *J. Phys. Chem.*, 1998, **B102**:6337~6341
- 3 P.-G. De Gennes, J. Prost. The Physics of Liquid Crystals [M]. 2nd ed.. Oxford U. K.: Oxford University Press, 1993
- 4 B. J. Berne, R. Pecora. Biology and Physics [M]. New York: Wiley, 1976
- 5 L. D. Landau, E. M. Lifshitz. Statistical Physics [M]. Part I. Moscow: Nauka, 1976
- 6 F. C. Frank. Discuss [M]. New York: Faraday Soc. Press, 1958, 25:19
- 7 D. Gu, A. M. Jamieson, C. Rosenblatt *et al.*. Dynamic light scattering from a nematic monodomain containing a side-chain liquid crystal polymer in a nematic solvent [J]. *Macromolecules*, 1991, **24**:2385~2390
- 8 D. Gu, A. M. Jamieson, M. Kawasumi. Dynamic light scattering from a nematic monodomains containing mesogenic polymers of differing architectures [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**:2151~2155
- 9 F. L. Chen, A. M. Jamieson. Temperature and molecular weight dependence of the viscometric properties of main-chain liquid crystal polymers in nematic solvents [J]. *Macromolecules*, 1994, **27**:4691~4695