

液晶表面锚定能的温度依赖性研究

孙睿鹏 黄锡珉 邵喜斌 马 凯 荆 海

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(1995 年 10 月 30 日收到; 1995 年 12 月 12 日收到修改稿)

通过测量扭曲液晶盒中的液晶分子的实际扭曲角及摩擦方向与液晶分子的界面指向矢之间的方位偏角, 用自行建立的液晶方位表面锚定能的测量方法, 测定了 5CB 液晶与摩擦的聚酰亚胺界面的锚定能及其温度依赖性, 并用热力学理论进行了分析. 实验结果表明, 随着温度的增加液晶的表面锚定能 E_a 是减小的, 从 25.5 °C 时的 $5.0 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 减小到 35 °C 时的 $5.0 \times 10^{-6} \text{ J/m}^2$; 同时, 外推长度 d_e 随温度的增加而增加, 其与温度之间的关系为 $d_e = 34.5[(T_c - T) T_c^{-1}]^{-0.45}$, 在低于 $T_c 0.5 \text{ °C}$ 时 d_e 达到 370 nm; 热力学理论的分析结果表明, 在接近液晶的清亮点温度的准临界状态下, 液晶(5CB)-摩擦的聚酰亚胺界面附近的结构有序性对扭曲压力变得越来越敏感, 而且其变化程度比液晶(5CB)-SiO 界面要大很多, 它揭示了表面锚定能与液晶的表面序参数之间的密切关系.

PACC: 6130; 6845

1 引 言

向列液晶(NLC)的表面性质始终是液晶物理学中理论和实验所关注的焦点之一. 由于 NLC-固体界面对液晶显示器件(LCD)的制备具有重要的实际意义, 因而更引起了人们的很大兴趣. 这样液晶的表面锚定能及其温度依赖性的研究便成为液晶物理学的一个重要课题, 通过测量扭曲液晶盒中的液晶分子的实际扭曲角及摩擦方向与液晶分子的界面指向矢之间的方位偏角, 我们已建立了一种精确研究纯向列液晶方位表面锚定能的新方法^[1], 并且测定了 5CB 液晶与不同取向膜界面的表面锚定能, 研究了不同的聚酰亚胺上摩擦强度与液晶的表面锚定强度的关系^[2]. 为了更深刻地揭示表面性质, 人们也进行了其临界性质的研究. 对于属于弱锚定情形的 NLC-SiO 界面的极化表面锚定能和方位表面锚定能及其温度依赖性的研究已有报道^[3, 4], 该界面的表面锚定能比相应的 NLC-PI 界面的表面锚定能要小一或二个数量级. Seo 等^[5]测定了摩擦的 PI 膜上 5CB 液晶的极化锚定能的温度依赖性, 但对于 NLC-PI 界面的方位表面锚定能温度依赖性的研究却一直未见有报道. 本文利用自行建立的实验方法测定了 NLC(5CB)-PI 界面的方位表面锚定能的温度依赖性, 并用热力学理论进行了深入的分析.

2 表面锚定能的测试原理

根据液晶的连续体理论, 液晶分子稳定而一致的排列状态是液晶的最小体自由能状

态,即液晶的最稳定状态.当液晶分子排列产生畸变时,液晶的体自由能增加,其畸变能可由 Frank 弹性能理论得出.当液晶盒的两个基板上的摩擦方向有个夹角(不等于 0)时,由于表面的锚定作用,注入液晶盒中的液晶将形成扭曲结构.如果基板的表面锚定较弱,液晶的扭曲变形产生的扭曲弹性能将使表面处的液晶分子偏离摩擦方向,其偏离角度大小由液晶的扭曲弹性能与方位表面锚定能的平衡来决定.应用 Frank 弹性自由能,从这个偏离的角度我们便可以得到液晶的方位表面锚定能的值.

在扭曲液晶盒中液晶单位面积的自由能 F 可表示为如下形式:

$$F = F_b + 2F_s, \quad (1)$$

其中 F_b 为液晶的体自由能, F_s 为液晶与聚酰亚胺相接触的界面自由能.

当液晶分子排列在 XY 平面,沿 Z 轴方向(即厚度方向)分子排列发生扭曲变形时,根据连续体的 Frank 弹性自由能理论,可以得到

$$F_b = \int_0^d \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) dz = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\Psi_a}{d} \right)^2 d, \quad (2)$$

其中 K_{22} 为液晶的扭曲弹性常数, Ψ_a 为盒中液晶的实际扭曲角, d 为液晶盒厚度.

液晶的表面自由能 F_s 可以写作如下形式:

$$F_s = \frac{1}{2} E_a \sin^2 \varphi_s. \quad (3)$$

这里 E_a 为方位表面锚定能, φ_s 为液晶表面指向矢方向偏离摩擦方向的角度.

在液晶盒中液晶分子排列的稳定态满足

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_s} = 0. \quad (4)$$

由(4)式确定液晶分子的指向矢方向.根据平衡条件的欧拉-拉格朗日方程,便可得到

$$K_{22} \frac{\Psi_a}{d} = \frac{1}{2} E_a \sin^2 \varphi_s. \quad (5)$$

在液晶盒中边界条件满足如下关系:

$$2\varphi_s = \Psi_r - \Psi_a, \quad (6)$$

其中 Ψ_r 为液晶盒的两个基板的摩擦方向之间的夹角.将(6)式代入(5)式,整理后便能得到

$$E_a = \frac{2 K_{22} \Psi_a}{d \sin(\Psi_r - \Psi_a)}. \quad (7)$$

上式表明只要得到液晶盒厚度 d 、实际扭曲角 Ψ_a 的值,便能得到关于液晶表面锚定能 E_a .图 1 描绘出 E_a , Ψ_r 和 φ_s 之间的理论关系.

液晶的盒厚度及实际扭曲角的测试原理及方法已由 Lien^[6,7]进行了详细的讨论.

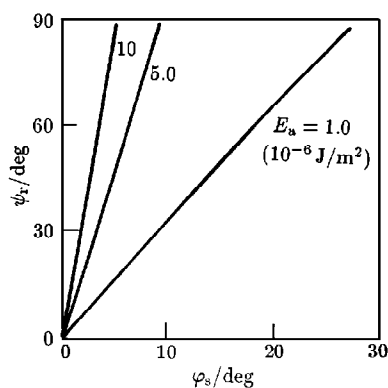


图 1 Ψ_r 与 φ_s 之间的理论关系 $d = 6.5 \mu\text{m}$;

$$K_{22} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ N}$$

3 实 验

实验用样品盒是由两个 ITO 玻璃制成的液晶盒,其玻璃表面涂覆着聚酰亚胺 PI(中国科学院长春应用化学研究所提供)膜,两个基片的摩擦方向相互垂直,形成 90° TN 盒. 本实验中摩擦强度^[8]被控制为 0.5 m . 在该液晶盒中注入向列液晶 5CB(BDH 公司生产). 采用文献[6,7]所描述的测试系统测试液晶的实际扭曲角及盒厚度,测试温度从 25 到 35°C (5CB 的清亮点温度为 35.5°C).

4 实验结果

首先测试 TN 盒中液晶的偏角 φ_s 随温度的变化关系,如图 2 所示,可以看出随着温度的增加, φ_s 也是逐渐变大的.

用图 2 的数据,便可以得到如图 3 所示的外推长度随温度的变化关系. 由图 3 可以看出,外推长度是随着温度的增加而增加的,从 25.5°C 时的 80 nm 一直增加到低于清亮点温度 (T_c) 0.5°C 时的 370 nm . 利用计算机,采用最小二乘法进行数据模拟,可以得到外推长度与温度的关系为

$$d_e = 34.5 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-0.45} \quad (8)$$

图 4 表示了液晶的表面锚定能的温度依赖性,可以看出,随着温度的增加液晶的表面锚定能 E_a 是减小的,从 25.5°C 时的 $5.0 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 减小到 35°C 时的 $5.0 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$. K_{22} 的温度依赖关系由

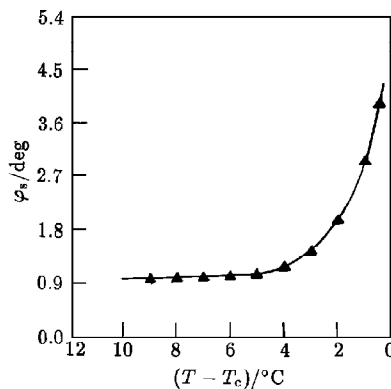


图 2 液晶的偏角 φ_s 随温度 T 的变化关系

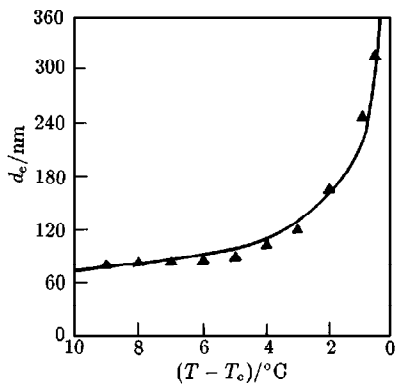


图 3 外推长度 d_e 随温度 T 的变化关系

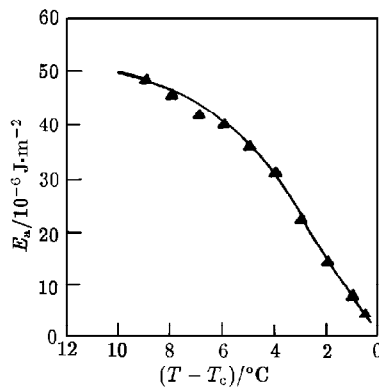


图 4 液晶的表面锚定能 E_a 随温度 T 的变化关系

文献[9]给出,由图4可以得到下式:

$$d_e/K_{22} = 1/E_a = -1.10 + 1.07 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-0.7} \quad (10^4 \text{ m}^2/\text{J}). \quad (9)$$

5 热力学理论分析

从表面锚定能的定义可以看出,表面锚定能与界面自由能密切相关.在此,应用 Gibbs 的液晶表面热力学理论对液晶(5CB)-摩擦的聚酰亚胺界面的方位表面锚定能的临界性质进行初步的探讨.

液晶的自由能 F 可以分为体自由能 F_b 和界面自由能 γ 两部分,即

$$F = F_b + \gamma. \quad (10)$$

在一个小变型的范围,我们研究 Rapini-Papoular 模型的自由能,在无外场情况下,一个半无限体系的向列液晶的平衡状态的自由能为

$$F = F_0(T) + \int_0^\infty \frac{1}{2} K_{22}(T) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 dz + \frac{1}{2} E_a(T) \varphi_0^2, \quad (11)$$

其中 φ 为方位偏角.液晶平衡指向矢可由欧拉-拉格朗日方程得到

$$\frac{d \left[K_{22}(T) \frac{d\varphi}{dz} \right]}{dz} = 0. \quad (12)$$

界面的力矩平衡方程为

$$E_a(T) \varphi_0 - K_{22}(T) \frac{d\varphi}{dz} = 0, \quad (13)$$

又

$$f_b = \frac{1}{2} K_{22}(T) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2. \quad (14)$$

这里 f_b 为液晶的扭曲弹性能密度.由(13)和(14)两式,可得

$$\varphi_0 = \frac{[2 K_{22}(T) f_b]^{1/2}}{E_a} \quad (15)$$

这样自由能 F 可写成下式:

$$F = F_0(T) + \int_0^\infty f_b dz + \frac{K_{22}(T)}{E_a(T)} f_b. \quad (16)$$

每个单位面积上的弹性扭力 L_φ 沿着 Z 轴(平行于液晶层的厚度方向)传送,满足

$$L_\varphi^2 = 2 K_{22} f_b. \quad (17)$$

这里使用 L_φ^2 作为一个独立的热力学变量,表示向列液晶的取向变形程度.引入 L_φ^2 因子后,(16)式可变为

$$\gamma = \gamma_0(T) + \frac{1}{2} \frac{d_e}{K_{22}} L_\varphi^2, \quad (18)$$

从而有

$$\frac{\partial \gamma}{\partial L_\varphi^2} = \frac{1}{2} \frac{d_e}{K_{22}}. \quad (19)$$

由于 $d_e = K_{22}/E_a$, 故

$$\frac{\partial \gamma}{\partial L_\phi^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{E_a}. \quad (20)$$

因为 γ 和 L_ϕ 二者都在宏观上给以了限定, 在不考虑界面附近不均匀性存在的情况下, (19)和(20)式就是向列液晶的方位表面锚定能的热力学定义.

体系的熵 S 由 $S = \delta F / \delta T$ 给出, 这样, 由(10)式可得

$$S = S_0 - \int_0^\infty \frac{1}{2} \frac{1}{K_{22}^2} \frac{dK_{22}(T)}{dT} L_\phi^2 dz - \frac{1}{2} \frac{dE_a(T)}{dT} \phi_0^2. \quad (21)$$

因此, 体向列液晶的熵密度为

$$S^b = S_0^b - \frac{1}{2} \frac{1}{K_{22}^2} \frac{dK_{22}(T)}{dT} L_\phi^2, \quad (22)$$

表面额外熵为

$$S^s = S_0^s - \frac{1}{2} \frac{dE_a(T)}{dT} \phi_0^2. \quad (23)$$

把(14)和(17)式代入上式, 便有

$$\frac{\partial S^s}{\partial L_\phi^2} = \frac{1}{2} d(d_e / K_{22}) / dT. \quad (24)$$

这便是把严格的热力学结论应用于方位锚定情形的向列液晶上所得出的表面参数间存在的热力学关系式之一.

利用(9)式, 可得

$$\frac{\partial S^s}{\partial L_\phi^2} = 12.1 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-1.7} \quad (\text{m}^2/\text{J}). \quad (25)$$

(25)式表明, 在接近液晶的清亮点温度的准临界状态下, 液晶(5CB)-摩擦的聚酰亚胺界面附近的结构有序性对扭曲压力变得越来越敏感, 而且其变化程度比液晶(5CB)-SiO₂界面^[4]要大很多.

从公式(20)可以看出, 向列液晶的方位表面锚定能 E_a 可以用表面自由能 γ 对单位面积上的弹性扭力 L_ϕ 的平方的导数来定义, 它反映了表面锚定能与表面自由能间的热力学函数关系; 而(24)式表明, 外推长度 d_e 与扭曲弹性常数 K_{22} 的比值(或者方位表面锚定能 E_a 的倒数)对温度的导数, 是表面熵 S^s 对单位面积上的弹性扭力 L_ϕ 的平方的导数的两倍, 它更进一步揭示出表面锚定能与液晶的表面序参数之间的密切关系, 这表明向列液晶的表面锚定能的临界性质体现了液晶-聚酰亚胺界面的复杂性质, 为研究界面的微观性质提供了非常有益的信息.

6 结 论

通过对 5CB-PI 界面锚定能的温度依赖性的研究及其热力学理论分析表明, 随着温度的增加液晶的表面锚定能 E_a 是减小的, 从 25.5 ℃ 时的 $5.0 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 减小到 35 ℃ 时的 $5.0 \times 10^{-6} \text{ J/m}^2$; 外推长度 d_e 随温度的增加而增加, 其与温度之间的关系为

$d_e = 34.5[(T_c - T)/T_c]^{-0.45}$, 在低于 T_c 0.5 °C 时 d_e 达到 370 nm; 热力学理论的分析结果表明, 在接近液晶的清亮点温度的准临界状态下, 液晶(5CB)-摩擦的聚酰亚胺界面附近的结构有序性对扭曲压力变得越来越敏感, 它进一步揭示出表面锚定能与液晶的表面序参数之间的密切关系。

- [1] R. Sun, X. Huang, K. Ma, Z. Wang and M. Jiang, *Phys. Rev.*, **E58**(1994), 1253.
- [2] R. Sun, X. Huang, M. Jiang, K. Ma, Z. Wang, H. Jing, J. Yuan and C. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **265** (1995), 335.
- [3] H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 4501.
- [4] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi and T. J. Sluckin, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 1981.
- [5] D. S. Seo, Y. Limura and S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 234.
- [6] A. Lien, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **36**(1989), 1910.
- [7] A. Lien, H. Takano, *Japan Display'89*, (1989), p. 520.
- [8] 孙睿鹏、黄锡珉、马 凯、荆 海、王宗凯, 物理学报, **44**(1995), 897.
- [9] S. Faetti, M. Gatti and V. Palleschi, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **56**(1985), L881.

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF SURFACE ANCHORING ENERGY FOR LIQUID CRYSTALS

SUN RUI-PENG HUANG XI-MIN SHAO XI-BIN MA KAI JING HAI

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021)

(Received 30 October 1995; revised manuscript received 12 December 1995)

ABSTRACT

The surface anchoring of nematic liquid crystals is an important coefficient which expresses the effect of liquid crystal alignment and the mechanism of the surface alignment. The surface azimuthal anchoring energy can be obtained by measuring the twist angle in the twist cell and the surface torsional angle between the rubbing direction and the liquid crystal director at the substrate boundary. The temperature dependence of the surface anchoring energy at 5CB-polyimide (PI) interface was studied. The surface anchoring energy decreases with increase of the temperature from 5.0×10^{-5} J/m² at 25.5 °C to 5.0×10^{-6} J/m² at 35.0 °C. Meanwhile, the extrapolation length d_e increases from 80 nm at 25.5 °C to 370 nm at 0.5 °C below T_c . This result clearly signifies the important role of the ordered structure of the nematic interface in determining the temperature dependence of the anchoring strength at the 5CB-PI interface.

PACC: 6130; 6845