

掺杂对液晶磁场弗里德里克斯转变影响的探讨

林子扬¹⁾ 项颖²⁾ 李涛³⁾

¹⁾ 深圳大学光电子学研究所, 广东省光电子器件与系统重点实验室, 深圳 518060)

²⁾ 中山大学物理系, 广州 510275)

³⁾ 中山大学化学系, 广州 510275)

(2003 年 3 月 12 日收到, 2003 年 7 月 23 日收到修改稿)

采用相位延迟法, 通过对分别掺入微量卟啉类物质、纤维蛋白质和双偶氮苯沿面排列 5CB 液晶磁场弗里德里克斯转变的实验和数值计算, 从实验和原理上探讨了微量掺杂对沿面排列 5CB 液晶磁场弗里德里克斯转变的影响. 数值计算结果与实验相符, 呈现两种转变过程. 研究表明, 掺杂物的磁学性质不同、分子的形状和大小不同对液晶弗里德里克斯转变和弗里德里克斯转变阈值的影响不同. 进一步的掺杂 2-benzothiazolethiol-linked porphyrinatozinc (II) 实验说明了这种情况.

关键词: 液晶, 掺杂, 弗里德里克斯转变

PACC: 6470M, 1240E

1. 引 言

掺杂在液晶显示中有广泛的应用, 如掺入少量手征性分子可获得稳定的 TN 和 STN 形式的液晶分子排列; 在向列型液晶中掺入少量铁微粉, 能使向列型液晶分子的形变和液晶的相变在很低的外磁场作用下发生^[1]. 近年来, 人们对纯液晶及液晶中掺入少量的染料在光场作用下的研究发生较大的兴趣^[2-6]. 掺入染料后, 在光场作用下, 不仅可产生光致液晶分子重新取向, 而且产生较强非线性效应, 并使激励光场的强度大幅下降, 从 1 kW/cm^2 降至 50 W/cm^2 . 此外掺杂也会影响 LC 元件的电光、磁光效应. 这些都直接与掺杂影响液晶的弗里德里克斯转变有关, 因此探讨掺杂对液晶弗里德里克斯转变的影响具有实际应用价值. 目前, 人们对光场作用下掺杂液晶的物理性质较为关注. 本文主要应用光学相位延迟法^[7,8]对几类不同的掺杂向列型液晶沿面排列磁场下的弗里德里克斯转变过程做了实验研究和理论计算, 进一步探讨不同的掺杂对向列型液晶沿面排列磁场下的弗里德里克斯转变过程的影响.

2. 实验及结果

实验方法采用光学相位延迟法, 与文献 [7] 中不

同的是将光场作用改为静磁场作用, 方法如图 1 所示. 在本实验中, 取 $\alpha = \beta = 45^\circ$, 磁场方向沿 x 方向. 探测光采用 $\lambda = 0.6553 \mu\text{m}$ 的半导体激光器, 从 $P1$ 的左方垂直入射; 探测器采用北京大学研制的 JG2 型功率计, 精度达 $1 \mu\text{W}$; 液晶使用 5CB, 由石家庄清华液晶材料显示公司提供.

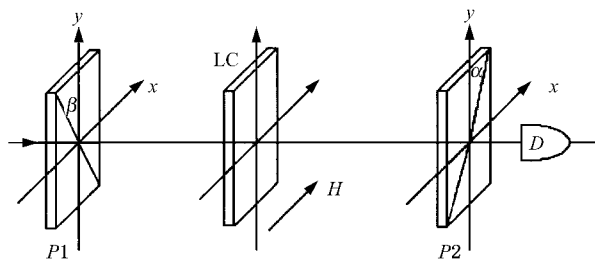


图 1 相位延迟法示意图 $P1, P2$ 为偏振片, LC 为液晶盒, D 为光电探测器

几种类型样品实验结果如下:

(1) 掺含金属卟啉情况

在 5CB 中分别掺入重量比为 1% 的含金属卟啉 FeTPPCL [5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyriniron (III) chloride], MnTPPCL [5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinmanganese (III) chloride], ZnTPP [5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrinzn(II)], 三种样品的液晶都沿面排列 (planar), 厚度为 $19.2 \mu\text{m}$. 实验中样品的液晶指向矢沿 y 方向, 实验结果如图 2 示.

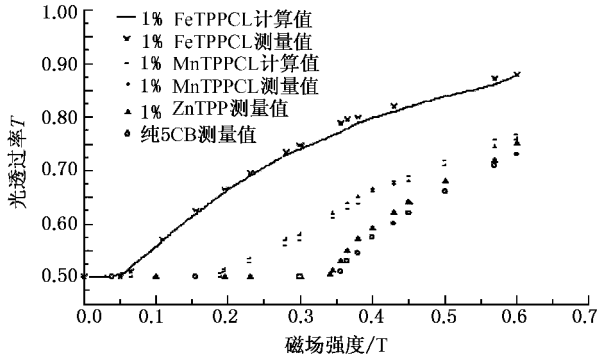


图2 掺金属卟啉的实验结果

(2) 掺双偶氮苯情况

在 5CB 中掺入重量比为 1% 的双偶氮苯, 样品的液晶沿面排列, 厚度为 $13.0 \mu\text{m}$ 。实验中样品的液晶指向矢沿 y 方向, 实验结果如图 3 示。

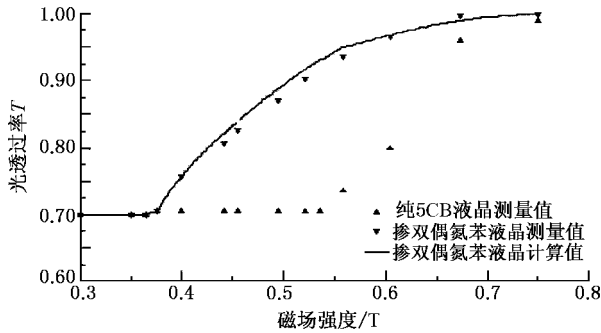


图3 掺双偶氮苯的实验结果

(3) 掺蛋白质情况

在 5CB 中分别掺入重量比为 0.1% 的纤维状蛋白和血红蛋白, 两种样品的液晶沿面排列, 厚度为 $19.7 \mu\text{m}$ 。实验中样品的液晶指向矢沿 y 方向, 实验结果如图 4 示。

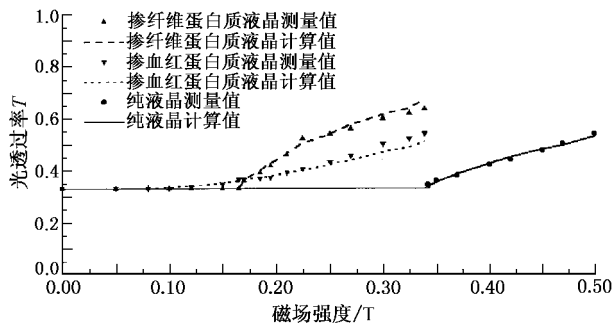


图4 掺蛋白质的实验结果

3. 实验分析

比较图 2、图 3、图 4 实验曲线的走势可以看出, 掺 FeTPPCL, MnTPPCL 和血红蛋白样品光透过率随磁场的变化相似, 是一种较平缓的弗里德里克斯转变过程, 磁场弗里德里克斯转变阈值处突变不明显, 或者说磁场弗里德里克斯转变阈值不明显。而掺双偶氮苯、纤维蛋白质时的实验曲线走势和纯 5CB 时的情况相似, 在磁场弗里德里克斯转变阈值处突变明显, 即阈值明显, 不同的是掺杂后阈值大大下降。掺 ZnTPP 的情况下只在阈值上略有下降, 但走势与纯 5CB 相同, 可以说掺 ZnTPP 对 5CB 弗里德里克斯转变影响很小。从这些图中曲线走势可看出两种情况, 一种是磁场弗里德里克斯转变阈值不明显, 并且转变过程随磁场的变化较平缓; 另一种相反, 磁场弗里德里克斯转变阈值明显, 转变过程随磁场的变化较快。这意味着可能存在两种不同的杂质与外磁场及杂质与液晶分子的相互作用。

三种含金属卟啉的分子结构如图 5 所示, 双偶氮苯和纯 5CB 的分子结构如图 6 所示。血红蛋白分子可以看成是一个珠蛋白和四个血红素构成^[9], 分子中有四个亚基, 两个 α 亚基, 两个 β 亚基, 四个亚基分别和四个血红素结合。血红素的结构如图 7 所示。

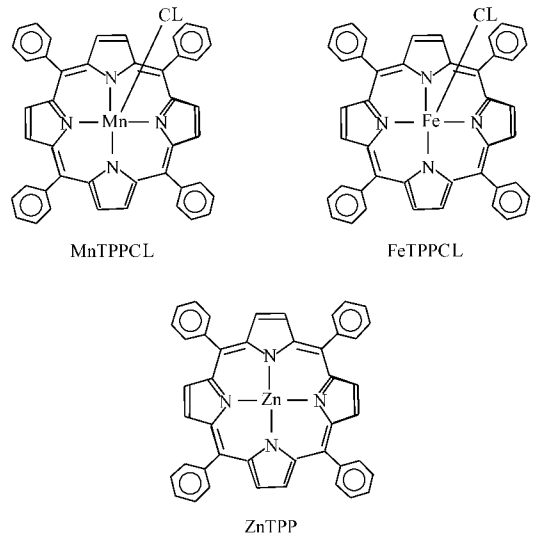


图5 含金属卟啉分子结构

从三种含金属卟啉的分子结构和血红蛋白的分子结构可看出, 它们都有含金属的卟啉。已知血红蛋白分子具有顺磁性^[10], 有固有磁矩, 可推想金属卟啉的分子也有固有磁矩。根据实验曲线的走势, 可假

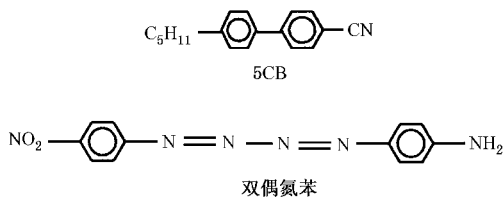


图 6 双偶氮苯分子结构

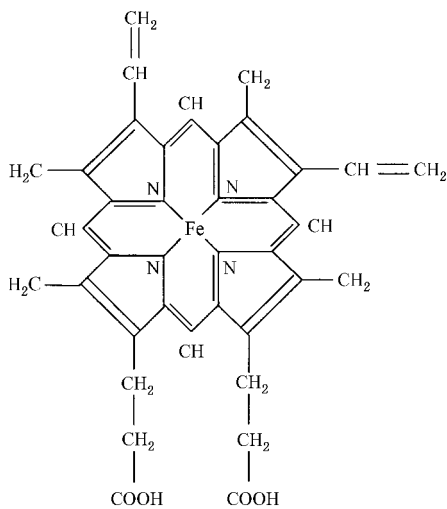


图 7 血红素分子结构

设掺杂分子和液晶分子间的作用是强相互作用,于是掺杂分子的固有磁矩在磁场中的力矩将加大液晶分子的扭转力矩.此时欧拉-拉格朗日方程可表示为

$$k_{22} \frac{d^2 \theta}{dz^2} + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta + C \mu \cos \theta = 0. \quad (1)$$

对于双偶氮苯和纤维状蛋白,它们无固有磁矩,且是长棒型的,它的掺入改变了 5CB 的磁化率各向异性.此时欧拉-拉格朗日方程可表示为

$$k_{22} \frac{d^2 \theta}{dz^2} + (\chi_a + C \chi_d) H^2 \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (2)$$

(1)(2)两式中 k_{22} 为液晶扭曲弹性常数, C 是掺杂浓度, μ 是单位体积中的磁矩, θ 是液晶分子的扭曲角, χ_a 是液晶的磁化率各向异性, χ_d 是掺杂物的磁化率各向异性.方程(1)和(2)对转变过程的描述是否正确将由据此数值计算出探测光的透过率能否与实验曲线相符来验证.

按方程(1)(2)进行数值计算,算出相应样品的扭曲角分布,再应用分层 4×4 矩阵算法^[11, 12]求出相应样品从检偏器出射的光强 T .对 5CB 液晶 $k_{22} = 5 \times 10^{-12} \text{ N}$, $\chi_a = 1$.我们选取系数 $C \mu$ 分别为

$\text{FeTPPCL} : 0.76 \text{ Jm}^3 \cdot \text{T}^{-1}$, $\text{MnTPPCL} : 0.15 \text{ Jm}^3 \cdot \text{T}^{-1}$, 血红蛋白 $0.23 \text{ Jm}^3 \cdot \text{T}^{-1}$.又取纤维状蛋白质的 $C \chi_d = 3.4$, 双偶氮苯的 $C \chi_d = 1.13$.纯 5CB 的 $\chi_d = 0$.从计算结果看,与实验结果符合较好,如图 2—图 4 所示,这也证明了假设是正确的.

此外,从不同的掺杂实验结果可看出,掺杂可较大幅度地降低纯 5CB 弗里德里克斯转变的阈值.对有固有磁矩类的情况,若以磁场使出射探测光有显示处为阈值点,则重量比为 1% 的 FeTPPCL, MnTPPCL 可使纯 5CB 的阈值由 0.36 T 降到 0.06 和 0.20 T,重量比为 0.1% 的血红蛋白使纯 5CB 的阈值从 0.36 T 下降到 0.075 T 以下.对无固有磁矩类的情况,1% 的双偶氮苯使纯 5CB 的阈值从 0.545 T 降低到 0.375 T,0.1% 的纤维状蛋白质使纯 5CB 的阈值从 0.35 T 下降到 0.165 T.

比较 FeTPPCL 和血红蛋白的掺杂情况可看出,血红蛋白的掺杂量只有 FeTPPCL 的 1/10,但对阈值的影响效果几乎相同.这是因为一个血红蛋白分子中有相当于四个 FeTPPCL 分子,从 $C \mu$ 计算取值可算出血红蛋白的固有磁矩比 FeTPPCL 大三倍多.其次,比较 FeTPPCL(或 MnTPPCL)和 ZnTPP 的掺杂情况可看出,在卟啉环中的金属不同对弗里德里克斯转变影响不同.当卟啉环中嵌入抗磁性的 Zn 时对液晶弗里德里克斯转变没有什么影响,但当卟啉环中嵌入铁磁性的 Fe 或顺磁性强的 Mn 时,对液晶弗里德里克斯转变影响很大.这也说明卟啉环中嵌入抗磁性的 Zn 后没有产生固有磁矩.再比较双偶氮苯和纤维状蛋白的掺杂情况可以看出,双偶氮苯掺杂使纯液晶弗里德里克斯转变阈值下降了 31.2%,而掺杂量只有双偶氮苯 1/10 的纤维状蛋白使纯液晶弗里德里克斯转变阈值下降了 52.9%.这说明棒状较大的分子使液晶弗里德里克斯转变阈值下降得较多.进一步比较 ZnTPP 和双偶氮苯的掺杂情况,可得出长棒状分子对液晶的弗里德里克斯转变影响明显,而盘状分子对液晶的弗里德里克斯转变影响很小.通过在 ZnTPP 分子外接上一个长型支链进行相同的掺杂实验,进一步证实了这一结果.接入支链后的分子结构如图 8,掺杂浓度为重量比 1%,样品厚度 $19.2 \mu\text{m}$.利用(2)式进行数值计算取 $C \chi_d = 3$,结果如图 9 所示.从图 9 可看出,阈值从 0.36 T 下降到 0.17 T,但实验曲线走势和纯 5CB 时的情况相似.

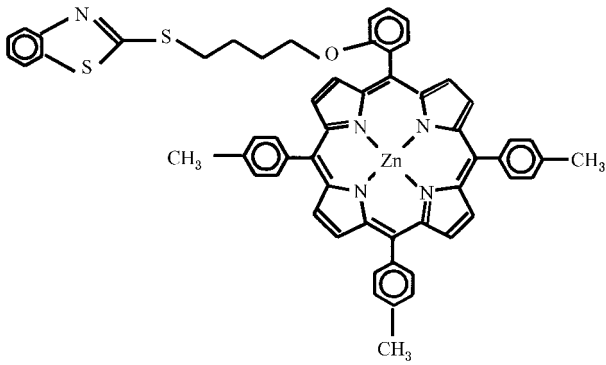


图 8 2-benzothiazolethiol-linked porphyrinatozinc(II) 分子结构

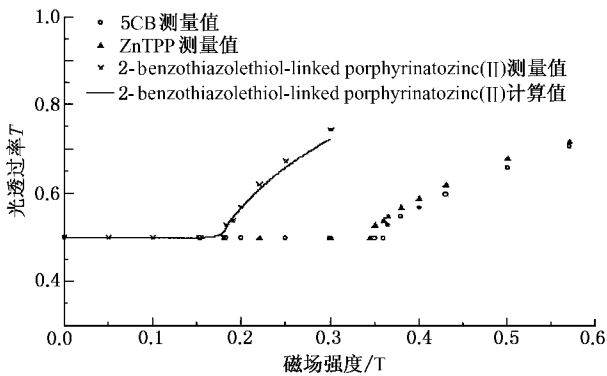


图 9 掺 2-benzothiazolethiol-linked porphyrinatozinc(II) 的实验结果

4. 结 论

本文主要从实验上对几种不同掺杂的 5CB 液晶沿面排列静磁场下弗里德里克斯转变做了一些实验研究,并以实验为依据,根据掺杂物的分子结构提出两种作用假设.通过数值计算,发现计算结果与实验结果符合较好,对两类掺杂作用有了进一步的了解.从分析结果可得出,由于掺杂物的磁学性质不同,对液晶磁场弗里德里克斯转变的影响不同.有固有磁矩的掺杂物,虽然在某一磁场下使弗里德里克斯转变较明显,但由于转变过程较平缓,使转变阈值表现不明显.而无固有磁矩的掺杂物,使液晶磁场弗里德里克斯转变阈值依赖于掺杂物的磁化率各向异性大小,弗里德里克斯转变阈值明显,且转变的过程与纯液晶的过程一样.这说明掺杂物的磁学性质不同将导致转变过程不同.从实验分析结果还可看出,掺杂物的固有磁矩大,降低阈值的效果明显.磁化率各向异性大的有机物降低阈值的效果也明显.棒状分子掺杂物对降低阈值作用显著,而盘状分子掺杂物对降低阈值作用不大.这些工作为液晶的掺杂应用提供了一些依据,相关的微观机理研究将是我们下一步的工作.

[1] Brochard F, de Gennes P G 1970 *J. Phys.* **31** 691; Chen S H, Amer N M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 2298; Liang B J, Chen S H 1989 *Phys. Rev. A* **39** 1441; Burylov S V, Raikher Y L 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **122** 62
 [2] Janossy I, Lloyd A D, Wherrett B S 1990 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179** 1
 [3] Janossy I, Lloyd A D 1991 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **203** 77
 [4] Janossy I 1994 *Phys. Rev. E* **49** 2597
 [5] Marrucci L, Paparo D 1997 *Phys. Rev. E* **56** 1765
 [6] Hu X D, Xiang Y, Lin Z Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 192 [胡西多、项颖、林子扬等 2003 物理学报 **52** 192]
 [7] Lin Z Y, Xiang Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1297 [林子扬、项颖等 1999 物理学报 **48** 1297]

[8] Lin Z Y, Xiang Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1898 [林子扬、项颖等 1999 物理学报 **48** 1898]
 [9] Shen D Y, Guo S L 1993 *Bioinorganic Chemistry* (Chengdu: Chengdu Science and Technology University Press) p91 [沈敦瑜、郭顺勤 1993 生物无机化学(成都:成都科技大学出版社)第 91 页]
 [10] Guo D W 1990 *Introduction of Bioinorganic Chemistry* (Tianjin: Tianjin Science and Technology Press) p98 [郭德威 1990 生物无机化学概要(天津:天津科学技术出版社)第 98 页]
 [11] Berreman D W 1972 *J. O. Soc. Am.* **62** 502
 [12] Berreman D W 1973 *J. O. Soc. Am.* **63** 1374

Study of dopant influence on magnetic-field-induced Freedericksz transition of liquid crystal

Lin Zi-Yang¹⁾ Xiang Ying²⁾ Li Tao³⁾

¹⁾*Institute of Optoelectronics, Shenzhen University; Guangdong Province Key Laboratory of Parts of Optoelectronic Apparatus and Optoelectronic System, Shenzhen 518060, China)*

²⁾*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)*

³⁾*Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)*

(Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 23 July 2003)

Abstract

The optical phase retardation method is used in this paper. Based on the experiments on magnetic-field-induced Freedericksz transition of planar nematic liquid crystal, doped with trace bulin, fibre protein and double-azo etc, the trace adulteration effects on the transition of planar nematic liquid crystal are discussed; experimental curves and numerical calculation curves are given. Numerical calculation results are in agreement with measured results. It is shown that different impurities whose magnetic property, molecule shape and size are different, lead to different magnetic-field-induced Freedericksz transition, which is ulteriorly illuminated with the experiment on magnetic-field-induced Freedericksz transition of planar nematic liquid crystal doped with 2-benzothiazolethiol-linked porphyrinatozin(II).

Keywords : liquid crystal, adulteration, Freedericksz transition

PACC : 6470M, 1240E