

电场作用下 5CB 液晶分子的近壁面层 黏弹性的 QCM 研究*

熊毅 张向军[†] 张晓昊 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2010 年 1 月 27 日收到; 2010 年 2 月 24 日收到修改稿)

利用石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM) 研究了电场对 5CB 液晶分子的近壁面层黏弹性的影响. 对 QCM 结果的分析发现, 电场作用对液晶的黏度影响分为两部分, 通过建立含吸附膜的双层膜模型, 分析了 QCM 的两部分结果, 发现电场对近壁面吸附层及体相层的影响是不同的. 根据 QCM 的双层膜模型, 对近壁面层液晶分子的黏弹性及膜厚进行了定量的分析计算, 结果表明 5CB 在石英晶体上电极附近有一层约 100 nm 厚的近壁面吸附层, 其复剪切黏度随电场强度的增加而减小, 这与 5CB 液晶的体相黏度变化规律相反.

关键词: 5CB 液晶, 石英晶体微天平, 近壁面, 黏弹性

PACC: 6470M, 4630

1. 引 言

液晶是介于固相与液相之间的第四相物质, 由于其独有的光学、电学及机械学特性, 在日常生活中得到了越来越广泛的应用. 液晶的黏弹性, 尤其是固液界面附近的黏弹性对于液晶盒的驱动以及液晶润滑有着重要的意义, 近年来得到了国内外越来越多的关注和研究^[1-4]. 由于近壁面层黏弹性测量技术的限制, 以往主要通过光学手段研究近壁面液晶分子的排列取向^[5,6], 进而通过分子模型预测液晶的黏弹性规律. 近年来, 由于平面剪切波探测技术以及超声探测技术的进步, 越来越多针对机械响应的直接测量方法被应用于研究液晶的黏弹性^[7-13], 石英晶振微天平 (quartz crystal microbalance, QCM) 就是其中的一种重要工具.

QCM 是基于石英晶体的压电效应对电极表面机械阻抗的变化进行灵敏测量的仪器. 石英晶体表面吸附的纳克量级的固、液体质量以及吸附层的黏弹性均会改变电极表面的机械阻抗, 从而引起系统阻抗的固有频率的偏移及能量的耗散, 通过测量这些变化即可表征电极界面附近的材料性质变

化^[14-16]. QCM 被广泛的应用于生物检测、液体薄膜黏弹性分析等领域.

为了揭示液晶分子排列方式的改变对近壁面吸附层的黏弹性的影响的作用机理, 本文采用镀有不锈钢电极的石英晶片, 利用 QCM 对 5CB (4-pentyl-4'-cyanobiphenyl) 液晶的黏弹性进行了研究, 同时在垂直于壁面方向施加外加电场, 通过改变电场强度控制液晶分子的排列取向. 在实验的基础上提出了液晶分子的双层模型, 对 5CB 液晶分子的近壁面吸附膜厚度及其黏弹性进行了计算分析.

2. 试验材料与试验测试仪器

本文选用的液晶为 5CB 液晶, 其表达式为 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl, 27.5 °C 液相密度为 1.008 g/cm³, 其在常温下为向列相液晶 (nematic liquid crystal), 从向列相向无序相转变的相变温度为 35.6 °C. 实验的装置示意图如图 1 所示, 镀有不锈钢电极的石英晶片置于特氟隆腔室内, 腔室里面充满 5CB 液晶, 在铂电极与石英晶片的上电极间施加直流电压以形成外电场, 铂电极与石英晶片的上电极间距控制在 8 mm. 通过分析仪在石英晶片上施加

* 国家自然科学基金 (批准号: 50975154, 50730007), 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB607604), 国家自然科学基金委创新研究群体 (批准号: 50721004).

[†] 通讯联系人. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn

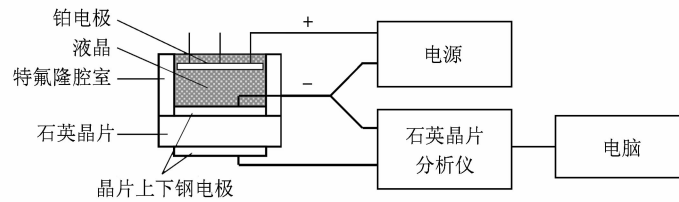


图1 QCM 系统示意图

交流电场,引起晶片振动,通过测试在不同外载情况下晶片的阻抗的共振频率和耗散的变化来反映晶体表面吸附层的物性参数.

根据 QCM 响应的电路模型,石英晶片的共振频率偏移及耗散改变是与固液接触表面的表面机械阻抗 Z_L 相关的,通过线性近似,其关系可以由下式给出^[14]:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{\pi \sqrt{\rho_Q \bar{c}_{66}}} \text{Im}[Z_L],$$

$$\Delta D = \frac{2}{N\pi \sqrt{\rho_Q \bar{c}_{66}}} \text{Re}[Z_L], \quad (1)$$

其中, $\Delta f, \Delta D$ 分别代表共振频率偏移与能量耗散变化, f_0 是晶片的固有频率, N 为响应的阶数, ρ_Q, \bar{c}_{66} 分别为晶片的密度与压电增强弹性系数,其数值由晶片厂商提供. 晶片表面的接触状态不同,液体的黏弹性不同,其表面机械阻抗的形式也将不同,须根

据实际的测试系统决定.

3. 试验结果描述

利用 QCM 对 5CB 液晶在电场作用下的黏弹性进行了实验,实验结果如图 2 所示. 可以发现,电场对液晶的影响根据 QCM 的结果可以分为两个区域: 第 I 区域是第一次施加电场, QCM 频率及耗散随电场作用时间增长而缓慢变化并逐步稳定, 电场引起频率偏移的增加及耗散变化的减小; 第 II 区域则是电场对第 I 区域的影响稳定后,再施加方波电场导致的 QCM 频率偏移的迅速增加和恢复(耗散变化结果同频率变化结果相反). 从实验结果中可知 I, II 区域电场对 QCM 频率偏移及耗散变化的影响趋势是相反的. 改变施加的外电场强度还将引起的区域 I, II 的 QCM 的频率改变及耗散变化量的改变,

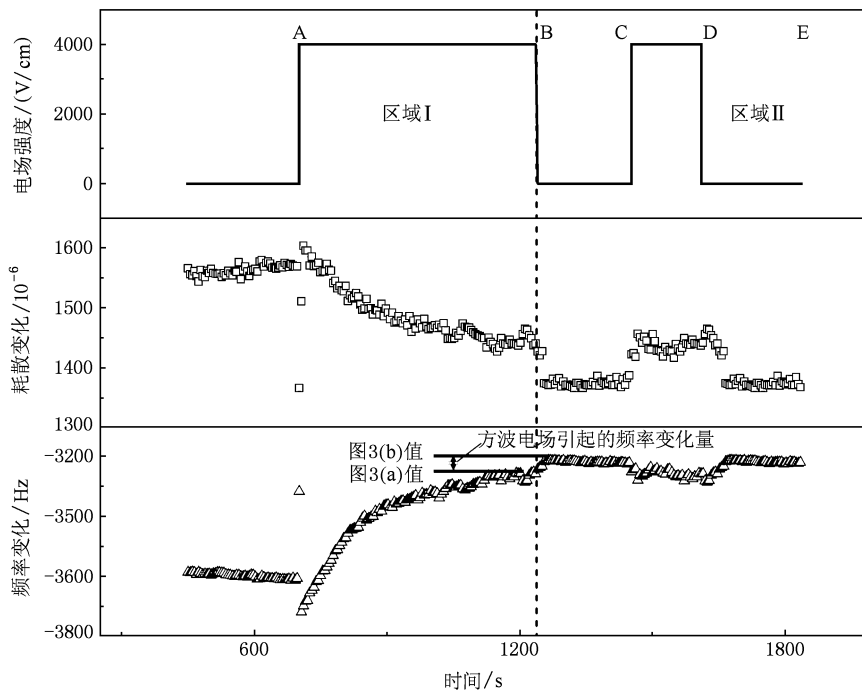


图2 电场作用下 QCM 的频率及耗散随时间变化实验结果

其结果如图 3 所示. 对于区域 I, 稳定后频率改变随着电场强度的增加而增加, 并逐步达到一个饱和值, 耗散变化的规律则与频率变化相反, 如图 3(a) 所示; 而当系统在不同的电场强度作用下进入 II 区域后, 当电场撤消时的频率改变及耗散变化如图 3(b) 所示. 同一电场强度下对应的图 3(a) 与图 3(b) 的频率变化之差即为图 2 中 II 区域施加方波电场引起的频率变化量, 其绝对值是随着电场强度的增加而增加的.

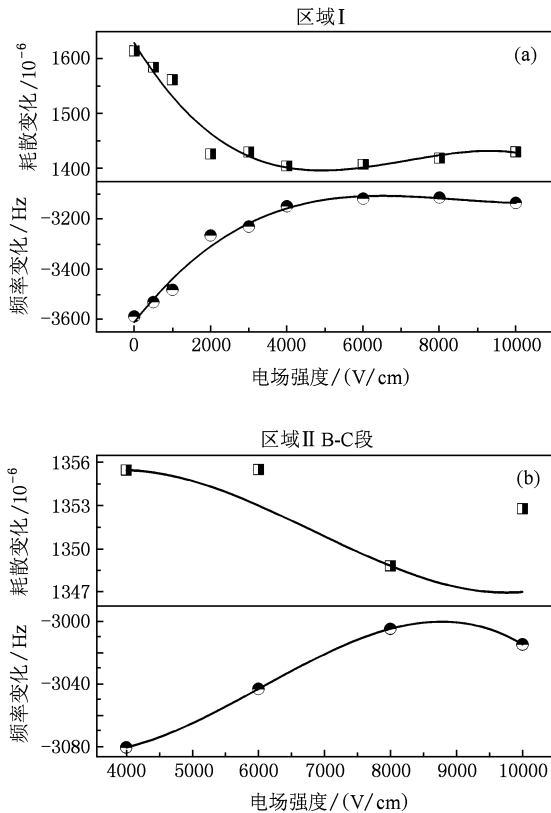


图 3 不同电场强度下, 区域 I, II 的频率及耗散变化值 (a) 为区域 I 不同电场强度下频率及耗散变化稳定后相对于 QCM 无负载时的频率偏移量及耗散变化值; (b) 为区域 II 不同电场强度下撤消电场 (对应于图 2 中区域 II 的 B—C 段) 后相对于 QCM 无负载时的频率偏移量及耗散变化值

根据我们前期的分析工作, 在图 2 的区域 II 中电场作用导致响应频率降低对应着液晶黏度的增加, 并且响应迅速, 这与我们在流变仪上测得的电黏效应相符合, 导致这个现象的直接原因是电场作用下体相分子垂直壁面排列且有序度增加, 由于向列相液晶的交错排列的结构特点引起了黏度的增加; 而对应于区域 I 中电场作用下响应频率先迅速降低又缓慢增加最后趋于稳定 (大约需时 500 s) 的现象, 则可能主要是由于 5CB 液晶在石英晶片与体

相层之间存在一层约近 100 nm 的近壁面吸附层, 电场对近壁面吸附层分子的黏弹性影响不同于体相层. 为进一步揭示 5CB 液晶分子在电场作用下的近壁面黏弹性以及相应的膜厚变化规律, 本文将在 QCM 的双层膜模型的基础上, 对现有实验结果进行定量的分析与讨论.

4. 结果讨论与分析

4.1. QCM 双层膜模型

通过对 QCM 实验结果的分析认为, 晶片上的液晶由近壁面的吸附层以及吸附层外的体相层组成, 根据 QCM 的机理分析发现, 近壁面吸附层以及体相层均会对晶片的表面机械阻抗产生影响, (1) 式中的表面机械阻抗将由下式修正给出^[14]:

$$Z_L = \left(\frac{Z_1 + Z_2}{1 + \frac{Z_1 Z_2}{i\omega\rho_1\eta_1^*}} \right),$$

其中

$$Z_k = i \sqrt{i\rho_k\omega\eta_k^*} \tan\left(l_k \sqrt{\frac{\omega\rho_k}{i\eta_k^*}}\right),$$

$$k = 1, 2, \quad (2)$$

其中 ρ_k, l_k 以及 η_k^* 分别表示第 k 层膜的密度、厚度及复黏度. 而对于 5CB 液晶, 其近壁面吸附层的密度、厚度及复剪切黏度用 ρ, l_1 及 η_1^* 表示; 而体相层则可以认为是厚度无限大的黏性液体, 同时由于没有受限状态及压力诱导, 可以认为液晶的密度保持不变, 黏度用 η_2 表示, 则表面机械阻抗可以简化为

$$Z_L = \frac{i \sqrt{i\rho\omega\eta_1^*} \tan\left(l_1 \sqrt{\frac{\omega\rho}{i\eta_1^*}}\right) + \sqrt{i\rho\omega\eta_2}}{1 + \frac{i \tan\left(l_1 \sqrt{\frac{\omega\rho}{i\eta_1^*}}\right) \sqrt{\eta_2}}{\sqrt{\eta_1^*}}}, \quad (3)$$

应用(3)式就可以对电场作用下的液晶性质变化进行定量分析.

本文采用 Maxwell 模型描述近壁面吸附层, 根据 Maxwell 模型近壁面吸附层的应变率可以用一个弹簧及黏壶的串联模型描述, 则吸附层的复剪切黏度 $\eta_1^* = \eta_1' - i\eta_1''$ 可由下式给出:

$$\eta_1^* = \frac{\eta_1}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{\eta_1\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}i, \quad (4)$$

其中 $\tau = \frac{\eta_1}{\mu_1}$ 为吸附层的松弛时间常数, η_1 为

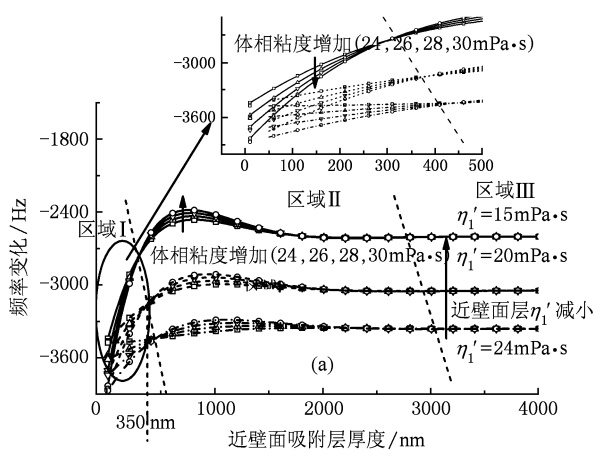
Maxwell 模型对应的吸附层黏壶黏度, μ_1 为 Maxwell 模型对应的吸附层弹簧弹性系数.

4.2. 对 5CB 液晶分子的 QCM 结果分析

结合 QCM 双层模型, 对 5CB 液晶的近壁面及体相层的黏弹性进行了分析, 根据 QCM 的频率偏移及耗散变化结果, 计算了电场作用对近壁面层黏弹性及体相层黏性的影响. 其中, QCM 的参数由厂家给出: $\rho_0 = 2.648 \text{ g/cm}^3$, $\bar{c}_{66} = 2.947 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, $f_0 = 4.962 \text{ MHz}$; 无电场作用时的体相黏度由流变仪结果给出为 $24 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 并且由流变仪的结果可以知道电场作用将引起 5CB 体相黏度增加.

由于双层模型中的吸附层厚度、黏弹性以及体相层的黏度均会影响到 QCM 的频率偏移和耗散改变, 因此本文首先分三类可能情况讨论了吸附层的黏弹性比例对 QCM 响应的影响, 并通过与图 3 所示的实验结果对比, 确定合理的吸附层膜厚范围及黏弹性比例, 最后定量计算了近壁面吸附层的膜厚及黏弹性.

4.2.1. 当近壁面吸附层表现为黏性性质主导时



这种情况下, $\omega\tau \leq 0.1$, 不同体相黏度及 η_1' 下, 频率偏移与耗散变化随中间层的厚度变化规律如图 4 所示. 沿膜厚增加的方向, 同一近壁面层 η_1' 下的不同体相黏度的膜厚-频率变化曲线有两个交点, 将不同近壁面层 η_1' 下的对应的交点用虚线连接, 可以将其分为三个区域: 在 I 区域, 频率偏移随着体相黏度的增加而减小; 在 II 区域则相反; III 区域以后, 体相黏度基本上不再影响频率的偏移. 整个膜厚变化范围内, 频率偏移都随 η_1' 的减小而增加. 5CB 液晶分子的流变仪实验结果表明, 电场对体相层的影响对应的是黏度增加, 而图 2 的 QCM 实验结果则对应于频率偏移减小及耗散变化的增加, 因此可以推知近壁面层的厚度应该落在 I 区域. 而此厚度对应的耗散变化区域也是 I 区域, 如图 4(b) 所示. 在耗散变化的 I 区域, 电场作用对应体相黏度增加, 引起耗散变化增加, 与流变仪及 QCM 的实验结果变化趋势相同. 因此, 当近壁面吸附层表现为黏性性质主导时, 综合流变仪及 QCM 实验结果, 其近壁面吸附层厚度应小于 350 nm (如图 4(a) 所示).

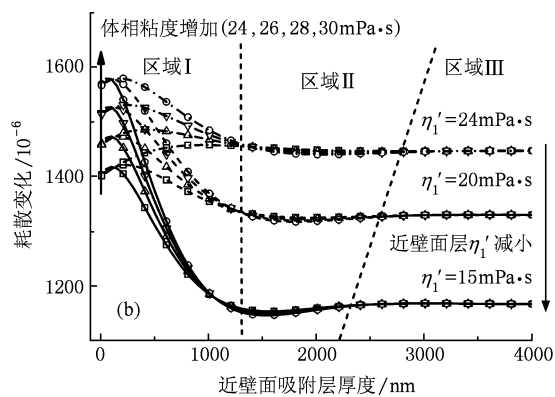


图 4 不同的体相黏度及近壁面黏弹性环境下, QCM 的频率偏移及耗散变换与近壁面吸附层厚度之间的关系 (a) 频率偏移与吸附层厚度的关系, 实线、虚线、点划线结果分别对应的近壁面层 η_1' 为 15, 20, 24 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 而同一线型中空心的方块、上三角、下三角以及圆分别对应体相黏度为 24, 26, 28, 30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$; (b) 耗散变化与吸附层厚度的关系, 其中线型、符号与近壁面、体相黏度的对应关系与 (a) 相同

4.2.2. 近壁面吸附层的黏性和弹性项相当

这种情况下, $\omega\tau = 1$, 不同体相黏度及 η_1' 下, 频率偏移与耗散变化随中间层的厚度变化规律如图 5 所示. 可以发现, 由于弹性项的增加, 图 5 可以被分为四个区域, 其中体相黏度增加引起频率偏移减小的区域除了原来的 I 区域以外, 新增加的 III 区域也满足这个条件. 但是对于这种情况, I 区域中

的频率偏移值始终小于 -3500 Hz , 与图 3 中的实验结果不符合; 而 III 区域中, 要使无电场作用时的频率偏移达到 -3000 Hz (实验结果), 其吸附层 η_1' 需要进一步增大而大于 $24 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 相应于耗散变化要达到 1200×10^{-6} , 其吸附层 η_1' 需要进一步减小而小于 $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. 这种情况下, III 区域的频率偏移与耗散变化量不可能同时与图 3 中的实验结果符合. 因

此,5CB 液晶近壁面吸附层的黏性项与弹性项相当的假设是不合理的.

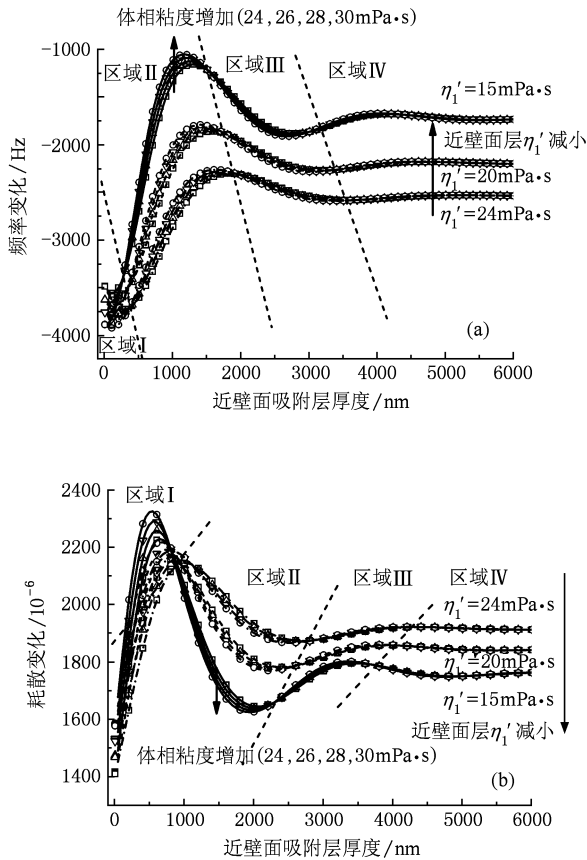


图5 不同的体相黏度及近壁面黏弹性环境下,QCM 的频率偏移及耗散变换与近壁面吸附层厚度之间的关系 (a) 频率偏移与吸附层厚度的关系,实线、虚线、点划线结果分别对应的近壁面层 η_1' 为 15,20,24 mPa·s,而同一线型中空心的方块、上三角、下三角以及圆分别对应体相黏度为 24,26,28,30 mPa·s;(b) 耗散变化与吸附层厚度的关系,其中线型、符号与近壁面、体相黏度的对应关系与(a) 相同

4.2.3. 近壁面吸附层表现为弹性性质主导时

这种情况下, $\omega\tau \geq 10$, 当 η_1'' 不变时, η_1' 的变化基本不再影响 QCM 的响应频率及耗散, 因此如果近壁面吸附层主要表现为弹性性质则电场对近壁面层的影响主要改变的是 η_1'' , 不同体相黏度及 η_1'' 下, 频率偏移与耗散变化随中间层的厚度变化规律如图 6 所示. 由于弹性项的增加, 随着膜厚的增加, 频率及耗散变化的波动也更剧烈. 要使频率变化在 -3000 Hz 附近而耗散值在 1200×10^{-6} 附近, 膜厚值只能落在 II 区域, 而 II 区域体相黏度的增加引起的是频率偏移的增加及耗散的减小, 与图 3 中 QCM 的实验结果矛盾. 因此, 5CB 液晶近壁面吸附层表现为弹性性质主导的假设是不合理的.

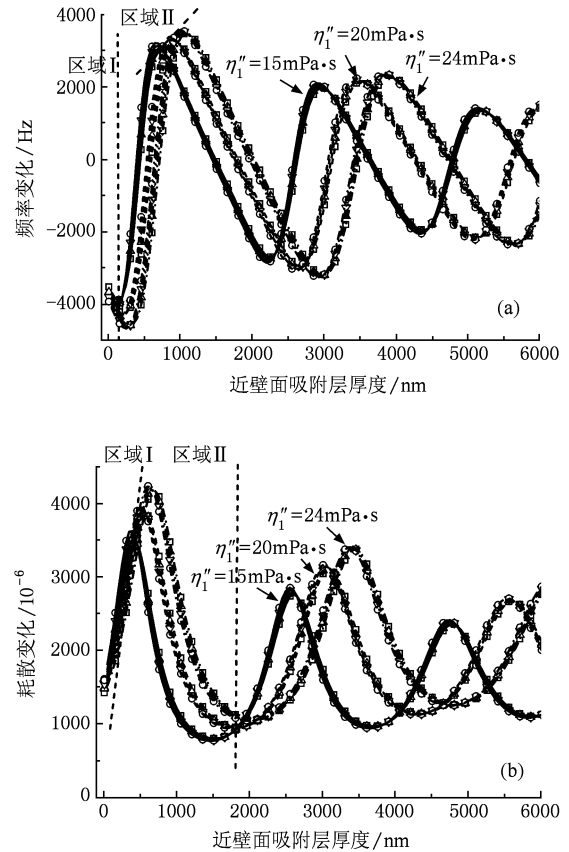


图6 不同的体相黏度及近壁面黏弹性环境下,QCM 的频率偏移及耗散变换与近壁面吸附层厚度之间的关系 (a) 频率偏移与吸附层厚度的关系,实线、虚线、点划线结果分别对应的近壁面层 η_1'' 为 15,20,24 mPa·s,而同一线型中空心的方块、上三角、下三角以及圆分别对应体相黏度为 24,26,28,30 mPa·s;(b) 耗散变化与吸附层厚度的关系,其中线型、符号与近壁面、体相黏度的对应关系与(a) 相同

通过对三种假设情况的分析及与实验结果比较, 可以得出结论: 5CB 液晶近壁面吸附层表现为黏性性质主导, 且近壁面层厚度小于 260 nm. 以此作为数值求解的初始值, 再根据近壁面层的黏弹性在电场作用下趋于稳定后(图 2 实验结果进入 II 区域)的方波电场作用下的频率及耗散变化结果即可计算出电场引起的近壁面层黏弹性及膜厚变化以及体相层的黏性变化.

4.3. 电场作用下的 5CB 液晶黏弹性变化及讨论

根据 4.2 部分的讨论, 将图 3 所示的实验结果代入(3)式, 以 $\eta_1' = 18$ mPa·s, $\eta_1'' = 1.77$ mPa·s, $l_1 = 250$ nm, $\eta_{2-U} = 26$ mPa·s 为初始值数值求解, 可以定量求得不同电场强度下近壁面层的厚度及黏弹性以及体相的黏度, 如表 1 所示.

表 1 电场作用下 5CB 液晶近壁面层复剪切黏度、厚度及体相层黏度实验结果

电场强度/ (V/cm)	近壁面层复剪 切黏度 $ \eta_1^* $ / mPa·s	近壁面 层厚度/ nm	体相层 黏度/ mPa·s
4000	13.2	103	25.9
6000	11.6	86	26.0
8000	9.4	64	26.8
10000	9.4	62	27

注: 近壁面复剪切黏度 $|\eta_1^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}$.

从表 1 结果中可以发现, 随着电场强度的增加: 1) 5CB 液晶近壁面吸附层的厚度及复剪切黏度均减小; 2) 近壁面层厚度在 100 nm 以内; 3) 体相黏度小幅增加.

通过对 5CB 液晶的分子模型分析, 可以对电场作用下体相层黏度增加及吸附层黏度减小做出如下解释: 在石英晶片的剪切诱导以及电场的共同作用下, 液晶分子长轴将与剪切方向成一定角度排列, 电场强度越大, 倾斜的角度越大. 对于体相液晶分子, 由于向列相液晶分子是交错排列的, 倾斜角的增加将导致液晶分子沿剪切方向的阻力增加从而引起黏度的增加; 而对于近壁面吸附层, 由于壁面的诱导作用, 近壁面处出现密实层, 从而使得吸附层内的液晶分子可能会分层排列, 剪切面将发生在层与层之间, 倾斜角增加将减小参与剪切的液晶分子的接触面积从而引起吸附层内黏度的减小. 关

于液晶近壁面层的分子模型假设的验证, 本课题组正通过拉曼光谱等光学技术进行直接的观测研究. 另一个点值得注意的是, 现有的研究表明 5CB 液晶近壁面层的分子排列在壁面及电场的耦合作用下将呈现出与体相液晶不同的排列形式, 从而引起 5CB 液晶的电致润湿现象^[17], 但关于 5CB 液晶电致润湿的理论研究普遍认为 5CB 液晶在近壁面层仍然是处于向列相状态, 电致润湿主要是电场对其序参数的改变导致的结果. QCM 的实验结果指出 5CB 液晶近壁面层在电场作用下的黏弹性变化有可能来源于更为有序的分层排列, 这将可能引起向列相液晶的电致润湿理论产生新的修正.

5. 结 论

在对 QCM 实验结果的分析上得出 5CB 液晶在晶片电极表面会形成近壁面吸附层, 其在电场作用下将体现出与体相层不同的性质. 利用 QCM 双层膜模型, 对 QCM 实验结果进行了定量分析, 从而求得了电场作用下, 5CB 液晶的近壁面吸附层黏弹性、厚度以及体相层液晶在高速剪切环境下的黏度. 实验结果表明, 随着电场强度的增加, 5CB 液晶近壁面吸附层的厚度及复剪切黏度均减小, 其近壁面层厚度在 100 nm 以内, 而相应的体相黏度则小幅增加. 应用液晶分子的分子模型, 可以对这一现象进行解释.

- [1] Van Aerle N A J M, Barmentlo M, Hollering R W J 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3111
- [2] Tsvetkov V A 2005 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **436** 1157
- [3] Arno D, Diethelm J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4750
- [4] Shen Mingwu, Luo Jianbin, Wen Shizhu, Yao Junbin 2001 *Chinese. Sci. Bulletin* **46** 603 (in Chinese) [沈明武、雒建斌、温诗铸、姚俊斌 2001 科学通报 **46** 603]
- [5] Mu Q Q, Liu Y J, Hu L F, Li D Y, Cao Z L, Xuan L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1055 (in Chinese) [穆全全、刘永军、胡立发、李大禹、曹召良、宣丽 2006 物理学报 **55** 1055]
- [6] Liu H W, Tang K B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 480 (in Chinese) [刘和文、唐凯斌 1996 物理学报 **45** 480]
- [7] Martinoty P, Candau S 1971 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14** 243
- [8] Kiry F, Martinoty P 1977 *J. Phys. (Paris)* **38** 153
- [9] Inoue M, Yoshino K 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **91** 2798
- [10] De Gennes P G 1974 *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, London)
- [11] Martin P C, Parodi O, Pershan P S 1972 *Phys. Rev. A* **6** 2401
- [12] Muramatsu H, Iwasaki F 1995 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258** 153
- [13] Kubono A, Akiyama R 2006 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **445** 213
- [14] McHale G, Lucklum R 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 7304
- [15] Reed C E, Kanazawa K K, Kaufman J H 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 1993
- [16] Ankit R P, Bruce A K 2009 *J. Pharm. Sci.* **98** 3108
- [17] Lelidis I 1998 *Liq. Cryst.* **25** 531

Investigation on viscoelastic behaviors of near-interface 5CB liquid crystal under electric field with quartz crystal microbalance^{*}

Xiong Yi Zhang Xiang-Jun[†] Zhang Xiao-Hao Wen Shi-Zhu

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 27 January 2010; revised manuscript received 24 February 2010)

Abstract

The influence of electric field on near-interface 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB) liquid crystal (LC) is investigated with quartz crystal microbalance (QCM). The results of QCM show that the process of frequency shifting with electric field, which reflects the viscoelasticity change of 5CB, can be divided into two parts. Then the two-layer model of 5CB is proposed to illuminate the results of QCM, thereby indicating that the effect of electric field on near-interface layer is different from on bulk layer. Quantitative analysis is carried out with two-layer model of QCM, which indicates that there is a near-interface layer of about 100nm, adsorbed on the upper electrode of quartz crystal. The complex shear viscosity of the near-interface layer decreases with electric field strength increasing, which is opposite to the rule of bulk viscosity of 5CB.

Keywords: near-interface 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) liquid crystal, quartz crystal microbalance, near-interface layer, viscoelasticities

PACC: 6470M, 4630

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50975154, 50730007), the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB607604), the National Natural Science Foundation of Innovative Research Groups of China (Grant No. 50721004).

[†] Corresponding author. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn