

文章编号:1007-2780(2016)09-0870-07

弯曲芯型向列相液晶中的挠曲电畴

袁 瑞¹, 封 贺¹, 邢红玉¹, 叶文江^{1*}, 项 颖², 井红珍², 徐鸣亚²

(1. 河北工业大学 理学院, 天津 300401; 2. 广东工业大学 信息工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 弯曲芯型向列相 (BCN) 液晶在一定的低频电压和温度下会产生挠曲电畴, 出现明暗相间的周期结构。本文使用偏光显微镜 (BX-51) 和电荷耦合元件 (CCD) 探测了 BCN 中挠曲电畴的周期大小变化与电压及温度的关系, 并使用光学衍射技术对该周期结构进行了验证。实验结果表明: 温度达到 95 ℃, 并且外加电压达到 25 V 时, BCN 液晶的挠曲电畴条纹结构首次出现。在温度一定的条件下, 畴的周期随外加电压的增大而逐渐减小; 而电压一定的条件下, 周期结构的对比度随温度的升高逐渐变得模糊, 必须增大外加电压才能使模糊的周期结构重新变得清晰。本研究对探索 BCN 液晶在液晶光栅领域的应用与发展具有一定的指导意义。

关 键 词: BCN 液晶; 挠曲电畴; 阈值电压; 液晶光栅

中图分类号: O436.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163109.0870

Flexodomain in BCN liquid crystal

YUAN Rui¹, FENG He¹, XING Hong-yu¹, YE Wen-jiang^{1*}, XIANG Ying²,
JING Hong-zhen², XU Ming-ya²

(1. *School of Sciences, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;*
2. *School of Information Engineering, Guangdong University of Technology,*
Guangzhou 510006, China)

Abstract: Bent-core nematic (BCN) liquid crystal under a certain low frequency voltage and temperature will produce flexodomain, a spatially periodic array of bright and dark stripes. Through polarizing microscope (BX-51) and charge coupled device (CCD), the change of periodic flexodomain under different applied voltages and temperatures were explored. The periodic structure was verified by using the optical diffraction technology, too. The results show that flexodomain first appears when the

收稿日期: 2016-06-28; **修订日期:** 2016-07-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 11274088, No. 11374087, No. 11304074); 河北省自然科学基金 (No. A2014202123); 广东省科技计划项目 (No. 2014A050503064, No. 2016A050502055); 河北省教育厅项目 (No. QN2014130); 河北省高校重点学科资助课题

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 11274088, No. 11374087, No. 11304074); Natural Science Foundation of Hebei Province (No. A2014202123); Science and Technology Plan Project of Guangdong Province (No. 2014A050503064, No. 2016A050502055); Research Project of Hebei Education Department (No. QN2014130); Key Subject Construction Project of Hebei Province University.

* 通信联系人, E-mail: wenjiang_ye@hebut.edu.cn

applied voltage is 25 V and the temperature is 95 °C, and the period of flexodomain decreases with the increase of applied voltage as the temperature is a certain value. In addition, when the voltage is a certain value, the contrast of periodic structure will become blurry with the increase of temperature and the blurry stripes become clear again only when the applied voltage increased. This research has a certain guiding significance on the application and development of BCN liquid crystal in liquid crystal grating.

Key words: BCN liquid crystal; flexodomain; threshold voltage; liquid crystal grating

1 引言

作为一种功能材料,液晶除了在显示领域应用外,也被用来调整光学特性,比如光束整形、可切换的全息图和自适应光学器件,而且这一领域的应用变得越来越重要^[1]。20 世纪 90 年代,弯曲芯型向列相(Bent-Core Nematic: BCN)液晶被发现,并得到人们广泛关注,它属于一种比较特殊的向列相液晶材料^[2]。不同于普通的棒状液晶分子,BCN 液晶分子具有独特的 V 形分子结构,并且具有一些特殊的光电特性^[3],在光信息处理^[1]、非线性光学材料、液晶显示器、可调光栅^[4]等领域都有着很好的应用前景。

液晶的展曲或弯曲形变有可能引起液晶的极化,反过来电场也可能使液晶发生形变,这就是所谓的挠曲电效应^[5]。挠曲电是不稳定的,处于向列相的液晶分子,当外加电压达到阈值电压 V_c 时,液晶分子由于挠曲电效应发生形变,形成明暗相间的周期性条纹,这些由挠曲电效应引起的条纹结构称为挠曲电畴^[6-9]。这种间隔的条纹方向平行于液晶指向矢的初始方向,并首先由 Vistin^[10]发现。BCN 液晶挠曲电畴的出现与施加的外部电压频率有关,且不同的 BCN 液晶材料出现的挠曲电畴图案也不尽相同^[11]。研究发现,7P-CF₂O-ODBP 这种 BCN 液晶材料在低频电压驱动下能够出现条纹状液晶畴,条纹宽度在 1~10 μm 之间,而且条纹在外加可调电压下可以连续出现和消失,通过偏光显微镜能够很方便地观测到^[4]。BCN 液晶的挠曲电畴状态会受到温度的影响,为了 BCN 液晶更好地投入到实际应用中,研究相应的 BCN 液晶在不同温度下的挠曲电畴状态会如何变化是很重要的。

本文利用精密热台(LTS350)、信号发生器(DG4062)、高压放大器(HA-205)、偏光显微镜

(BX-51)和电荷耦合元件(CCD)观测并记录了 BCN 液晶在不同温度及电压下的挠曲电现象,研究了电压和温度对 7P-CF₂O-ODBP 这种 BCN 液晶挠曲电畴的影响,总结了挠曲电畴条纹结构随电压和温度的变化规律,为 BCN 液晶在液晶可调光栅器件的应用提供了实验依据。

2 BCN 液晶

BCN 液晶在常温下呈晶体,当升高到一定温度时,BCN 液晶将由固态变为液晶态。和一般的液晶分子不同的是,BCN 液晶分子具有特殊的弯曲刚性硬核结构,实验中所用 BCN 液晶材料为 7P-CF₂O-ODBP,其分子结构如图 1 所示,相变变化为:固态-77°C-近晶相-90.3°C-向列相-131.5°C-各向同性相。BCN 液晶分子主要由三部分组成:弯曲中心结构、两边棒状侧链和接于侧链的末端基团,其分子结构和分子之间的相互作用对液晶极性手征性的出现以及液晶的相态都有很大的影响。

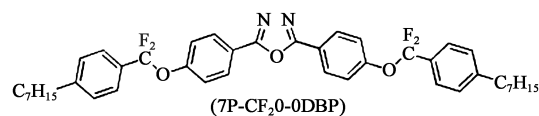


图 1 BCN 液晶分子结构

Fig.1 Structure of BCN liquid crystal molecule

图 1 所示的 BCN 液晶分子结构类似于香蕉型结构,在外加电压作用下,液晶指向矢发生形变时会出现极化现象,称为挠曲电极化,如图 2 所示。挠曲电极化强度矢量 $\mathbf{P}_f$ 与指向矢一阶空间微分成正比,满足的普遍表达形式为

$$\mathbf{P}_f = e_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} + e_{33}(\nabla \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}, \quad (1)$$

其中: e_{11} 和 e_{33} 分别为展曲和弯曲挠曲电系数, $\mathbf{n}$ 为液晶指向矢单位矢量。在直流电压下,由于挠曲电的内部相互作用克服弹性能和介电自由能的

增加, 挠曲电畴图案是平衡形变, 比挠曲电不存在时的液晶分子排列状态具有更低的自由能^[12], 挠曲电效应引起的自由能密度为:

$$f_{\text{flex}} = -\mathbf{P}_f \cdot \mathbf{E}, \quad (2)$$

E 为施加的外部电场。挠曲电畴仅仅在组合参数 $|\mu| = (\epsilon_0 \epsilon_a K) / (e_{11} - e_{33})^2 < 1$ 时出现, 这里 K 是平均弹性系数, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_a 为液晶的介电各向异性。最近, 一个更精确的理论已提出并用于分析弹性各向异性, 证明了挠曲电畴仅仅出现在 μ 的一个很小的区间内^[13]。由于 μ 的限制, 适合研究挠曲电的向列相液晶的数量减少了很多。事实上, 仅有少量化合物被发现能够产生挠曲电畴现象^[10, 14-21]。在液晶盒中, BCN 液晶分子由于挠曲电的作用, 会形成了明暗相间的条纹, 条纹的宽窄与外加电场有直接的关系^[4, 11]。

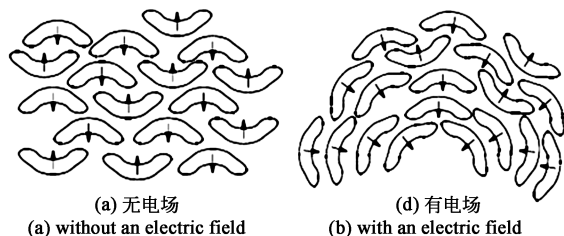


图 2 香蕉型液晶分子形变引起的极化

Fig. 2 Distortion-induced polarization of banana-shaped liquid crystal molecules

3 实验观测与分析

在净室中将擦拭干燥过的平行排列液晶空盒摆放并固定在热台上, 使用镊子夹取适量处于固态的 BCN 液晶放于液晶盒两个开口处的其中一个。通过热台加热 BCN 液晶到其熔点以上, 使处于固态的液晶材料完全变成液晶态。处于液晶态的 BCN 液晶由于毛细作用会扩散到液晶空盒中, 同时注意不要让液晶顺着盒外的边缘流下, 防止液晶盒的另一个开口被液晶封住, 影响液晶的灌注。当液晶流满整个液晶空盒后, 用镊子将液晶盒从热台上取下。在液晶盒两个开口处涂抹封口胶并在紫外光灯下曝光固化, 完成实验用液晶盒的制备。

将制作完成的 BCN 液晶盒固定于精密热台支架上(可通过热台调整显微镜观测的液晶盒区域), 并由热台主机控制热台温度。由于信号发生

器产生的电压幅度有限, 使用高压放大器对小电压信号放大, 放大后的电压信号直接施加在液晶盒两端。使用 CCD 观察并记录液晶盒内 BCN 液晶在不同温度和电压下的挠曲电畴状态。

由于 BCN 液晶的挠曲电畴出现在直流电压或低频交流电压下, 所以, 实验中选择信号发生器产生方波信号, 频率为 0.002 Hz。在显微镜下, 可以明显地看到 BCN 液晶的挠曲电畴产生的明暗相间的条纹, 类似于光栅结构。由光栅方程

$$d \sin \theta = m \lambda, \quad (3)$$

其中: d 为光栅常数, θ 为衍射角, m 为衍射级次, 在入射光波长确定的条件下, 衍射光斑图样与挠曲电畴的条纹宽度和液晶盒与接收屏之间的间距有关。由于改变电压或温度都会影响条纹宽度和清晰度, 进而影响光栅常数, 所以, 在不同电压和温度下观察到的衍射光斑图样也是不同的。实验中, 用热台对液晶盒加热, 使 BCN 液晶处于液晶相, 大约在 95 °C 时, BCN 液晶就可以呈现较好的液晶状态。此时, 通过施加外部电压, 大约为 25 V, 即可以通过 CCD 观测到 BCN 液晶的挠曲电畴。然后, 使用 632.8 nm 的激光照射 BCN 液晶盒, 在衍射区域固定的接收屏(白纸)接收到衍射图案。调节温度为 100 °C, 外加电压分别为 25 V、30 V、35 V、40 V 得到的挠曲电畴和相应的衍射图案如图 3 所示。

实验发现, 如图 3(a), 在温度 100 °C, 电压达到 25 V 左右时, BCN 液晶已经呈现出条纹状挠曲电畴, 此时的条纹宽度为 4.8 μm , 在接收屏上能够看到衍射光斑。随着电压的依次升高, 挠曲电畴的条纹宽度不断减小, 衍射光斑的间距也随之增大, 如图 3(b)、3(c)、3(d) 所示。通过偏光显微镜, 分别测量了 25 V、30 V、35 V 和 40 V 下挠曲电畴的条纹宽度依次为 4.8 μm 、3.4 μm 、2.8 μm 和 2.4 μm 。考虑到所用 BCN 液晶为负性液晶, 在外加电场的作用下, 液晶分子长轴将会垂直于电场方向排列。由于挠曲电效应与电场的作用是一次相关性, 而介电效应与电场的作用是二次相关性, 在小电压下, 一方面液晶分子垂直于电场方向排列, 另一方面挠曲电效应比介电效应更明显, 所以会出现如图 2(b) 所示的挠曲电极化现象, 在实验上就会观测到明显的挠曲电畴。随着电压的升高, 介电效应更加明显, 平衡状态的挠曲电畴会变得更小, 因此, 实验上就会观测到挠曲电

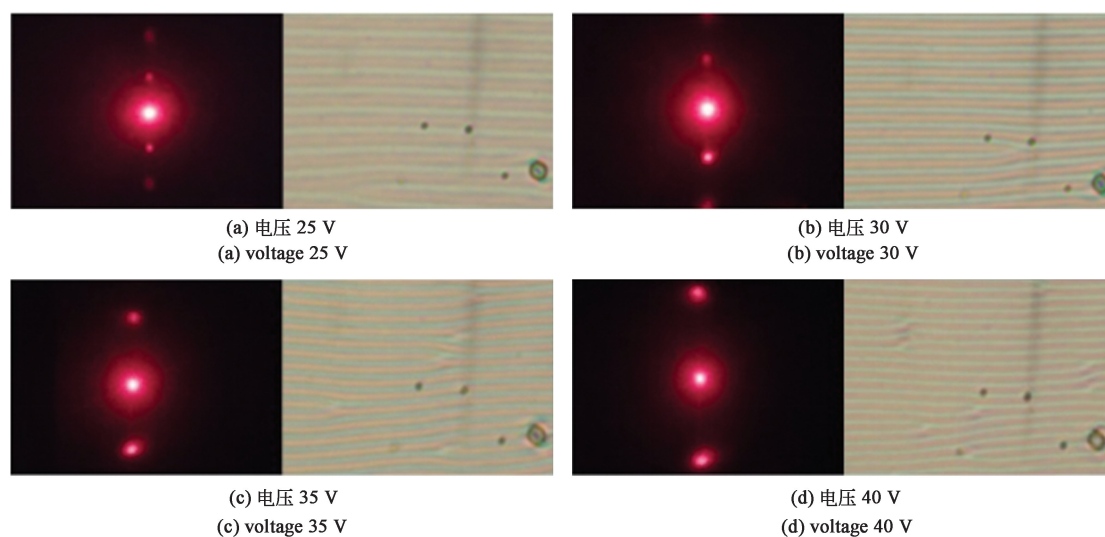


图3 温度 100 °C, 方波频率 0.002 Hz 下衍射图案和挠曲电畴

Fig.3 Diffraction patterns and flexodomains under the temperature of 100°C and square waveform with the frequency of 0.002 Hz

畴的条纹宽度会随着电压的升高而变窄。

当在显微镜下观测到较为明显的挠曲电畴时,固定电压,逐渐提高温度,挠曲电畴会逐渐消失。温度升高后,通过增大施加的外部电压,消失的挠曲电畴又再次出现。为了研究温度对 BCN 液晶挠曲电畴的影响,分别选取电压为 25 V 和 40 V,改变温度,观测挠曲电畴变化及相应的衍射图样变化,如图 4 所示。对比图 4(a)与 4

(b)和 4(c)与 4(d),可以发现:相同电压下,挠曲电畴随温度的升高逐渐减弱直至消失,对应的衍射光斑亮度也逐渐减弱。对比图 4(a),4(b)和 4(d),可以发现:在相同电压下,尽管温度升高导致挠曲电畴消失,但是增大电压又会使挠曲电畴重新出现。对比图 4(a)和 4(c),可以发现:在相同温度下,电压的升高导致了挠曲电畴宽度的下降。

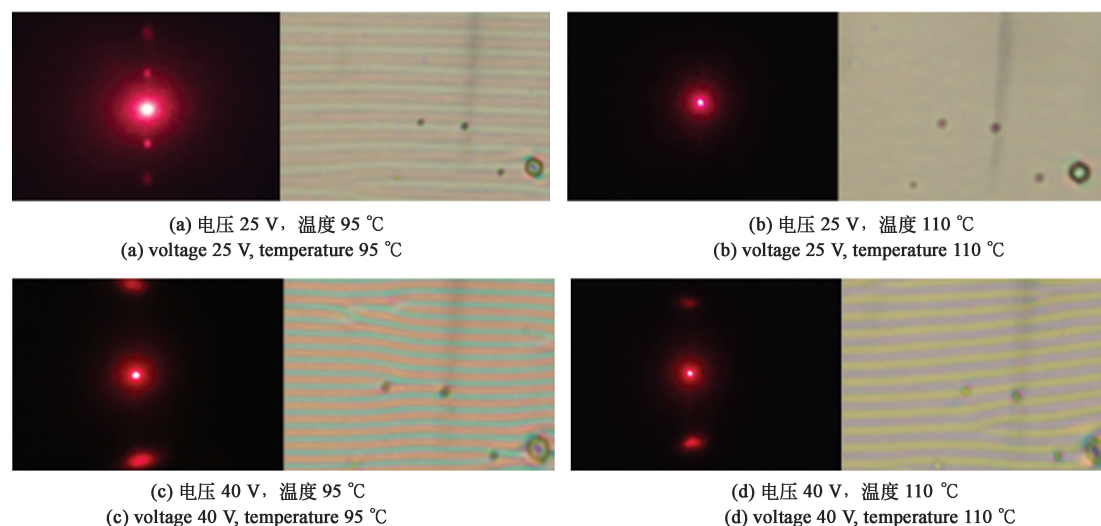


图4 不同电压和温度下挠曲电畴及衍射图案

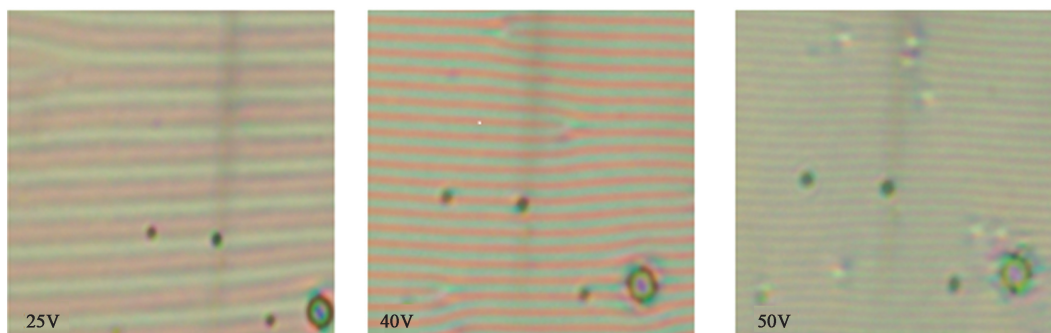
Fig.4 Diffraction patterns and flexodomains under different voltages and temperatures.

挠曲电畴是不稳定的,当出现挠曲电畴时,由于温度的升高,液晶分子热运动加剧,平衡的挠曲

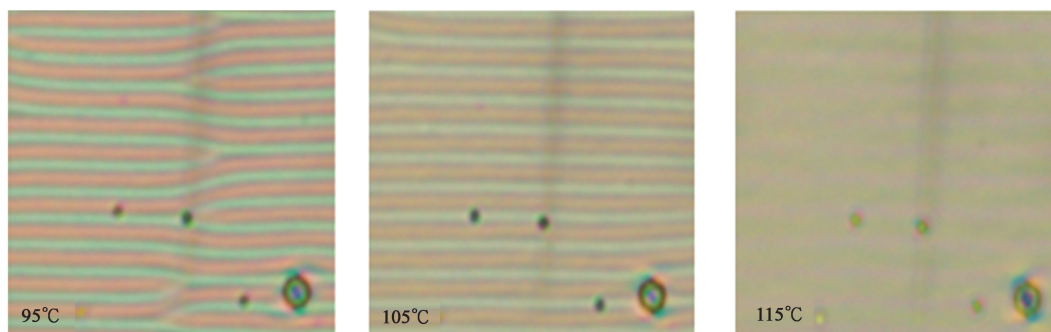
电畴遭到破坏,这时挠曲电畴条纹结构在实验观测上会变得模糊,但是,通过提高施加的电场,这

种平衡状态的挠曲电畴能够得到一定的改善。为了进一步说明温度和电压对 BCN 液晶挠曲电畴的影响,实验上通过显微镜分别观测了温度为 95 °C,外加电压分别为 25 V、40 V 和 50 V 时以及外加电压为 30 V,温度分别为 95 °C、105 °C 和 115 °C 时的挠曲电畴图案,如图 5 所示。从图 5 (a)中可以明显的看到:在相同的放大倍数下,从左到右电压依次增大,BCN 液晶的挠曲电畴条纹

宽度明显变窄,间距也在变窄,并且从图 5(a)中可以看到,40 V 对应的挠曲电畴相比较 25 V 对应的挠曲电畴更加清晰,电场的增大对挠曲电畴的平衡起到了一定的作用,再增大电压,介电效应起主要作用,这种条纹结构将会消失。图 5(b)中,挠曲电畴条纹结构随着温度的升高变得模糊,直至消失不见,温度破坏了处于平衡状态的挠曲电畴结构。



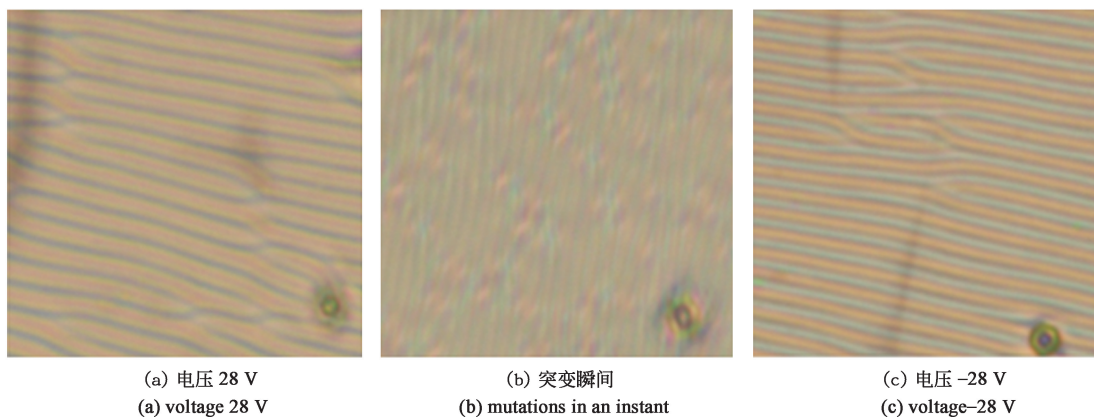
(a) 温度 95 °C, 电压分别为 25 V、40 V 和 50 V
(a) temperature 95 °C, voltage 25 V, 40 V and 50 V, relatively



(b) 电压 30 V, 温度分别为 95 °C、105 °C、115 °C
(b) voltage 30 V, temperature 95 °C, 105 °C and 115 °C, relatively

图 5 温度或电压一定时挠曲电畴随电压或温度的变化

Fig.5 Variation of flexodomains with voltage or temperature under the certain temperature or voltage



(a) 电压 28 V
(a) voltage 28 V

(b) 突变瞬间
(b) mutations in an instant

(c) 电压 -28 V
(c) voltage -28 V

图 6 温度为 100 °C 时电压由 28 V 突变为 -28 V 时挠曲电畴

Fig.6 Flexodomains under the mutational voltage from 28 V to -28 V with the temperatue of 100 °C

当外加低频交流电压突变时,BCN 液晶的挠曲电畴也是不稳定的。图 6 记录了温度在 100℃,外加电压由 28 V 突变到 -28 V 时 BCN 液晶挠曲电畴的变化。图 6(a)和图 6(c)分别是外加电压为 28 V 和 -28 V 达到稳定时挠曲电畴图案;图 6(b)是电压突变瞬间的变化,挠曲电畴处于不稳定状态。

4 结 论

本论文研究了温度和电压对 BCN 液晶挠曲电畴的影响。实验观测了挠曲电畴随温度和电压变

化的现象,发现 BCN 液晶的挠曲电畴为条纹结构,类似于光栅结构,并基于该结构进行了光栅衍射实验。实验结果表明,在温度一定时,随着外部施加电压的增大,BCN 液晶的挠曲电畴条纹宽度会逐渐变窄,同时条纹间距也会变小;当外部施加电压一定时,随着温度的升高,挠曲电畴条纹会逐渐消失,直至不见,此时,适当增大外部施加电压,挠曲电畴又会重新出现。BCN 液晶对制作液晶光栅具有一定的应用价值,可以通过外加电压改变衍射点间距,并能够通过改变温度来改变光栅的衍射效率。考虑到挠曲电畴在液晶可控光栅方面的应用,在未来,开发室温 BCN 液晶材料是很重要的任务。

参 考 文 献:

- [1] XIANG Y, LIU Y K, ZHANG Z Y, *et al.* Observation of the photorefractive effects in bent-core liquid crystals [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(3): 3434-3444.
- [2] 杜琼,游红军,汪晓燕,等.弯曲型向列相液晶研究进展[J].液晶与显示,2011,26(6):719-726.
DU Q, YOU H J, WANG X Y, *et al.* Progress of bent-core nematic liquid crystals [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2011, 26(6): 719-726. (in Chinese)
- [3] XU M Y, LIU Y K, XIANG Y, *et al.* A fast light-induced grating in bent-core nematic liquid crystals with in-plane switching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(8): 083507.
- [4] XU M Y, ZHOU M J, XIANG Y, *et al.* Domain structures as optical gratings controlled by electric field in a bent-core nematic[J]. *Opt. Express*, 2015, 23(12): 15224-15234.
- [5] 谢毓章.凝聚态物理学丛书:液晶物理学[M].北京:科学出版社,1998.
XIE Y Z. *Condensed Physics Books: Physics of Liquid Crystal* [M]. Beijing: Science Press, 1998. (in Chinese)
- [6] BUKA Á, ÉBER N. *Flexoelectricity in Liquid Crystals: Theory, Experiments and Applications* [M]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2012.
- [7] BARNIK M I, BLINOV L M, TRUFANOV A N, *et al.* Flexo-electric domains in liquid crystals [J]. *J. Phys. France*, 1978, 39(4): 417-422.
- [8] SCHILLER P, PELZL G, DEMUS D. Analytical theory for flexo-electric domains in nematic layers [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1990, 25(1): 111-116.
- [9] SALAMON P, ÉBER N, KREKHOV A, *et al.* Flashing flexodomains and electroconvection rolls in a nematic liquid crystal [J]. *Phys. Rev. E*, 2013, 87(3): 032505.
- [10] VISTIN L K. Electrostructural effect and optical properties of a certain class of liquid crystals and their binary mixtures [J]. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 1970, 15(3): 514-515.
- [11] XIANG Y, LIU Y K, BUKA Á, *et al.* Electric-field-induced patterns and their temperature dependence in a bent-core liquid crystal [J]. *Phys. Rev. E*, 2014, 89(1): 012502.
- [12] BOBYLEV Y P, PIKIN S A. Threshold piezoelectric instability in a liquid crystal [J]. *Sov. Phys. JETP*, 1977, 45(1): 195-198.
- [13] KREKHOV A, PESCH W, BUKA Á. Flexoelectricity and pattern formation in nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. E*, 2011, 83(5): 051706.
- [14] BARNIK M I, BLINOV L M, TRUFANOV A N, *et al.* Flexo-electric domains in liquid crystals [J]. *J. Phys. France*, 1978, 39(4): 417-422.
- [15] HINOV H P, VISTIN L K. Parallel and cross-like domains due to d. c. and low frequency (< 2 Hz) electric fields in nematic liquid crystal layers with negative dielectric anisotropy [J]. *J. Phys. France*, 1979, 40(3): 269-292.

- [16] SCHILLER P, PELZL G, DEMUS D. Analytical theory for flexo-electric domains in nematic layers [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1990, 25(1): 111-116.
- [17] DELEV V A, KREKHOV A P, KRAMER L. Crossover between flexoelectric stripe patterns and electroconvection in hybrid aligned nematics [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, 2001, 366(1): 849-856.
- [18] KUMAR P, KRISHNAMURTHY K S. Gradient flexoelectric switching response in a nematic phenyl benzoate [J]. *Liq. Cryst.*, 2007, 34(2): 257-266.
- [19] MAY M, SCHÖPF W, REHBERG I, *et al.* Transition from longitudinal to transversal patterns in an anisotropic system [J]. *Phys. Rev. E*, 2008, 78(4): 046215.
- [20] ÉBER N, PALOMARES L O, SALAMON P, *et al.* Temporal evolution and alternation of mechanisms of electric-field-induced patterns at ultralow-frequency driving [J]. *Phys. Rev. E*, 2012, 86(2): 021702.
- [21] SALAMON P, ÉBER N, KREKHOV A, *et al.* Flashing flexodomains and electroconvection rolls in a nematic liquid crystal [J]. *Phys. Rev. E*, 2013, 87(3): 032505.

作者简介:袁瑞(1992—),男,江苏连云港人,硕士研究生,主要从事液晶与液晶器件物理方面的研究。E-mail: rui_yuan-edu@163.com

叶文江(1976—),男,河北石家庄人,博士,副教授,主要从事液晶与液晶器件物理方面的研究。E-mail: wen-jiang_ye@hebut.edu.cn