

文章编号:1007-2780(2017)05-0361-06

香蕉形液晶中非标准的电流体效应

井红珍¹, 项颖^{1*}, 王峰¹, 徐鸣亚¹, 叶文江², 袁瑞², 何春³

(1. 广东工业大学 信息工程学院, 广东 广州 510006;

2. 河北工业大学 理学院, 天津 300401; 3. 河源思比电子有限公司, 广东 河源 517000)

摘要:本文重点介绍了香蕉形液晶中的电流体效应。由于具有独特的 V 形分子结构, 香蕉形液晶的电输运参数与传统的棒状液晶非常不同, 从而引发了非标准的电流体效应。通过改变外加电场频率、幅度、极性以及温度详细研究了这种新的流体动力学行为, 为将来物理模型的建立提供了良好的实验基础。

关键词:香蕉形液晶; 非标准电流体; 电流体效应的操控

中图分类号: O436 文献标识码: A doi:10.3788/YJYXS20173205.0361

Non-standard electro-convection effects in bent-core nematic liquid crystals

JING Hong-zhen¹, XIANG Ying^{1*}, WANG Feng¹, XU Ming-ya¹,

YE Wen-jiang², YUAN Rui², HE Chun³

(1. *School of Information Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;*

2. *School of Sciences, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;*

3. *HeyuanTop Strategy Electronics Co., Ltd., HeYuan 517000, China*)

Abstract: The effects of the electro-convection in bent-core nematic (BCN) liquid crystals (LCs) are demonstrated. Because of the unique V shape structure, the electrical transport parameters of the BCN LCs are very different from that of traditional rod like (LC), which can lead to the non-standard electro-convections. We systematically study these new behaviors via changing the frequency, amplitude, polarity of the driving electric field and the temperature.

Key words: bent-core nematic liquid crystals; non-standard electro-convection; electric field

收稿日期: 2017-02-10; 修订日期: 2017-03-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.11374067); 广东省科技计划项目 (No.2014A050503064, No.2016A050502055; No.2016A030313698); 河北省自然科学基金 (No.A2014202123); 河北省教育厅项目 (No.QN2014130)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11374067); Science and Technology Plan Projects of Guangdong Province (No.2014A050503064, No.2016A050502055, No.2016A030313698); Project in Hebei Province Department of Education (No.QN2014130)

* 通信联系人, E-mail: xiangy@gdut.edu.cn

1 液晶中电流体效应的起源

液晶是一种非常重要的电光材料,同时具有晶体的各向异性和流体的流动性。液晶分子能在外电场下发生形变和流动,诱导出光学双折射变化,产生非线性光学效应。液晶电流体效应就是其中最典型的液晶非线性行为。Williams 与 Kapustin^[1]很早就发现,恒温下的负性向列相液晶,在直流或者低频交流电场作用下,当外加电压达到一定阈值时会呈现出非均匀周期排列的 Williams 畴,称为电流体效应(electroconvection effect, EC)。其特征是条纹粗直且对比度很高,条纹方向垂直于液晶分子的初始取向 n_0 ,周期大约为 $2d$ (d 为液晶层厚度)^[2]。

其机理得到深入研究,即在外加强电场的情况下,不仅液晶分子的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 会起作用,而且电导率各向异性 $\Delta\sigma$ 也会起作用,最初,基于 Carr^[3] 和 Helfrich^[4] 理论建立的一维模型通过反馈机制解释了畴的形成:由于导电各向异性,指向矢倾斜角的周期性波动造成了空间电荷的分离,作用在空间电荷上的库仑力诱发电荷涡流,会对指向矢产生不稳定的力矩。在电压高于阈值电压 V_c 的情况下,这种反馈变为正反馈,因此,指向矢的波动转变为宏观上的光栅。该理论模型后来被推广到三维模型,也就是标准的 EC 模型^[5-6]。标准模型的阈值电压 V_c 和临界波矢量 q_c 取决于输运参数^[7],如介电系数、电导率、弹性系数、粘度系数和挠曲电系数。EC 标准模型也适用于解释介电各向异性大于 0,导电各向异性小于 0 的($\epsilon_a > 0, \sigma_a < 0$) 向列相液晶畴的形成机理^[8]。由于畴的性质和微观机理与液晶的参数和性质密切相关,因此可以通过研究电流体不稳定效应来揭示液晶在外场下的运动规律。

最近,香蕉形液晶的问世,使得液晶电流体方面的工作重新焕发生机^[9-13]。大量的实验表明,香蕉形液晶中能够出现很多非标准畴,但无法用传统的 Carr-Helfrich 模型来描述。一个典型代表就是向列相液晶中($\epsilon_a < 0, \sigma_a < 0$) 的纵向畴图案^[14-15] 也就是畴平行或者略微倾斜于 n_0 。对比与上边讨论的情况, σ_a 的改变,转变了空间电荷的极性以及流动的方向;因此流动诱导的力矩

是稳定的。最近发现在标准模型中包含挠曲电效应可以对非标准畴提供了一个解释,就是在这种情况下,周期性形变的挠曲电极化,会导致额外的电荷分离,驱动转变^[16]。

2 香蕉形液晶的分子结构

如图 1 所示为一种香蕉形液晶分子(7P-CF₂O-ODBP)的分子结构式及相序图。图 1 中给出的相变温度表明其拥有低熔点、低清亮点及宽向列域。香蕉形液晶分子呈现出特殊的 V 形结构,并且在分子的两个末端有多种功能团,因此具有与传统的棒状液晶完全不同的物理性质。

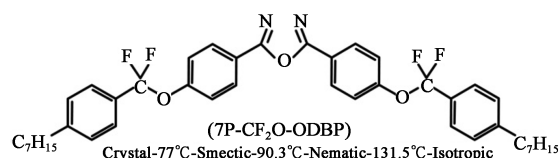


图 1 香蕉形液晶(7P-CF₂O-ODBP)的分子结构图

Fig.1 Structural formula and phase sequence of the 2,5-bis (4-(difluoro (4-heptylphenyl) methoxy) phenyl)-1,3,4-oxadiazole (7P-CF₂O-ODBP) BCN compound

3 香蕉形液晶中电流体效应的操控

在本文中,我们试图通过改变外加电场与温度等条件来揭示这种新效应的特性,为研究其内在机理做好准备。

3.1 电流体效应与驱动频率的关系

EC 与驱动电场的 f 非常密切,在不同频域范围激发出的畴(domain)具有显著不同的行为。

3.1.1 低频电场诱导下的电流体不稳定效应

在频率 $f < f_{c1} = 25$ Hz 下,我们观察到倾斜畴(oblique rolls(OR))。该畴的形貌由电场的极性决定,在后面的 3.2 部分具体讨论。随着电场强度的增加,这种具有时间非对称的 OR 畴将会转化成具有时间对称的第二类宽纹畴(thewavy pattern (PWsec))。很显然两种畴具有完全不同的取向和周期,它们相互之间的变化是相变行为。另外,我们还观察到这些电流体畴不仅有形貌的变化,而且阈值电压也具有不同的频率关系,如图 2。

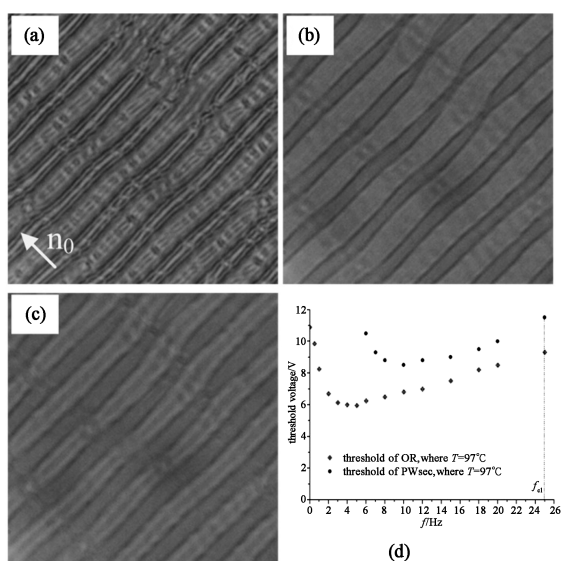


图2 低频 ac 在强电场作用下诱导的第二类宽纹畴 PWsec. (a) 正半周出现的 PWsec, (b) 正负交界处出现的 PWsec, (c) 负半周出现的 PWsec. 图像尺寸 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, $f = 12\ \text{Hz}$, $U = 10.0\ \text{V}$, $T = 97\ ^\circ\text{C}$. 白色箭头代表液晶的取向 n_0 . (d) 倾斜畴和第二类宽纹畴 PWsec 的阈值电压与 ac 驱动频率的关系.

Fig.2 Representative snapshots of the low frequency ac voltage driven prewavy pattern. (a) PWsec in the positive half period; (b) PWsec around the zero crossing of the voltage; (c) PWsec in the negative half period. All snapshots are of $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ size. The white arrows indicate the initial director n_0 , the polarizer direction is vertical. $f = 12\ \text{Hz}$, $U = 10.0\ \text{V}$, (d) Frequency dependence of the threshold voltages of OR[±] and PWsec. $T = 97\ ^\circ\text{C}$.

3.1.2 中频电场诱导下的电流体不稳定效应

随着电压频率 ($f > f_{c1}$) 的逐步升高 ($f_{c2} < f < f_{c3}$), 会出现新的“之”字形电流体畴 (zigzag 畴). 光学畴的形貌随着电压频率发生变化, 参见图 3(a), (b), (c). 另外, 还观察到 zigzag 畴的阈值电压与驱动频率之间的关系, 见图 3(d).

3.1.3 高频电场诱导下的电流体不稳定效应

如果驱动的频率足够高 ($f_{c3} < f < f_{c4}$), 系统又会出现一种第一类的宽纹畴 (PWprim), 见图 4. 有必要指出的是, 此时出现的 PWprim,

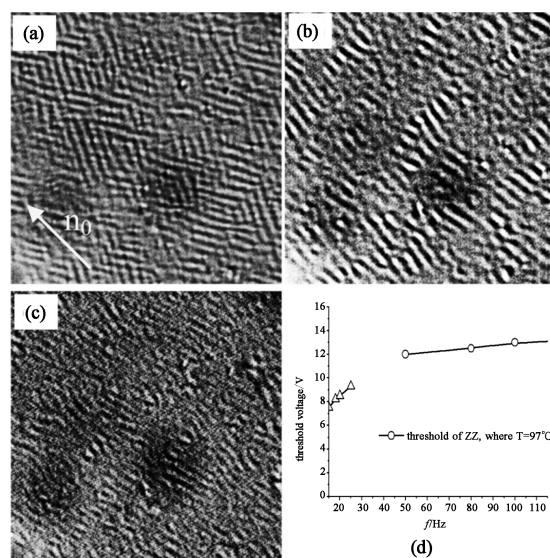


图3 中频 ac 诱导的 zigzag 畴, 图像尺寸 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, 白色箭头代表液晶的取向 n_0 , $T = 97\ ^\circ\text{C}$. (a) $f = 50\ \text{Hz}$, $U = 7\ \text{V}$, (b) $f = 1\ 000\ \text{Hz}$, $U = 13\ \text{V}$, (c) $f = 2\ 000\ \text{Hz}$, $U = 20\ \text{V}$. (d) zigzag 光学畴的阈值电压与 ac 驱动频率的关系

Fig.3 Representative snapshots of the medium frequency ac voltage driven oblique roll (ZZ) pattern. (a) $f = 50\ \text{Hz}$, $U = 7\ \text{V}$; (b) $f = 1\ 000\ \text{Hz}$, $U = 13\ \text{V}$; (c) $f = 2\ 000\ \text{Hz}$, $U = 20\ \text{V}$. All snapshots are of $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ size. The white arrows indicate the initial director n_0 , the polarizer direction is vertical. (d) more detail the neighborhood of the frequency gap $25\ \text{Hz} < f < 50\ \text{Hz}$, where no regular patterns could be observed. $T = 97\ ^\circ\text{C}$.

虽然与低频出现的 PWsec 的形貌比较类似, 但是两者有不同的起源: 前者是直接诱导产生, 无论是增大或者减小电压, 都不会有其它光学畴产生; 后者是在产生 OR 的基础上, 随着电场强度的增加才能出现, 是两种畴的相变. PWprim 光学畴的形貌、阈值电压与频率的关系分别如图 4 所示.

3.2 电流体效应与驱动电场极性的关系

特别有趣的是, 在低频率 $f < f_{c1} = 25\ \text{Hz}$ 范围内, 我们观察到倾斜畴 (oblique rolls (OR)) 的形貌随驱动电场的极性变化. 即在驱动 ac 的正半周或负半周的时间段内, 会分别出现形貌完全

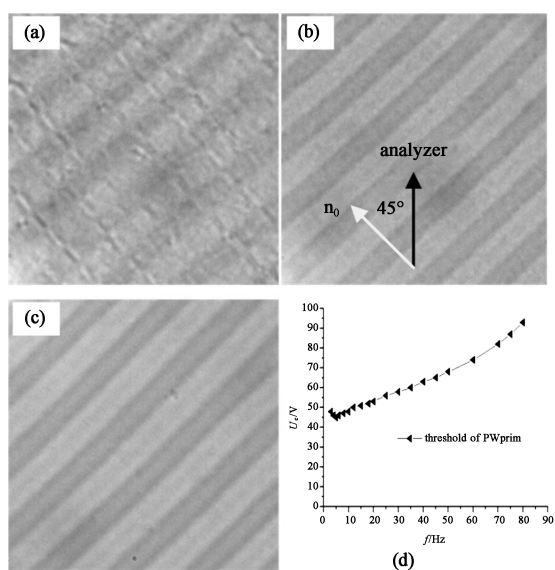


图 4 高频 ac 诱导的 PWprim 光学畴以及光学畴的阈值电压与 ac 驱动频率的关系, 图像尺寸 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, 白色箭头代表液晶的取向 n_0 , 黑色箭头代表偏振片的方向 $T=97^\circ\text{C}$. (a) $f=4 \text{ kHz}$, $U=45 \text{ V}$. (b) $f=20 \text{ kHz}$, $U=53 \text{ V}$, (c) $f=70 \text{ kHz}$, $U=82 \text{ V}$, $T=97^\circ\text{C}$. (d) PWprim 光学畴的阈值电压与 ac 驱动频率的关系, $T=97^\circ\text{C}$

Fig.4 Representative snapshots of the high-frequency ac voltage driven prewavy (PWprim) pattern. (a) $f=4 \text{ kHz}$, $U=45 \text{ V}$; (b) $f=20 \text{ kHz}$, $U=53 \text{ V}$; (c) $f=70 \text{ kHz}$, $U=82 \text{ V}$. The image sizes are $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. The white arrows indicate the initial director n_0 , the black arrows correspond to the polarizer direction. d) Frequency dependence of ac the threshold voltage U_c , $T=97^\circ\text{C}$.

不同的倾斜畴, 如图 5(a)(b) 所示, 其中 OR^+ 和 OR^- 相对于 n_0 对称, 实验表明 OR^+ 总是出现在正半周期, OR^- 总是在负半周期, 因此电流体效应具有驱动电压极性依赖特性^[17]。

研究液晶流体效应诱导的周期畴结构, 必须与电场效应诱导的周期畴结构区分开来。这个鉴别工作在针对新型香蕉形液晶材料的研究工作中尤其重要, 因为由于分子的 V 型结构, 这种液晶往往会出现超大的挠曲电效应, 其诱导的周期畴结构是一种电场效应, 对应的形貌与电场驱动的极性有关。

出现电流驱动的周期畴结构(电流体效应)还是电场驱动的周期畴结构(挠曲电效应)的决定条件是驱动电场的频率。我们发现两者驱动之间存在一个分界频率, 电场驱动的周期畴响应较慢, 其驱动频率在 1 Hz 以下; 而电流驱动的周期畴结构响应较快, 其驱动频率一般在数 Hz 乃至数十 Hz 。

因此根据图 5 出现畴结构的驱动频率, 我们初步认为是由于电流体效应为主要原因诱导的, 但是其中也应该含有挠曲电效应的贡献, 因为在传统的长棒形液晶中尚未观察到此种与极性有关的现象。相关的工作仍在进行之中, 关于挠曲电效应诱导的电场畴的研究工作, 我们会陆续报道。

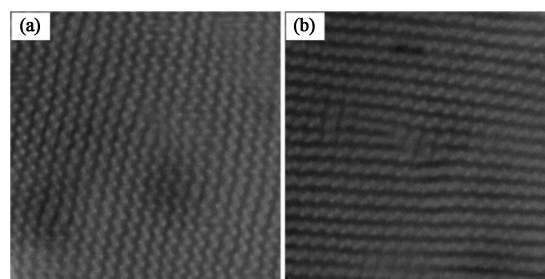


图 5 低频 ac 诱导的时间非对称的倾斜畴. (a) 正半周期出现的 OR^+ . (b) 负半周期出现的 OR^- . 图像尺寸 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. 白色箭头代表液晶的取向 n_0 . $f=12 \text{ Hz}$, $U=8.3 \text{ V}$, $T=97^\circ\text{C}$.

Fig.5 Representative snapshots of the low frequency ac voltage driven OR pattern. (a) OR^+ near onset in the positive half period; (b) OR^- near onset in the negative half period. All snapshots are of $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ size. The white arrows indicate the initial director n_0 ; the polarizer direction is vertical. $f=12 \text{ Hz}$, $U=8.3 \text{ V}$, $T=97^\circ\text{C}$

3.3 电流体效应与驱动电场幅度的关系

除了上述改变驱动电场频率和极性以外, 通过改变驱动电压的幅度也可以出现不同的畴并且观察到畴的变换: 三种畴结构(倾斜(oblique), 纵向(longitudinal), 垂直(normal stripes))随着电场幅度的增高会依次出现。最后如果电压进一步增大, 液晶会形成混沌状态, 参见图 6(a), (c), (e)和(f)。另外, 图 7(b)和(d)是不同畴之间转换的中间过渡状态。

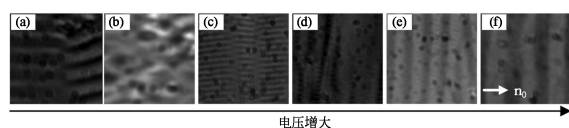


图6 不同畴之间在电压变化下的相互转换过程 ($T - T_c = -3^\circ\text{C}$, $f = 500\text{ Hz}$): (a) $V = 58\text{ V}_{pp}$ 时的倾斜畴; (b) $V = 62\text{ V}_{pp}$ 倾斜畴向纵轴畴的过渡; (c) $V = 86\text{ V}_{pp}$ 时的纵畴; (d) $V = 110\text{ V}_{pp}$ 纵畴向垂直畴的过渡; (e) $V = 146\text{ V}_{pp}$ 垂直畴(与细的纵畴并存); (f) $V = 250\text{ V}_{pp}$ 进入混乱状态前的垂直畴. 图像大小 $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$. (f)中的箭头表示液晶的初始方向(摩擦方向)

Fig.6 Voltage dependence of the patterns at a temperature $T - T_c = -3^\circ\text{C}$ and frequency $f = 500\text{ Hz}$, illustrated by a sequence of microphotographs: (a) Oblique stripes at $V = 58\text{ V}_{pp}$; (b) Transformation from oblique to longitudinal stripes at $V = 62\text{ V}_{pp}$; (c) Longitudinal stripes at $V = 86\text{ V}_{pp}$; (d) Transformation from longitudinal to normal stripes at $V = 110\text{ V}_{pp}$; (e) Normal stripes (coexisting with the fine longitudinal ones) at $V = 146\text{ V}_{pp}$; (f) Normal stripes at $V = 250\text{ V}_{pp}$ before entering the chaotic regime. The microphotographs over an area of $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$. The arrow in (f) indicates the initial director orientation (rubbing direction).

3.4 电流体效应与温度的关系

实验表明,电流体畴的性质不仅与驱动电场的属性有关,并且与温度也有关系。随着温度逐步升高到趋近清亮点 T_c ,畴的对比度和形貌(周期性、稳定性)显著增强,同时畴出现的频率范围明显变宽,但是对应的阈值电压不会出现发散的情况,只是缓慢升高,如图7所示。

实验中我们以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢地增加温度,使其一点一点趋向相变点温度 T_c ,发现3种畴(倾斜畴,纵向畴,垂直畴)对应的阈值电压 V_{cos} , V_{cls} , V_{cns} 平滑地增加,没有出现大幅度地增长和跳变。这个性质与传统的基于长棒形液晶的电流体畴的性质完全不同(畴的阈值在趋于相变点的时候会迅速增加到发散,表明畴的机理是各向异性特性引起的),而香蕉形液晶的这种性质表明畴的形成机理可能是由液晶分子的各向同性特性引起的。

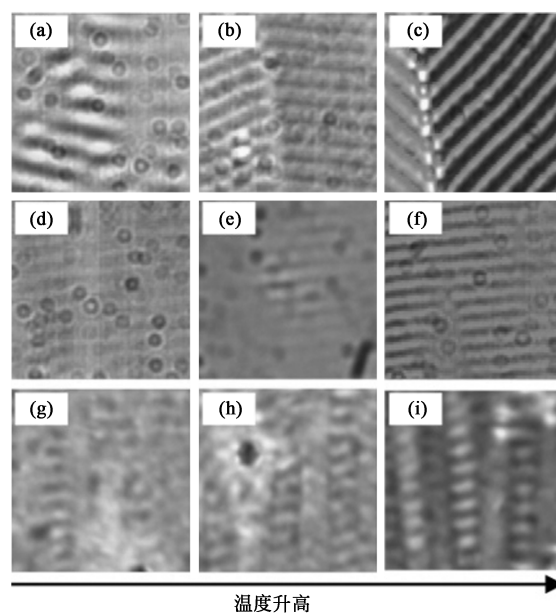


图7 温度升高不同的形貌.频率 $f = 125\text{ Hz}$ 时的倾斜条纹 (a) $T - T_c \approx -15^\circ\text{C}$, $V \approx 12\text{ V}_{pp}$, (b) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 32\text{ V}_{pp}$, (c) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 46\text{ V}_{pp}$; $f = 500\text{ Hz}$ 纵向条纹: (d) $T - T_c \approx -15^\circ\text{C}$, $V \approx 70\text{ V}_{pp}$, (e) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 80\text{ V}_{pp}$, (f) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 84\text{ V}_{pp}$; $f = 400\text{ Hz}$ 垂直条纹: (g) $T - T_c \approx -12^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$, (h) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$, (i) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$

Fig.7 Effect of temperature increase on various pattern morphologies: Oblique stripes ($f = 125\text{ Hz}$) at (a) $T - T_c \approx -15^\circ\text{C}$, $V \approx 12\text{ V}_{pp}$, (b) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 32\text{ V}_{pp}$, (c) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 46\text{ V}_{pp}$; longitudinal stripes ($f = 500\text{ Hz}$) at (d) $T - T_c \approx -15^\circ\text{C}$, $V \approx 70\text{ V}_{pp}$, (e) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 80\text{ V}_{pp}$, (f) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 84\text{ V}_{pp}$; normal stripes ($f = 400\text{ Hz}$) at (g) $T - T_c \approx -12^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$, (h) $T - T_c \approx -10^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$, (i) $T - T_c \approx -5^\circ\text{C}$, $V \approx 120\text{ V}_{pp}$.

4 结 论

基于香蕉形液晶在不同的电场强度、电压频率和温度条件下,我们观察到3种新型的电流体畴(倾斜畴,纵向畴和垂直畴),并且在改变外加条件

下能够相互转换。这些新的现象来源于香蕉形液晶的分子结构,由其电输运性质决定。这些新型的

电流体效应是香蕉形液晶独有的,使用传统基于棒状液晶的理论无法解释,相关工作还在深入之中。

参 考 文 献:

- [1] WILLIAMS R. Domains in liquid crystals thermal generation of confocal domains in a smectic a liquid crystal liquid-crystal domains in a longitudinal electric field domains in liquid crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 39(2): 1827-1832.
- [2] WILLIAMS R. Domains in liquid crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 39(2): 384-388.
- [3] CARR E F. Influence of electric fields on the molecular alignment in the liquid crystal p-(anisalamino)-phenyl acetate [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1969, 7(1): 253-268.
- [4] HELFRICH W. Conduction-induced alignment of nematic liquid crystals: Basic model and stability considerations [J]. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51(9): 4092-4105.
- [5] DUBOIS-VIOLETTE E, DE GENNES P G, PARODI O. Hydrodynamic instabilities of nematic liquid crystals under A. C. electric fields [J]. *Journal De Physique*, 1971, 32(4): 305-317.
- [6] PESCH W, KRAMER L. *General Mathematical Description of Pattern-Forming Instabilities* [M]. Springer New York, 1996: 69-90.
- [7] BUKA A, EBER N, PESCH W, *et al.* *Self-Assembly, Pattern Formation and Growth Phenomena in Nano-Systems* [M]. Springer, Dordrecht, 2006: 55 - 82.
- [8] BUKA A, DRESSEL B, OTOWSKI W, *et al.* Electroconvection in nematic liquid crystals with positive dielectric and negative conductivity anisotropy [J]. *Phys. Rev. E*, 2002, 66(5): 051713.
- [9] TOTH-KATONA T, CAUQUIL-VERGNES A, EBER ND Nonstandard electroconvection with Hopf bifurcation in a nematic liquid crystal with negative electric anisotropies [J]. *Phys. Rev. E*, 2007, 75(6): 066210.
- [10] XIANG Y, ZHOU M J, XU M Y, *et al.* Unusual polarity-dependent patterns in a bent-core nematic liquid crystal under low-frequency ac field [J]. *Phys. Rev. E*, 2015, 91(4): 042501.
- [11] XIANG Y, LIU Y K, ZHANG Z Y, *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] 陈兰莉, 石明吉, 于家辉. 紫外光照下偶氮香蕉型液晶的光吸收特性研究[J]. *量子电子学报*, 2013, 30(5): 520-523.
CHEN L L, SHI M J, YU J H. UV absorption characteristics of banana-shaped liquid crystal containing azobenzene [J]. *Chin. J. Quant. Elect.*, 2013, 30(5): 520-523. (in Chinese)
- [13] 袁瑞, 封贺, 邢红玉, 等. 弯曲芯型向列相液晶中的挠曲电畴[J]. *液晶与显示*, 2016, 31(9): 870-876.
YUAN R, FENG H, XING H Y, *et al.* Flexodomain in BCN liquid crystal [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2016, 31(9): 870-876. (in Chinese)
- [14] KREKHOV A, PESCH W, EBER N, *et al.* Nonstandard electroconvection and flexoelectricity in nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. E*, 2008, 77(2): 021705.
- [15] KOCHOWSKA E, NEMETH S, PELZL G, *et al.* Electroconvection with and without the Carr-Helfrich effect in a series of nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. E*, 2004, 70(1): 011711.
- [16] MEYER R B. Piezoelectric Effects in Liquid Crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1969, 22(18): 918.
- [17] JING H Z, XIANG Y, XU M Y, *et al.* Polarity-dependent bistable optical grating in chiral bent-core nematic liquid crystals [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(8): 2584-2592.

作者简介: 井红珍(1987—), 女, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事液晶器件方面的研究。E-mail: xiangy@gdut.edu.cn