

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201608041



四阶耦合能对半无限液晶 界面特性的影响

曾明颖, 王星

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 应用 Fukuda 锚泊能描述液晶与界面的相互作用,即将 Fukuda 公式转变为序参数的表示式,它与 RP (Rapini-Papoular)公式的序参数表示式比较多了四阶耦合能项;然后,讨论四阶耦合能的存在对液晶的相变及界面润湿的影响. 结果表明:四阶耦合能是负能量,它能降低界面液晶的相变温度,但没有改变其他参量对相变的影响;在界面润湿方面,四阶耦合能使界面的 paranematic 润湿的相图发生变化.

关键词: 界面液晶; 四阶耦合能; Fukuda 锚泊能; paranematic 润湿; 序参数; 相变

中图分类号: O 753.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2018)03-0396-05

Effect of Quartic Coupling Energy on Surface Properties of Semi-Infinity Liquid Crystal

ZENG Mingying, WANG Xing

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Fukuda anchoring is applied as the surface anchoring energy and is switched into expression of order parameter. When compared to the RP formula, Fukuda anchoring appears a quartic coupling energy than that of RP (Rapini-Papoular) form. The influence of quartic coupling energy on phase transition of the liquid crystal and wetting behavior is discussed. The result is: because quartic is negative, it reduces the phase transition temperature of liquid crystal on the surface, but do not change the dependence of phase transition on other parameters. On surface wetting, quartic coupling energy changes the wetting diagram.

Keywords: surface liquid crystal; quartic coupling energy; Fukuda anchoring energy; paranematic wetting; order parameter; phase transition

液晶与固体界面接触时,界面附近的液晶分子受到与其接触的固相的作用,指向矢 n 倾向于某一固定的平均方向,这种由界面引起的液晶分子定向取向的现象称为界面锚定. 由于液晶界面锚定的特性在理论、应用上都是很重要的限制因素,液晶界面特性一直是研究热点课题^[1-5]. 1969 年, Rapini 等^[6] 提出 RP(Rapini-Papoular)公式,即 $g_s = \frac{1}{2}w\sin^2\theta$, 用其描述液晶在界面上的锚泊能量. 2007 年, Fukuda 等^[7] 从理论上证明在方位角不可忽略的情况下, RP 公式不能正确描述锚泊能,需要改为 $g_s = \frac{1}{2}w_1\sin^2\theta + \frac{1}{2}w_2\sin^2\theta$, 并在后来的实验工作中也对此进行了证明^[8-12]. Kadivar^[13] 应用 RP 公式, 研究讨论了半无限的液晶模型在磁场中的润湿情况,但是由于 RP 公式存在缺陷,得到的半无限液晶的润湿结论在方位角

较大时不能成立. 考虑到方位角的影响, 应用 Fukuda 锚泊能分析液晶的界面润湿行为是很有必要的. 在前期工作中, 应用 Fukuda 锚泊能对液晶盒在磁场中的相变及润湿的情况进行了研究, 并与 RP 公式描述下的液晶盒模型进行了比较^[14]. 本文应用 Fukuda 锚泊能, 描述液晶与界面的相互作用.

1 半无限液晶的自由能

1.1 Fukuda 锚泊能的序参数形式

RP 公式中角度 θ 是界面处液晶的指向矢 \boldsymbol{n} 与易取指向矢 \boldsymbol{n}_0 之间的夹角, RP 公式可以变换为界面处的序参量 $Q_{i,j}$ 与易取向序参量 $Q_{0,i,j}$ 的表示式^[15], 即

$$g_s = \frac{1}{2}A(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^2. \tag{1}$$

同理, 可以将 Fukuda 锚泊能转变为序参量的表示形式^[14], 即

$$g_s = \frac{1}{2}A_1(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^2 + \frac{1}{2}A_2(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^4. \tag{2}$$

式(2)中: 等式右边第 2 项由 $\frac{1}{2}\omega_2 \sin^4 \theta$ 变换得到; 参数 A_2 为负数; 第 1 项则是由 $\frac{1}{2}\omega_1 \sin^2 \theta$ 与 $\frac{1}{2}\omega_2 \sin^4 \theta$ 两部分共同贡献; 参数 A_1 为正.

由于锚泊能属于液晶的弹性能, 有

$$\frac{1}{2}A_1(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^2 + \frac{1}{2}A_2(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^4 > 0. \tag{3}$$

1.2 半无限液晶体系的自由能

半无限的液晶体系中, 液晶分子被放置在 $z>0$ 的空间中, 衬底处于平面 $z=0$. 衬底经过处理后, 其上的液晶具有一定的排列, 外磁场沿着 z 轴正向. 将式(2)应用到液晶体系, 体系的自由能为

$$F = \int d^3r \left[\frac{1}{2}A Q_{i,j}^2 + \frac{1}{3}B Q_{i,j} Q_{j,k} Q_{k,i} + \frac{1}{4}C(Q_{i,j}^2)^2 + \frac{1}{2}L_1(\partial_k Q_{i,j})^2 - \frac{1}{2}\Delta\chi H_i H_j Q_{i,j} \right] + \int d^2r \left[\frac{1}{2}A_1(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^2 + \frac{1}{2}A_2(Q_{i,j} - Q_{0,i,j})^4 \right]. \tag{4}$$

式(4)中: 等式右边第 1 积分项是液晶体系内部的自由能; 前 3 项是 Landau-de Gennes 自由能; 第 4 项是由于体系内部序参数变化产生的弹性能; 最后 1 项是体系在磁场作用下的能量; 第 2 积分项是界面处液晶与界面的锚泊能.

为了化简式(4), 对式中的参量进行重新标度, 其中, 序参数 $S_{i,j} = \frac{Q_{i,j}}{g}$ ($g = \frac{2\sqrt{6}B}{9C}$); 长度 $r = \bar{r}\xi_n$ ($\xi_n = \sqrt{\frac{L_1}{Cg^2}}$, $2\sqrt{2}\xi_n$ 为液晶的相干长度); 单位自由能 $\Delta f = Cg^4$; 温度 $t = \frac{A}{Cg^2}$; 磁场 $h = \frac{H^2\Delta\chi}{Cg^3}$; 二阶耦合的参数 $\gamma = \frac{A_1\xi_n}{L_1} > 0$ 及四阶耦合参数 $\eta = \frac{2A_2}{3C\xi_n} < 0$, 选取液晶在界面处的指向矢与易取向, 液晶在垂直于 z 轴方向的单位面积上的自由能密度可表示为

$$F_A = \int_0^\infty [f_b + (\frac{dS}{dz})^2] dz + \gamma(S_0 - S_s)^2 + \eta(S_0 - S_s)^4. \tag{5}$$

式(5)中: f_b 是体液晶的自由能密度, $f_b = tS^2 - \frac{1}{\sqrt{6}}S^3 + \frac{1}{3}S^4 - hS$; S_0 是界面处液晶的序参数; S_s 则为易取向序参数.

结合液晶在无限远处(体液晶)的边界条件 $\frac{dS}{dz}|_{z \rightarrow \infty} = 0$ 与 $\lim_{z \rightarrow \infty} S(z) = S_b$, 将式(5)变换为

$$F_A = f_b(S_b)D \pm 2 \int_{S_0}^{S_b} \sqrt{f_b(S) - f_b(S_b)} dS + \gamma(S_0 - S_s)^2 + \eta(S_0 - S_s)^4. \tag{6}$$

当 $\frac{dS}{dz} \geq 0$ 时, 式右边第 1 项取“+”, 反之“-”, D 表示液晶体系的厚度. 液晶体系的序参数由界面处的 S_0 逐渐变化到体系内部的 S_b , 体系的能量由这两个序参数相关, 由于体系的能量处于最低状态, 由

此可以得到

$$f'_b(S_b) = 0, \tag{7}$$

$$\sqrt{f_b(S_0) - f_b(S_b)} = | \gamma(S_0 - S_s) + 2\eta(S_0 - S_s)^3 |. \tag{8}$$

由式(7)可知:体液晶远离界面,液晶分子排列不受界面的影响,只与体系的温度以及外磁场相关.式(8)反映了体液晶与界面液晶通过固体界面的联系,同时,也是确定界面液晶序参数的方法.

2 液晶体系界面特性的分析

由式(8)可知:界面处液晶的排列 S_0 不只与二阶耦合参数 γ 、四阶耦合参数 η 和易取序参数 S_s 相关,还与体液晶的排列 S_b 相关.在温度 t 、磁场 h 和界面确定的情况下, S_b 可由式(7)求得,将其带入式(8),便可确定界面液晶的 S_0 .如果求得多个解,则给出最低自由能密度 F_A 对应的那个 S_0 为正解.

2.1 界面液晶相变的分析

式(5)相比文献[13]中液晶体系的自由能,多了一项液晶与界面的四阶耦合能.由于四阶能为负值,提高了界面液晶的相变温度^[16].由于界面液晶排列受到了温度 t 、磁场 h 、二阶耦合参数 γ 、四阶耦合参数 η 和易取序参数 S_s 五个参量的影响,将分别分析这些量对界面液晶的相变影响.

当磁场 $h=0.01$,二阶耦合参数 $\gamma=0.07$,易取序参数 $S_s=-0.3$ 时,界面液晶的相变温度随着四阶耦合参数 η 大小的变化曲线,如图 1 所示.图 1 中:曲线 1,2 分别对应文中及文献[13]的模型.

由图 1 可知:两条曲线起始同一点,之后,曲线 1 的相变温度 t 随着 $-\eta$ 的增大而增大, $-\eta$ 的增大导致锚泊能的减少,正的能量减少,从而提高了相变温度 t ;当 $-\eta$ 增大到 0.026 04,曲线不再呈现递增趋势,而是一条直线,这是由于锚泊能减少到了不能影响界面液晶相变的程度,界面液晶的相变完全与体液晶的相变同步;曲线 1 终止于 $-\eta$ 取值 0.063 55,大于这个数值,将使液晶的界面锚泊能取到负值;曲线 2 由于不存在四阶耦合能,所以曲线不受 $-\eta$ 的影响.

相变温度随着二阶耦合参量的变化曲线,如图 2 所示.图 2 中: $h=0.01$; $S_s=-0.3$; $\eta=-0.02$; 曲线 1,2 分别对应包含及不包含四阶耦合能.

由图 2 可知:曲线 1,2 在 γ 较小时,都呈直线,这是因为锚泊能较小时,界面液晶的相变不受界面性质的影响,其与体液晶的相变同步;曲线 1 起始于 $\gamma=0.016 78$,在 $\gamma=0.066 32$ 处开始呈现递减趋势,终止于 $\gamma=0.109 6$;3 个阈值较之曲线 2 都大,这是因为四阶耦合能的缘故,但是二阶耦合参量 γ 对界面液晶相变温度 t 的影响在趋势上是一致的,都是先不产生影响,之后,由于 γ 增大,锚泊能随之增大,正的能量减低了相变温度,所以呈现递减趋势;最终,曲线终止于 γ 的某一数值,这是由于大于这个数值界面液晶的一阶相变消失,取而代之的是二阶或者更高阶的相变.

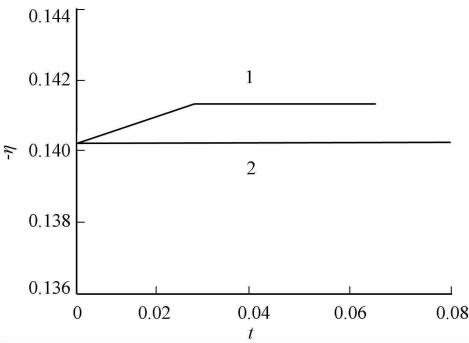


图 1 相变温度随着四解耦合参数的数值的变化
Fig. 1 Numerical Variation of phase transition temperature with quartic coupling parameters

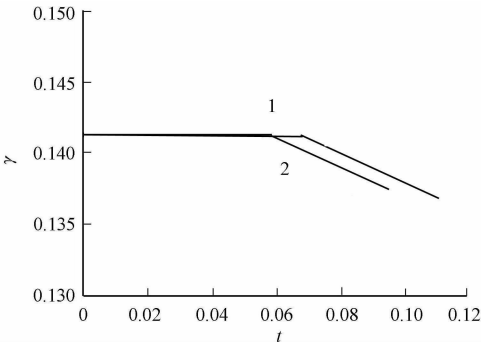


图 2 相变温度随着二阶耦合参量的变化
Fig. 2 Numerical Variation of phase transition temperature with quadratic coupling parameters

磁场对界面液晶相变温度的影响,如图 3 所示.图 3 中: $\eta=-0.02$; $\gamma=0.07$; $S_s=-0.3$; 曲线 1,2 分别对应锚泊能包含及不包含四阶耦合能.

由图 3 可知:当给定的界面条件使锚泊能在磁场较小时,不足以降低界面液晶的相变温度,两条曲线起始于同一点,而且两条曲线都是呈现递增的趋势;由于红色曲线存在取负值的四阶耦合能,所以当

磁场取值较大时相变温度比绿色曲线高,一阶相变消失的阈值也比曲线 2 大.

界面处液晶的易取序参数对相变的影响,如图 4 所示. 图 4 中: $\eta=-0.02$; $\gamma=0.07$; $h=0.01$; 曲线 1,2 分别对应包含及不包含四阶耦合能.

由图 4 可知:两曲线在趋势上是一致的,相变温度 t 随着易取序参数 S_s 的增大递增,之后,趋向稳定;在曲线的左端,曲线呈递增趋势,这是由于在这部分 S_s 的取值小,使锚泊能较大,但是随着 S_s 的增大锚泊能逐渐减小,相变温度就随之增大,当锚泊能减少到一定程度将不再影响界面液晶的相变;曲线 1 变化比曲线 2 平稳,这是因为曲线 1 存在四阶耦合能使液晶与界面之间的锚泊能比曲线 2 小,所以曲线 1 对应的相变温度高,曲线达到平稳点的 S_s 较之曲线 2 的小.

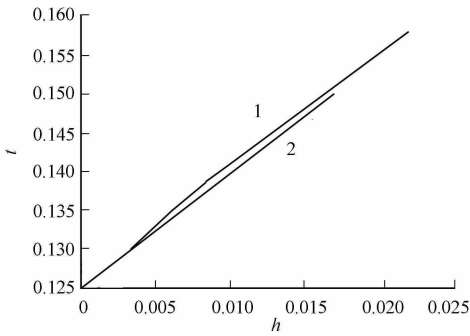


图 3 相变温度随着磁场的变化

Fig. 3 Variation of phase transition temperature with magnetic field

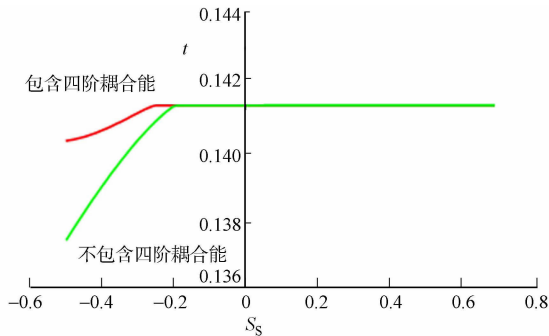


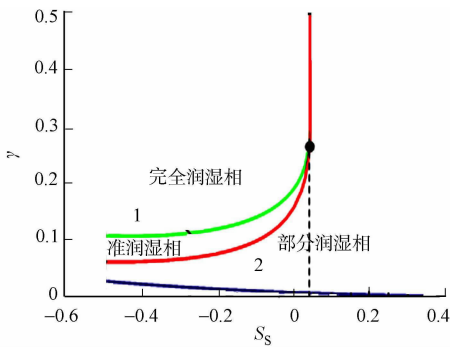
图 4 相变温度随着易取序参数的变化

Fig. 4 Variation of phase transition temperature with preferred surface order parameter

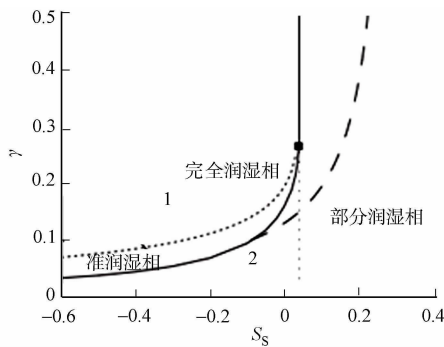
2.2 界面液晶的润湿分析

界面液晶的润湿相图,如图 5 所示. 图 5 中:磁场 $h=0.01$; 四阶耦合参数 $\eta=-0.02$; 温度 t 由低温慢慢升温到体液晶的相变温度 $t(h)=0.141\ 329\ 9$; 相变平面被分成 4 个区域.

由图 5 可知:曲线 2 上方给出了二阶耦合参数的取值范围,这是由于界面液晶的锚泊能必须大于零;曲线 1 将相变平面分为部分润湿相与完全润湿相,曲线 1,2 之间的区域为准润湿相;曲线 1,2 的交点为三相共存点(0.042 8, 0.291 7). 由图 5(a)与图 5(b)比较可知:四阶耦合能的存在使 γ 的取值范围变小,相的分界线在变化趋势上的相同的,但是在相同的界面 S_s 的情况下,图 5(a)中曲线对应的 γ 比图 5 (b)的大.



(a) 四阶耦合能



(b) 无四阶耦合能

图 5 paranematic 润湿相

Fig. 5 Wetting phase of paranematic

3 结论

讨论了四阶耦合能对半无限液晶模型中界面液晶的相变及 paranematic 润湿的影响,并与文献 [13]中只有二阶耦合能的情况进行了对比. 由于四阶耦合能量是负的,使界面的锚泊能量变小,而界面的作用使与其邻近的液晶可以在较低的温度下发生相变,所以在界面锚泊能可以影响界面液晶的情况

下,四阶耦合能的存在提高了界面液晶的相变温度。

在趋势上,二阶耦合参数、磁场和易取序参数对界面液晶相变的影响与只有二阶耦合能的 RP 公式是一致的。在 paranematic 润湿方面,由于界面锚泊能量为弹性能,是正的,负的四解耦合的存在使二阶耦合参数不能取遍所有正数,从而减小了部分润湿相的区域。完全润湿相与准润湿相的分界线、准润湿相与部分润湿相的分界线较之于没有四阶耦合能的 RP 公式的情况下更为平缓,所以三相点的位置也发生了变化。

参考文献:

- [1] De GENNES P G, PROST J. The physics of liquid crystal[M]. 2nd ed. Oxford: Oxford Science Publications, 1993: 390-393.
- [2] JANNING J L. Thin film surface orientation for liquid crystals[J]. Appl Phys Lett, 1972, 21(4): 173-174. DOI: 10. 1063/1. 1654331.
- [3] YOKOYAMA H, COLLINGS P J, PATEL J S. Handbook of liquid crystal research[M]. Oxford: Oxford Science Publications, 1997: 179.
- [4] KIM J H, KUMAR S, LEE S D. Alignment of liquid crystals on polyimide films exposed to ultraviolet light[J]. Phys Rev E, 1998, 57(5): 5644-5650. DOI: 10. 1103/PhysRevE. 57. 5644.
- [5] KIM J H, YONEYA M, YOKOYAMA H. Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment[J]. Nature, 2002, 420(6912): 159-162. DOI: 10. 1038/nature01163.
- [6] RAPINI A, PAPOULAR M. Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois[J]. J Phys Colloques, 1969, 30(C4): 50-54. DOI: 10. 1051/jphyscol:1969413.
- [7] FUKUDA F I, YONEYA M, YOKOYAMA H. Surface-groove-induced azimuthal anchoring of a nematic liquid crystal: Berreman's model reexamined[J]. Phys Rev Lett, 2007, 98(18): 187803(1-4). DOI: 10. 1103/PhysRevLett. 98. 187803.
- [8] FUKUDA J I, GWAG J S, YONEYA M, *et al.* Theory of anchoring on a two-dimensionally grooved surface[J]. Phys Rev E, 2008, 77(1): 011702(1-16). DOI: 10. 1103/PhysRevE. 77. 011702.
- [9] GWAG J S, FUKUDA J I, YONEYA M, *et al.* In-plane bistable nematic liquid crystal devices based on nanoimprinted surface relief[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(7): 073504(1-4). DOI: 10. 1063/1. 2769946.
- [10] GWAG J S, KIM J H, YONEYA M, *et al.* Surface nematic bistability at nanoimprinted topography[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(15): 153110. DOI: 10. 1063/1. 2912038.
- [11] GWAG J S, KWON J H, OHE M, *et al.* Higher-order surface free energy in azimuthal nematic anchoring on nanopatterned grooves[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(10): 103101. DOI: 10. 1063/1. 3225556.
- [12] CHOI Y, YOKOYAMA H, GWAG J S. Determination of surface nematic liquid crystal anchoring strength using nano-scale surface grooves[J]. Opt Expr, 2013, 21(10): 12135-12144. DOI: 10. 1364/OE. 21. 012135.
- [13] KADIVAR E. Influence of the magnetic field on isotropic wetting behavior of a nematic liquid crystal[J]. Phys Rev E, 2008, 78: 031706(1-16). DOI: 10. 1103/PhysRevE. 78. 031706.
- [14] ZENG Mingying, HOLGER M, WU Chenxu. Quartic coupling and its effect on wetting behaviors in nematic liquid crystals[J]. Chin Phys B, 2015, 24(4): 026101(1-5). DOI: 10. 1088/1674-1056/24/2/026101.
- [15] JEROME R. Surface effects and anchoring in liquid crystal[J]. Rep Prog Phys, 1999, 54(3): 391. DOI: 10. 1088/0034-4885/54/3/002.
- [16] ZENG Mingying, CUI Wei, TAN Xiaoqin, *et al.* The phase transition of nematic liquid crystal cells bounded by surfactant-laden interfaces[J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28(28): 066103(1-4). DOI: 10. 1088/0256-307X/28/6/066103.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 吴逢铁)