

有趣的液晶薄膜

趙治宇
國立中央大學物理所
e-mail: cychao@phy.ncu.edu.tw

I. 簡介：

液晶材料為相當嶄新的研究領域。此提供相變的基本研究與工業界的應用。液晶相的獨特性質亦為生物薄膜材料研究的重要依據。目前，大約五十種的液晶相已被確認，但尚有千餘種的相未被定義。

在自然界中，物質的融化現象雖然都具有一般性，但其中有許多複雜的機制至今尚未瞭解相當清楚。低維度與三維的相變過程行為有著顯著的差別，進而引起學術界的研究興趣。二維融化理論雖成功預測了液晶 hexatic 相的存在，但在低維度相變的發展上，並未獲得實驗的證實。自由懸浮式液晶薄膜為目前最佳且唯一可用來檢驗二維融化理論的實驗系統。

一般物質中，若有一熱源在外且加熱至熔點，熔化方式將是由外向內。液晶薄膜與其相異，它的熔化過程是由內向外且一層接著一層變化的。而此過程是可逆的，換句話說，在降溫的情形下，液晶薄膜將會一層接著一層向內凝固。

自從 1888 年發現液晶以來，就陸續發表許多有關於液晶物性與化性的論文及書籍。早期對於液晶材料的研究中，Lehmann^[1,2]與 Vorlander^[3,4]發表了有關於利用顯微鏡觀察材料的結果，但是此項研究侷限於缺陷結構上的解釋。Friedel^[5]則對於在顯微鏡下所觀察到的條紋圖形與液晶結構作關連性分

析。近年來，許多研究者則利用觀察圖形來分析液晶材料種種的物理性質。

今日，液晶與液晶顯示器(LCD)為二十一世紀重要科技之一，除了基礎科學的研發之外，其在工業方面的應用價值甚廣，例如現在目前當紅的液晶顯示器產業。此外，液晶生物薄膜在基礎醫學方面的研發亦扮演著重要的角色。本實驗室目前研究重點在於液晶薄膜(包含生物薄膜)之物性量測與許多液晶有關之自然現象的瞭解，未來亦將進行 LCD Cell 之製成與元件測試。

II. 實驗儀器及研究成果：

液晶薄膜為目前實驗室所唯一能提供自由懸浮的二維系統。利用世界上少有的研究技術，以測量液晶薄膜的種種物理性質。以下將敘述本實驗室各項儀器原理及近年來所得之重要研究成果：

(1) 電子顯微鏡：

本實驗室精密且成功地改良穿透式電子顯微鏡(TEM)中自製 specimen mini chamber 內的控溫系統裝置達精確度 ± 0.05 以及修正 TEM column 和 environmental mini chamber 間動力真空(dynamic vacuum)的穩定度，這兩項重要的改裝使得被通入 mini chamber 中防止液晶薄膜蒸發用的氮氣能夠真正與系統和材料間達成動態下的熱平衡，而關於此一革命性改良工作使我們能在 TEM 的 specimen

chamber 中成功地控溫以及控壓並且如此一來使我們能夠在 TEM 之 specimen chamber 中提供凝體材料在良好的環境條件下進行觀測。

在完成 TEM 改裝後，本實驗室已利用上述電子繞射技術進行了諸多液晶薄膜結構量測的實驗，並獲得豐碩的研究成果。簡述如下：

- 本室首度在 50.6 與 FTE1 液晶薄膜材料中發現 SmL_1 與 SmL_2 兩相^[6]，此結果與 D. R. Nelson^[7] 預測斜交型 hexatic 液晶相之 $SmI-SmL-SmF$ 的相轉換序列不盡相同，其不同之原因則是 Nelson 在其理論中並未考慮 chiral symmetry breaking 的因素所致；此外，吾人亦從所得之實驗數據證實 SmL_1-SmL_2 相變之臨界行為屬於連續相變，而其臨界行為是否屬於 KT 形式的相變化^[8]則有待進行比熱實驗做更進一步之瞭解。
- 本室首度在 70.7 材料中觀察到內層傾斜型液晶能在其表面生成正交型液晶相，此一發現與過去 P. S. Pershan^[9,10]所觀察到之現象截然不同，同時至今為止所有的液晶薄膜為了滿足介面上的自由能最低的條件其表面層的分子均以傾斜方式存在，而本室在此 70.7 薄膜材料中所得結果雖不與過去所發表的實驗相符合，但其結果卻又和液晶薄膜表面總是存在較為 ordered 相的觀察相符合，所以說在 70.7 材料中所見之現象則是 surface ordering 強度與傾斜 ordering 強度之間相互競爭下所造成之特殊結果，然此兩 coupling 之競爭亦造成特殊之相轉換序列的發生與在液晶薄膜系統中鮮少見的 orientational epitaxy 現象。
- 本室首度在 14S5 超薄膜材料中觀察到

multiple scattering 的現象《圖一》，此結果說明了 Perfect Ordering 可以在二維液晶薄膜系統下存在並推翻了過去物理學家對傳統二維系統的認知，因為 Wagner 和 Mermin 在 1960 年時曾預測一個二維系統不可能存在者長程有序的 crystalline order^[11]，故吾人在 14S5 薄膜材料中所得之實驗結果不僅挑戰了 Wagner 與 Mermin 理論之完備性，同時亦說明了 14S5 薄膜材料相變化之臨界行為與二維熔化理論所預測不合之原因。



圖一：14S5 液晶薄膜 multiple scattering 的現象。

- 本實驗室在 40.8 液晶薄膜材料中再次發現 SmA' 相的存在，並證實 $SmA-SmA'$ 之相轉換過程是不連續的一階相變化，而非理論所預期 KT 形式的相轉變，雖然在二維熔化理論的預測中，HexB 相應在系統維度愈低時，其存在之溫度範圍也愈大且愈穩定，但吾人在 40.8 薄膜材料中卻發現其 HexB 相存在之溫度範圍隨層數變薄而縮小，此結果與理論所預測之結果大不相同，造成此一異常現象的成因可能是 SmA' 相在極低維度下時所存在之溫度範圍太長所導

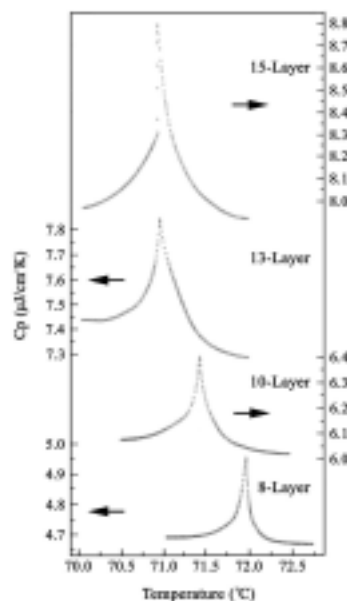
致。然而事實上 SmA' 相其真實存在與否，至今仍有許多爭議，雖然過去合作同仁以間接的方式利用高解析光反射儀證實 SmA' 的存在，但事實上電子繞射所得數據並不能證實 SmA' 其為獨立且穩定的相，因為電子繞射所用之電子束大小為 50 μm ，因此我們並不能保證所觀察到的 SmA' 相是真正的 highly-correlated liquid 相，還是其根本就是平均分佈的 multi-domain HexB 相所合成的繞射結果，但為了能夠證實是否自然界中存在這重要的 highly-correlated liquid (SmA') 相，吾人擬在未來使用 TEM (解析度 3 \AA) 對 SmA' 相進行實空間 in-plane 結構分析的研究以確定此相存在與否的證據，所得實驗數據將被用來分析並且計算實空間下描述分子排列情形的相關聯長度 (correlation length)，並從所得相關聯函數瞭解 SmA' 相在微觀尺度下，其分子真正排列的狀況以及如何形成一個 highly-correlated liquid 相的成因，而至於有關二維系統熔化的行為應該是一個三階段式或兩階段式的熔化過程也將隨 SmA' 相被驗證存在與否而有一個明確的結果。

(2) 高解析比熱與光反射儀：

超薄膜液晶材料在量測比熱方面是一件相當困難的工作。本實驗克服此困難，採用交流加熱的方式，再加上兩個微小的熱電偶 (thermocouples) 所讀取的訊號差，可以換算求得比熱。簡單來說，液晶薄膜是被雷射 (IR pulsed laser) 所加熱，薄膜所在的環境是充滿了二分之一大氣壓的氬 (argon) 交換氣體。兩個非常微小的熱電偶相距大約 5mm (其一幾乎貼近液晶薄膜)，而恰好放置在加熱雷射的路

徑中。貼近薄膜的熱電偶只在膜下 25 μm ，它可感受到額外多出，來自於膜的溫度擾動。兩個熱電偶所量得的訊號差可以換算出薄膜的比熱。此外，由於系統的熱散佈長度相當小，所以在量測比熱的同時，只有約 0.3 mm^2 的薄膜區域是真正被量測到的，而這區域的薄膜重量大約只有 20ng，所以說這套比熱儀可以量得非常微小質量的比熱，目前解析度可達 10nJ。當一道光入射在不同材料或是同材料不同相的平面上時，其反射的光將有明顯的變化，因此光反射實驗便是藉由這簡單的光學原理來量測液晶薄膜在相變的過程中其 in-plane 上密度的改變大小。

關於此方面的研究成果，其中包含了 14S5 液晶材料中所發現違反 KT 理論^[8]的一階相變化現象，以及 40.8 材料中所觀察到其內層 Cry-B 具有 14 巨大熱滯之行為。再者，吾人發現在一鐵電性液晶材料中之 Sm-A - Sm-C* 的比熱行為在低維度系統下呈現 Unusual Thickness-Dependent 的現象《圖二》，此外，我們在一標準 n4CO0BC 液晶材料中發現其七



圖二：DW1397 液晶薄膜與層數有關之比熱行為。

層和六層懸浮膜有著非常不同的熱行為。搭配高解析光反射儀從事實驗研究不僅可以從光學的觀點輔助分析比熱所得的數據，同時其所量得 In-plane Density 之改變可以用來瞭解臨界現象；而近日利用此光反射儀量測 14S5 液晶薄膜材料所得之實驗數據充分說明了此材料分子間之作用力為凡得瓦爾力。

(3) 光學顯微鏡系統：

液晶薄膜在光學顯微鏡的觀察下是多采多姿的，分子排列的結構如何，都直接影響其光學性質在二維的條紋圖像可經由拓撲學計算其三維的結果。觀察液晶薄膜需要顯微鏡 100 至 200 的倍率，但因為倍率愈大物距即相對的越短，故液晶材料需放置於小型密閉室中。由於液晶材料有雙折射性質，故必須將材料放置於兩偏極片間，再加以透射光源以進行觀察。利用攝影機捕捉清晰的靜態條紋影像，以進行液晶相的判定及分析結構特性。

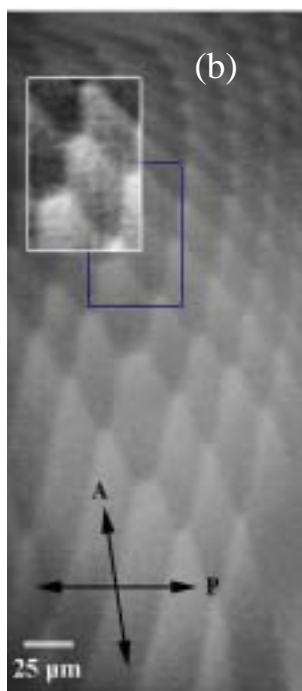
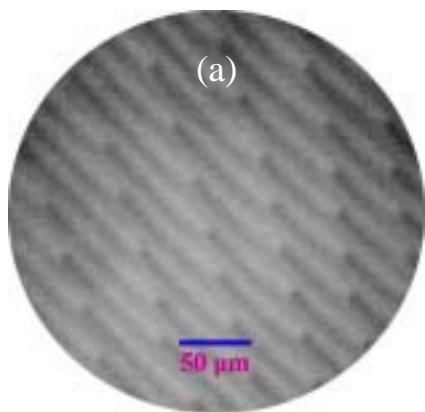
理論預測了 Smectic-L 相的存在性，50.6 熱致

型液晶薄膜在光學上被確定具有此中間相《圖三(a)》，所得實驗結果證實其相變過程 Sm-C- Sm-I- Sm-L- Sm-F 與 Nelson 所預測的理論[7]相符。Sm-L₁- Sm-L₂ 的相變行為一直尚未在實驗上發現，如波浪般的條紋變化提供了此相變發生的可能性。在較低溫時，50.6 薄膜顯現出具有週期性的磚形條紋，其形成原因可能是由於 Sm-L 相之非對稱性質所致。持續降溫，則接著轉變為六角形的蜂窩狀條紋《圖三(b)》，其物理機制可能為有序程度的增加，導致條紋形狀變異。於接下來的實驗中顯示出，70.5、60.4、50.5 與 40.7 液晶薄膜材料亦具有相同的相變過程。

於帶氧端碳數最少的 40.7 液晶材料實驗中，吾人發現層數的增加造成相變機制的改變，產生出與 Nelson 和 Selinger 理論[7]相違背的相變行為，亦在此實驗中，發現了由斜交的 hexatic-like 相相變成為正交的 crystal-like 相，此一原因至今尚未有一適合的理論來描述，但在此材料膜較薄的相變行為中，發現了極稀有的 7-arm 缺陷。

為中，發現了極稀有的 7-arm 缺陷。

(4) 表面張力系統
(分子交互作用力的測量)：



圖三：50.6 液晶薄膜的光學表象
(a) Sm-L 之條紋相，
(b) 蜂窩狀條紋。

液晶分子交互作用力主要為凡得瓦力，但在理論上則預測有“thermal-Casimir”力的存在，之後也由 Swanson 證實其結果^[12]。分子的交互作用力為何種形式，亦影響到液晶的表面張力，故藉由測量張力係數，可判斷為何種交互作用力的存在。表面張力系統所使用的密閉室與上述之系統有些不同，它必須橫著放置，而在放置材料的拋光片製一凹槽，約為 100 μm ，而將掛有一小重物（約幾毫克）的絲線（約 40 μm 粗）置於槽中，當薄膜形成於絲線的一方，則因表面張力的影響，絲線會有一曲率，計算其曲率即可得到表面張力值。

表面張力的大小是由交界面上的局部的原子群所決定，而細微差異來自於棒狀液晶分子大小的不同，而影響表面上的排列結構造成表面張力有所變化，而薄膜在表面上排列行為的好壞想藉由表面張力的測量來得知，因此我們進一步的比較一系列 $m0.n$ 液晶材料的表面張力，瞭解到真正的影響是由於 $m0.n$ 液晶分子中帶氧端側之碳鏈長短造成另一柔性端中內部的 CH_2 容不容易露在氣液交界面上使表面張力上升或下降，使得 $m0.n$ 液晶材料之表面張力會隨著帶氧端之減短而增加。因此在物理分析上表面次序的好壞還是以氣液交界面上的原子群來決定，而在探討 $m0.n$ 液晶材料表面張力發現微細差異除了上述的原因外，還涉及到氣液介面結構的問題來影響表面張力，同樣的在 $n\text{CB}$ 液晶材料也看到類似的現象。

另外，吾人量測離子性 U 形液晶材料的表面張力，由於其分子與分子間距離非常長，長碳鍊無法填滿表層，使得 U 形液晶的長碳鍊需要以巨幅旋轉的方式來填滿表面，在碳鍊長度為 12、14 個碳鍊長度時，由於表面張力小表面擾動大，其薄膜卻能穩

定存在的原因我們臆測是因為在此時內部離子性使得 U 形液晶內部的結構非常穩定，因此雖然表面的擾動大表面張力小，卻依然能夠穩定成膜，與我們在實驗中觀測到的離子性 U 形液晶的成膜狀況非常穩定相符。

而利用分子模型和假設能清楚的解釋我們所觀察到之物理行為，而要進一步驗證模型的正確性，則需要做更精密的實驗來驗證。

III. 結論：

在接近於二維的系統行為明顯與其他高維度系統相異，液晶即為相當適合於製作出此系統的材料，由西元六十年代至今，許多新的發現相繼而出，大大地拓展此領域的潛力。液晶不僅為科學帶來前所未有的衝擊，亦提升了人類生活上的品質。

參考文獻

- [1] O. Lehmann: *Flüssige Kristalle*, Verl. W. Engelmann Leipzig 1904.
- [2] O. Lehmann: *Die scheinbar lebenden Kristalle*, J. F. Schreiber Eblingen 1906; *Die Neue Welt der Flüssigen Kristalle*, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1911.
- [3] D. Vorländer: *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Enke Stuttgart 1908.
- [4] D. Vorländer: *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akad. Verlagsges. Leipzig 1924.
- [5] M. Cheng, J. T. Ho, S. W. Hui, and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1112 (1987).
- [6] C. Y. Chao et al., *Phys. Rev. E* **57**, 6757

- (1998); P. J. Wu, Y. R. Chen, and C. Y. Chao,
to be submitted.
- [7] J. V. Selinger and D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 416 (1988).
- [8] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, *J. Phys.* **C6**, 1181 (1973); S. A. Solla and E. K. Riedel, *Phys. Rev. B* **23**, 6008 (1981).
- [9] E. B. Sirota et al., *Phys. Rev. A* **35**, 2283 (1987).
- [10] S. Amador et al., *Phys. Rev. A* **39**, 2703 (1989).
- [11] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1133 (1966).
- [12] B. D. Swanson and L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3293 (1995).