

向列型液晶的 Raman 光谱研究

陈书潮 陈浚波

(厦门大学物理系, 361005)

摘要:报道了国产向列型液晶 MBBA 和 EBBA 的 Raman 谱与温度的关系。提出了一种适用于取向的向列型液晶分子振动相关函数和转动相关函数的分离理论。此理论应用于 MBBA 液晶相和液相的分子振动和转动弛豫的实验研究表明这种分离方法是可行的。

关键词: 向列型液晶, Raman 光谱, 相关函数分离

Investigation of Raman scattering in nematic liquid crystal

Chen Shuchao, Chen Junbo

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen)

Abstract: Temperature dependence of Raman spectra of nematic liquid crystals MBBA and EBBA made in China is reported. The spectral behaviours of these two types of liquid crystals are quite similar. Separation theory of vibrational and rotational correlation function which could only be applied in isotropic liquid phase is extended to anisotropically oriented nematic liquid crystals. The experimental results of applying the extended theory to study vibrational and rotational relaxation of molecules in nematic and liquid phases of MBBA show the feasibility of the extended theory.

Key words: nematic liquid crystal, Raman spectra, correlation function separation

一、引言

由于液晶分子结构复杂, 振动模式繁多, 给谱线的归属带来很大困难, 目前仍存在一些不同见解^[1]。Vergoten 等人^[2]对 MBBA 的分子心 BA 进行了理论计算和比较符合实际的归属。

在各向同性液体中, 由 VV-VH 的 Raman 谱测量, 可以得到分离的各向异性和各向同性的相关函数。但对于分子具有一定取向的向列型液晶, 各向同性系统的分离理论已不能适用。Bulkin^[3]等人在研究 80 CB 的 2225 cm^{-1} 的 CN 伸张模时, 只能求出总相关函数。本文研究了国产液晶 MBBA 和 EBBA 的 Raman 谱线与温度关系, 提出了一种适合取向液晶的相关函数分离理论。

收稿日期: 1989年10月17日。

* 本课题为国家基金资助项目。

二、实验装置与样品制备

Raman 谱是用 LAMALOG-6 激光 Raman 分光仪测得的,对样品的温控精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$,光源是美国光谱物理公司的 164-05 型 Ar^+ 激光器,谱线波数读数误差为 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 。液晶分子的预取向是采用抛光透镜的氧化铁粉抛擦液晶盒内表面所致(湿擦)。偏光检查证明液晶分子是沿抛擦方向取向的。

三、实验结果与分析

3.1 MBBA 与 EBBA 的 Raman 谱与归属

MBBA 与 EBBA 同属甲亚胺化合物,其分子结构只在尾链上略有差别。图 1 是这两种液晶的 Raman 谱,这些谱线与 Vergoten 等人^[1,2]的理论和实验谱线非常一致,只是某些谱线的峰值位置差别几个波数而已。因此,各谱线的归属均与 Vergoten 等的模式相同,虽然他们在实验上没有给出 EBBA 的结果,但由于二者十分相近,还是容易对 EBBA 的谱线进行归属的。尽管两个谱图差别甚微,在峰值位置、强度及重叠情况等方面仍然有微小的差别。有些谱线在 MBBA 中重叠到难以分辨,而在 EBBA 却易于分辨,反之亦然。

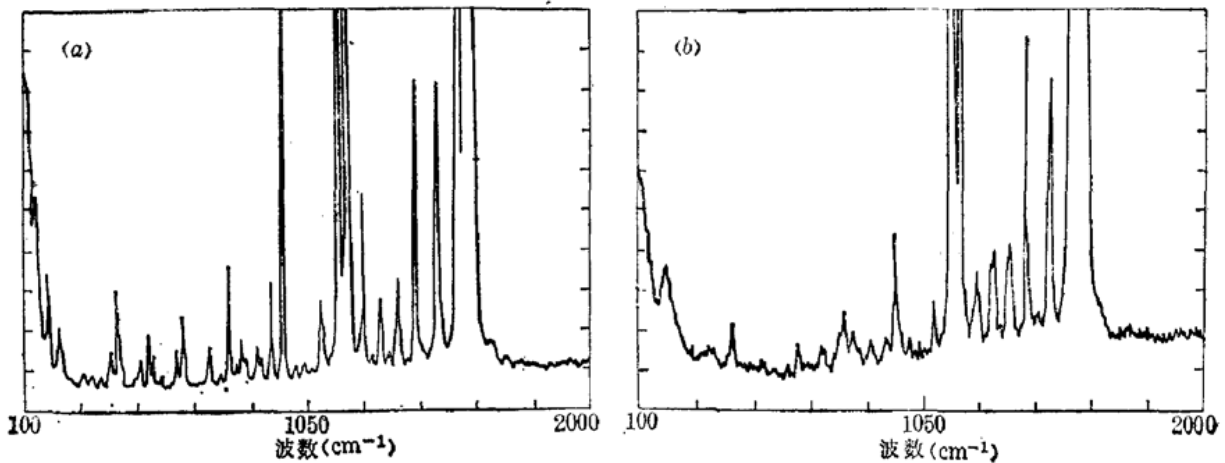


图 1 国产向列型液晶的散射谱图

(a) EBBA 液晶,入射光功率 200mW,饱和的谱线位置:1170、1197、1577、1600、1626(cm^{-1});(b) MBBA 液晶,入射光功率 40mW,饱和谱线位置:1154、1184、1576、1596、1626(cm^{-1})

3.2 谱线的温度特性

在不同温度下,特别是在相变点附近,MBBA 和 EBBA 的谱线均有变化,尤其以强度的变化最显著。从单条谱线找不到强度随温度有明显不连续变化点的谱线,但有些谱线的相对强度的变化有明显的不连续点。如 MBBA 的 408/628、556/600,EBBA 的 406/630、1004/878 等线的相对强度不连续变化最为显著,如图 2 所示。这些不连续变化的温度正好是在相变点附近,说明这些谱线所对应的分子振动模式受到分子排列的影响很大。此外,除了几条强谱线以外,几乎所有的谱线对于 1576cm^{-1} 线的相对强度在相变点都有不连续变化,而且变化较为一致。从固相到液晶相的变化略大于从液晶相到液相的变化。朱自莹^[4]等人曾报道过几

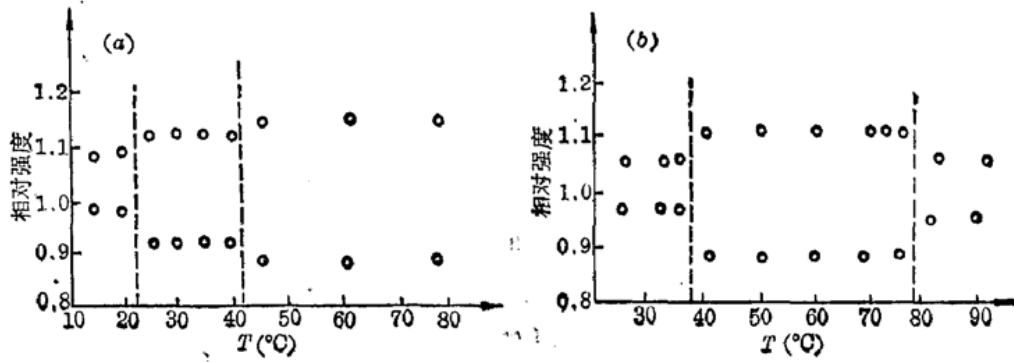


图2 某些谱线的相对强度与温度关系

a) MBBA, 408/628(上), 556/600(下); b) EBBA, 406/630(上), 1004/878(下)

种液晶的 Raman 谱与温度关系(不包括 EBBA 和 MBBA), 观察到固相和液晶相的谱线均比液相高一倍左右。我们在 MBBA 及 EBBA 液晶中没观察到这么大的变化。

3.3 相关函数的分离理论和实验

在各向同性系统中, 相关函数的分离理论早有报道^[5], 但如何分离各向异性系统中的两种相关函数却未见报道。下面就此问题进行探讨。

(1) 振动和转动相关函数的分离理论

在各向同性系统中, 若入射光沿着 x 方向传播, 偏振方向为 z 轴, 则在 y 方向收集到的 z 和 x 方向偏振的 Raman 散射光强分别表示为^[6]

$$\langle I_z^v \rangle = \left[\left(\frac{4}{45} \right) (\alpha_z^v - \alpha_x^v)^2 + \frac{1}{9} (\alpha^v)^2 \right] (Q^v)^2 \equiv \langle I_{VV}^v(\omega) \rangle \quad (1)$$

及

$$\langle I_x^v \rangle = \frac{1}{15} (\alpha_z^v - \alpha_x^v)^2 (Q^v)^2 \equiv \langle I_{VH}^v(\omega) \rangle \quad (2)$$

其中 α_z^v 及 α_x^v 是极化张量, Q^v 是原子位移坐标, 且

$$\bar{\alpha} = T_r \cdot (\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (3)$$

与转动无关的散射光强分量(各向同性分量)为

$$\langle I_{iso}^v(\omega) \rangle = \langle I_{VV}^v(\omega) \rangle - \frac{4}{3} \langle I_{VH}^v(\omega) \rangle = \frac{1}{9} (T_r \cdot \alpha^v)^2 (Q^v)^2 \quad (4)$$

纯振动相关函数可写成

$$G_{iso}^v(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle I_{iso}^v \rangle \exp\{i(\omega - \omega_{nm}^0)t\} d\omega \quad (5)$$

纯转动相关函数为

$$G_{ant}^v(t) = G_{VH}^v(t) / G_{iso}^v(t) \quad (6)$$

$$G_{VH}^v(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle I_{VH}^v(t) \rangle \exp\{i(\omega - \omega_{nm}^0)t\} d\omega \quad (7)$$

其中 ω_{nm}^0 是由 n 能级向 m 能级的跃迁频率。

在各向异性介质中, 分子在某一个方向具有特别大的几率。在向列型液晶中, 分子的取向主要按液晶盒内表面预抛擦方向取向, 假定分子取向的分散是平面分散, 垂直抛擦平面方向的分散可忽略。根据液晶平均场理论, 在一级近似下, 可用^[7]

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (8)$$

作为向列型液晶分子的取向有序参数,其中 P_2 是二阶勒让德函数, θ 是分子长轴与液晶主轴(宏观取向方向)的夹角。分子的势能为

$$V(\cos \theta) = -UP_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle \quad (9)$$

此处 U 是与液晶材料有关的参数。按 Boltzmann 分布,在平衡态时,分子长轴与液晶主轴夹角 θ 的几率为

$$\rho(\cos \theta) = \exp[-V(\cos \theta)/kT] \left\{ \int_0^\pi \exp[-V(\cos \theta)/kT] \sin \theta d\theta \right\}^{-1} \quad (10)$$

为一般化起见,设液晶主轴与入射光偏振方向 z 轴有一夹角 α 。若只考虑液晶分子沿预取向平面分散(平行液晶盒平面分散),则当分子长轴与 z 轴成 θ 角时,分子与液晶主轴的夹角为 $\theta' = \pm(\theta - \alpha)$ 。于是液晶分子对液晶主轴的取向为 θ' 的几率就是分子对 z 轴夹角为 θ 的几率:

$$\rho(\theta) = \frac{\exp\{UP_2(\cos \theta') \langle P_2 \rangle / kT\}}{\int_0^\pi \exp\{UP_2(\cos \theta') \langle P_2 \rangle / kT\} \sin \theta' d\theta'} \quad (11)$$

在 z 和 x 方向的跃迁矩算符可分别表示为^[6],

$$u_z = \left[\frac{1}{3} \bar{\alpha}^v E_0 + (\alpha_z^v - \alpha_x^v) E_0 \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \right] Q^v \quad (12)$$

$$u_x = (\alpha_z^v - \alpha_x^v) E_0 \cos \theta \sin \theta \sin \varphi Q^v \quad (13)$$

E_0 是入射光电场幅值。

在 y 方向接收到的 z 方向的偏振光强为

$$\begin{aligned} \langle I_z^v \rangle &= \int_0^\pi \rho(\theta) \langle u_z \rangle^2 (\sin \theta) d\theta \\ &= \left\{ \frac{1}{9} (\bar{\alpha}^v)^2 \cdot \frac{I_1}{I_0} + \frac{2}{3} \bar{\alpha}^v (\alpha_z^v - \alpha_x^v) \left[\frac{I_2}{I_1} - \frac{I_1}{3I_0} \right] \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_z^v - \alpha_x^v)^2 \left[\frac{I_1}{9I_0} - \frac{2I_2}{3I_0} + \frac{I_3}{I_0} \right] \right\} (Q^v)^2 \end{aligned} \quad (14)$$

同样可得 x 偏振光强度为

$$\langle I_x^v \rangle = \frac{1}{2} (\alpha_z^v - \alpha_x^v)^2 \cdot \frac{I_2 - I_3}{I_0} (Q^v)^2 \equiv \langle I_{VH}(\omega) \rangle \quad (15)$$

其中,

$$I_0 = \int_0^\pi \exp[aP_2(\cos \theta)] \sin \theta d\theta \quad (16)$$

$$I_1 = \int_0^\pi \exp\{aP_2[\cos(\theta - \alpha)]\} \sin \theta d\theta \quad (17)$$

$$I_2 = \int_0^\pi \exp\{aP_2[\cos(\theta - \alpha)]\} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (18)$$

$$I_3 = \int_0^\pi \exp\{aP_2[\cos(\theta - \alpha)]\} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta \quad (19)$$

且

$$a = U \langle P_2 \rangle / kT \quad (20)$$

要使两种相关函数能够分离, 必须使(14)中的交叉项等于零, 即

$$I_2/I_0 - I_1/3I_0 = 0, \text{ 即 } I_1 = 3I_2 \quad (21)$$

式(14)也可改写成

$$\langle I_z^v \rangle = \left\{ \frac{1}{9} (\bar{\alpha}^v)^2 \frac{I_1}{I_0} + (\alpha_z^v - \alpha_x^v)^2 \cdot \left(\frac{3I_3 - I_2}{3I_0} \right) \right\} (Q^v)^2 \equiv \langle I_{VV}(\omega) \rangle \quad (22)$$

由(15)及(22)得到

$$\langle I(\omega) \rangle_{iso} = \langle I_{VV}(\omega) \rangle - C \langle I_{VH}(\omega) \rangle = \frac{1}{9} (\bar{\alpha}^v)^2 \frac{I_1}{I_2} (Q^v)^2 \quad (23)$$

其中

$$C = \left(\frac{3I_3 - I_2}{3I_0} \right) / \left(\frac{I_2 - I_3}{2I_0} \right) \quad (24)$$

这样, 我们就得到和各向同性系统类似的表达式。只要测出 $\langle I_{VH}(\omega) \rangle$ 及 $\langle I_{VV}(\omega) \rangle$, 即可得到分离的振动和转动相关函数。方程(21)是决定满足可分离相关函数的条件, 它与 a 和 α 有关。图 3 给出了满足分离条件的 $a - \cos \alpha$ 曲线, α 随着 a 的增大而增大。C 值也与 α 和 a 有关, 当 a 和 α 确定后, C 也就确定。图 3 也给出了 $C - a$ 关系曲线。

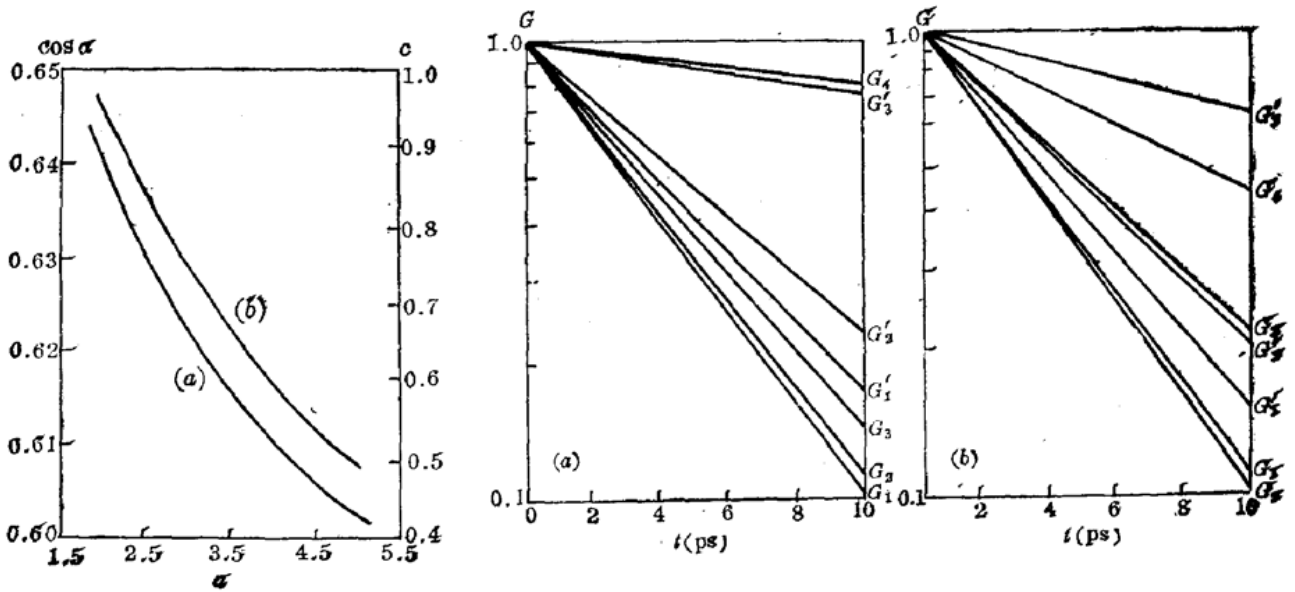


图 4 振动和转动相关函数的弛豫 (MBBA)

(a): 1154 线; (b) 1184 线

G_1, G_2, G_3, G_4 为液晶相弛豫; G'_1, G'_2, G'_3 为液相。

$G_1 = G_{VH}(\alpha=0), G_2 = G_{VH}(\alpha=51.2^\circ), G_3 = G_{iso}$

$G_4 = G_{ani}, G'_1 = G_{VH}, G'_2 = G_{iso}, G'_3 = G_{ani}$

图 3 C(b 曲线)和 $\cos \alpha$ (a 曲线)与 a 的关系

由 (P_2) 的自恰解^[7]可得出液晶相到液相的相变温度 $T_c = 0.22019U/k$, 只要知道 T_c 即可求 U/k , 对其他任意温度 T , 可表为

$$T = xU/k \text{ 或 } x = (kT/U) = 0.22019 T/T_c \quad (25)$$

再由自恰解图中^[7]找出对应的 $\langle P_2 \rangle$, 可得出相应的 a 值。对于 MBBA, $T_c = 315 \text{ K}$, 在 $T = 298 \text{ K}$ 时, 相应的 $\langle P_2 \rangle = 0.5634$, 则 $a = 2.709$, 从而得到 $\alpha = 51.2^\circ, C = 0.7952$ 。

(2) 实验结果

按上述理论, 只要按测试条件算出 α 后, 从实验上对任何谱线都可测出它们的 $\langle I_{VH}(\omega) \rangle$

及 $\langle I_{VV}(\omega) \rangle$ (必须用曲线拟合法把测到的曲线用函数形式表示出)。然后用(5)和(7)算出 $G_{iso}(t)$ 及 $G_{VH}(t)$ 。对于有重叠的谱线也可照样计算。除了测量不重叠的曲线外,我们也测量了 1154 cm^{-1} 及 1184 cm^{-1} 两个峰在 298 K 和 333 K 的 $VV-VH$ 的 Raman 谱。用牛顿-高斯拟合法进行曲线拟合得到它们的函数表示, 两条谱线均为洛仑兹型。其相应的相关函数计算结果如图 4, 在半对数座标系统中, 所有的相关函数都是时间的线性函数, 说明每种弛豫只包含单一的机制。在液晶相时, G_{VH} 衰减得最快。由式(15)可知, 无论 α 取何值, $\langle I_{VH}(\omega) \rangle$ 所对应的散射矩都一样, 我们测量了 $\alpha=0$ 及 $\alpha=51.2^\circ$ 的 G_{VH} 值都非常相近, 特别是 1184 cm^{-1} 峰, 几乎重叠在一起, 这正是式(15)的预期结果。而 $\langle I_{VV}(\omega) \rangle$ 明显地依赖于 α , 从而使 $\langle I(\omega) \rangle_{iso}$ 明显地依赖于 α 角。这个结果是式(14)及(23)所预期的。实验结果表明, 在液晶相和液相中, 所有谱线的 G_{iso} 衰减得最快, 这与 Rothschild^[8]等人关于大分子振动中, 振动弛豫占优势的结论一致。

四、结 论

国产液晶 MBBA 和 EBBA 的 Raman 谱区别甚微, 与国外对 MBBA 的报道基本一致。在 $100\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 的各线归属与 Vergoten 一致。谱线相对强度在相变过程中呈不连续变化结果支持了用它测定液晶的相变的看法。但是分子有序度(取向度)的突变是通过何种机制影响分子振动, 从而影响各线的相对强度还有待探讨。把只适用于各向同性系统的相关函数分离理论推广到各向异性的向列型液晶相中去。实验结果表明用此新理论研究液晶相的弛豫过程是可行的。

参 考 文 献

- 1 Vergoten G. *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **30**, 347 (1976)
- 2 Vergoten G., *Adv. Raman Spectro.*, **1**, 219 (1972)
- 3 Bulkin B. J. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **69**, 15 (1978)
- 4 朱自莹 *et al.*, *光谱学与光谱分析*, **3**, 77 (1983)
- 5 Brotos S. *et al.*, *Phys. Rev.*, **A4**, 1078 (1971)
- 6 Rothschild W. G., *Dynamics of Molecular Liquids*, John Wiley & Sons, 1981, 13~29
- 7 Priestley P. J. *et al.*, *Introduction to Liquid Crystal* Plenum Press, New York, 1975, 31~43.
- 8 Rothschild W. G. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **65**, 455 (1976)