

# 用喇曼光谱测定液晶的序参数

朱自莹 何大钧 刘纯益 洪熙君

(中国科学院上海有机化学研究所)

液晶序参数的测定是研究液晶分子排列的重要课题<sup>[1,2]</sup>。本文介绍我们用喇曼光谱测定 MBBA(4-甲氧基苯叉-4'-正丁基苯胺)序参数的结果,与文献比较,基本相符。

Jen<sup>[2]</sup>等人对于液晶序参数作了详尽的论述。令向列型液晶分子长轴与液晶光轴成 $\theta$ 角,那么序参数 $A_0^{(2)}$ 和 $A_0^{(4)}$ 的定义为

$$A_0^{(2)} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle, \quad (1)$$

$$A_0^{(4)} = \frac{1}{8} \langle 35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 \rangle,$$

$\langle \rangle$ 是对所有分子的平均值。

用喇曼光谱测定序参数,主要是测二组退偏比。如图1,激光束垂直入射于经沿面校列处理过的液晶盒。如果 $a$ 与 $b$ 分别为散射光和入射光的偏振方向, $I_{ab}$ 代表测得的谱带强度。那么退偏比 $R_1$ 和 $R_2$ <sup>[2]</sup>的定义是

$$R_1 = I_{yz}/I_{zx}, \quad (2)$$

$$R_2 = I_{xy}/I_{yy}.$$

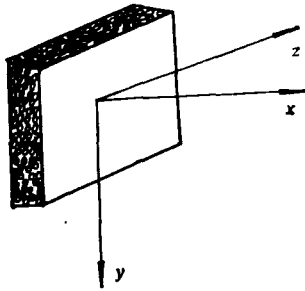


图1 液晶的坐标系

由 $R_1$ 和 $R_2$ 得到 $\langle \cos^2\theta \rangle$ 和 $\langle \cos^4\theta \rangle$ :

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{3R_2(2R_1 + 1)}{8R_1 + 3R_2 + 12R_1R_2}, \quad (3)$$

$$\langle \cos^4\theta \rangle = \frac{3R_2}{8R_1 + 3R_2 + 12R_1R_2}.$$

因此通过退偏比的测量,可以求出序参数的数值。

实验方法如下:

取19mm见方,0.5—0.7mm厚的平板玻璃或光学玻璃,经洗液浸泡,用去离子水冲洗,在120°C温度下烘干,然后用30°斜蒸SiO<sub>2</sub>(厚度约为1000—1500Å),制成液晶盒基片。盒厚用绝缘片控制。在10<sup>-3</sup>Torr真

空条件下,利用毛细作用将MBBA液晶渗入盒子,然后用CGY-331环氧树脂将盒密封。

用法国JY-T800型激光喇曼光谱仪记录喇曼光谱。光源是美国Spectra Physics 164-08型氦离子激光器(波长为5145Å,功率约90mW)。样品置于加温炉内(控制在±0.5°C)。采用背向散射方式。扫描速度

表1 1597cm<sup>-1</sup>处MBBA液晶的喇曼退偏比

温度/°C	MBBA 厚度			
	75μm		45μm	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
16	0.229	1.532	0.180	1.410
21	0.216	1.532	0.199	1.444
25	0.228	1.407	0.211	1.326
30	0.238	1.342	0.223	1.287
35	0.269	1.138	0.231	1.097
37	0.292	1.049	0.257	1.025
39	0.320		0.295	0.925

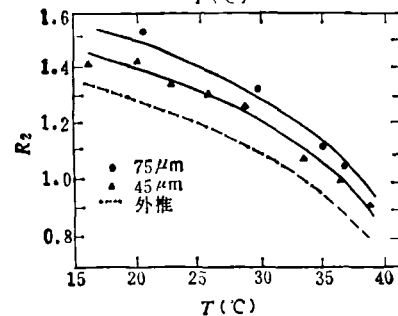
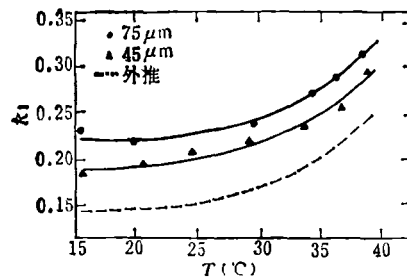


图2 MBBA液晶1597cm<sup>-1</sup>谱带的喇曼退偏比

为每分钟 100 波数。以谱带高度表示波带强度。

测量退偏比可以采用两种方式：将样品旋转  $90^\circ$  或在入射光路中加半波片。这里采用了前一种方法。由于狭缝的宽度与喇曼谱的强度成正比，因此测量时尽量开大狭缝，让整个照明点都能进入。这样虽然降低了分辨率，但提高了退偏比的精度。

表 2  $1597\text{ cm}^{-1}$  处外推到零厚度的 MBBA 液晶的喇曼退偏比及序参数  $A_0^{(2)}$ ,  $A_0^{(4)}$

温度( $^\circ\text{C}$ )	退偏比		序参数	
	$R_1$	$R_2$	$A_0^{(2)}$	$A_0^{(4)}$
16	0.143	1.303	0.535	0.137
20	0.149	1.295	0.523	0.116
25	0.162	1.220	0.493	0.082
30	0.177	1.116	0.453	0.045
35	0.197	0.974	0.398	0.009
37	0.210	0.906	0.367	-0.012
39	0.238	0.850	0.321	-0.054

对  $75\ \mu\text{m}$  和  $45\ \mu\text{m}$  两种厚度的 MBBA 样品，在不同温度下测得的  $1597\text{ cm}^{-1}$  谱带的喇曼退偏比  $R_1$  和  $R_2$  值见表 1 (其数值均取三次测量值的平均)，曲线见图 2。再由  $75\ \mu\text{m}$  和  $45\ \mu\text{m}$  厚度曲线外推到厚度为零时的  $R_1$  和  $R_2$ ，从而计算出序参数  $A_0^{(2)}$ ,  $A_0^{(4)}$  (见表 2)。

测得的 MBBA 的  $A_0^{(2)}$  和  $A_0^{(4)}$  比文献 [2] 的数据略低。理论上  $A_0^{(4)}$  不应该有负值，但是可能由于实验误差等原因，在相转变点附近总是出现负值<sup>[1]</sup>。我们的结果也是如此。

实验中测得的  $R_1$  和  $R_2$  是该盒厚范围内的平均值，

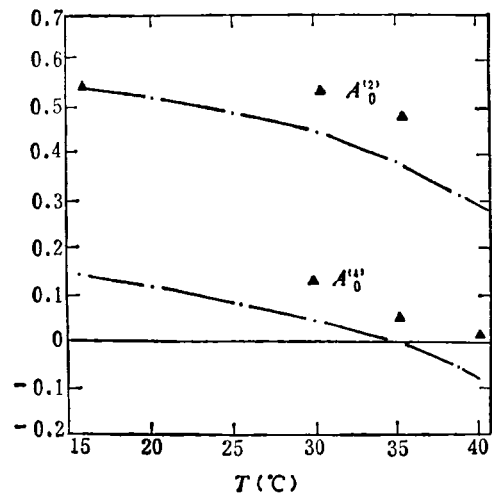


图 3 MBBA 液晶的序参数  $A_0^{(2)}$ ,  $A_0^{(4)}$  ( $\blacktriangle$ 为文献[2]中 MBBA 液晶的序参数  $A_0^{(2)}$ ,  $A_0^{(4)}$ )

是厚度的函数<sup>[1]</sup>，因此由公式 (1) 和 (3) 计算得到的序参数也是厚度的函数。为了得到确定的序参数值，必须从不同厚度液晶测得的  $R_1$  和  $R_2$  值，外推到厚度为零时的值，然后再用公式 (3) 计算。一般液晶厚度小于  $100\ \mu\text{m}$  时，测得的  $R_1$  和  $R_2$  与厚度呈线性关系<sup>[2]</sup>，所以液晶盒的厚度必须在  $100\ \mu\text{m}$  以下才利于外推。

### 参 考 文 献

- [1] B. J. Bulkin, in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 8, ed. R. J. H. Clark and R. E. Hester, Heyden, London, (1981), p. 184.
- [2] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 4635.