

垂直排列液晶盒中反铁电液晶 TFMH_xPOCBC-D₂ 偏振红外光谱研究*

凌志华

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021)

(2000 年 7 月 23 日收到, 2000 年 8 月 20 日收到修改稿)

本文通过偏振红外吸收光谱研究了铁电与反铁电液晶分子 TFMH_xPOCBC-D₂ (4-(trifluoromethylhexy-3-d₂ carbonyl)phenyl 4'-octyloxybiphenyl carboxylate) 在垂直排列取向液晶盒中 CD₂ 基团绕手征性烷基链转动的受阻行为. 实验结果显示 CD₂ 的偏振红外吸收在 Sm-C* 相不同于 Sm-C_A* 相. 建立了一个 CD₂ 转动受阻模型, 在这一模型的基础上, 对 CD₂ 的偏振红外吸收进行了模拟计算, 较好地解释了 CD₂ 红外吸收在铁电和反铁电液晶相下的行为差异, 得到了 CD₂ 基团绕手征性烷基链转动受阻的结论.

关键词: 反铁电液晶, 红外光谱, 受阻转动

PACC: 6130, 3220F

1 引 言

棒状有机小分子在形成液晶态后, 一般具有一个平行于或垂直于分子长轴的永久电偶极矩, 然而有些因素阻止了铁电特性的出现, 如分子间偶极作用较弱时, 特别是热能 $k_B T$ 大于相互作用能时, 分子间的热扰动会阻碍永久偶极矩规则排列. 反过来, 分子间偶极作用很强时, 会形成一种二聚物结构, 导致偶极矩反平行排列, 这样也会消除有效的偶极矩. 另外弯电效应也是一个阻碍自发极化平行排列的重要因素. 在大多数液晶相, 如丝状相或手征性丝状相, 层状 A 相或层状 C 相, 由于分子偶极矩绕着液晶分子长轴转动是自由的, 这种电偶极矩的自由转动, 加之分子本身的高度对称性, 消除了铁电特性. 但是在手征性层状相 (即 Sm-C* 相) 中分子对称性的降低及首尾等效性, 如果分子的电偶极矩绕液晶分子长轴的转动受阻, 那么电偶极矩就可能产生宏观上的自发极化.

Meyer 等人^[1, 2]最早认识到这样的机理, 提出铁电液晶相存在的可能性. Kim 等人^[3]通过实验发现了手征性羟基 (分子电偶极矩的主要来源) 的受阻转动 (hindered rotation), 在实验上证实了分子的自发极化起源于分子电偶极矩绕液晶分子长轴的转动受阻. 最近作者通过研究铁电液晶相下分子手征性

烷基链的受阻转动也肯定了这一结论^[4]. 永久偶极矩的择优取向是铁电特性起源的直接原因. 而永久偶极矩相互作用则可能对反铁电特性起源起着至关重要的作用. 如 Takanishi 等根据实验提出的偶极矩对模型^[5]及 Miyachi 等提出的层相互作用模型^[6]. 最近 Jin 等人^[7]根据实验证明铁电液晶和反铁电液晶分子具有弯曲结构, 即手征性烷基链与分子刚性核部分有一个大于 54.7° (称幻角 (magic angle)) 的夹角, 最近作者证明这个角度大于 70°^[4]. 此为邻近层分子强烈的库仑相互作用提供了可能性和实验基础. Miyachi 等曾研究了 MHPOBC^[7], 一种最典型的铁电和反铁电液晶化合物, 结果显示在铁电相和反铁电相下横向偶极矩具有不同的择优取向, 在铁电相下横向偶极矩受阻旋转取向接近于分子倾斜平面法线方向, 而在反铁电相下接近于分子倾斜平面.

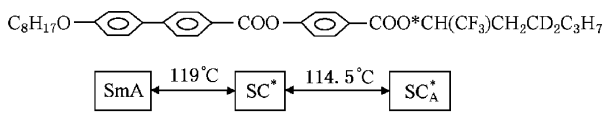
另外对于含有 CF₃ 基团的铁电和反铁电液晶 TFMH_xPOCBC-D₂, 对横向偶极矩具有最大贡献的是 CF₃ 基团, 而 CF₃ 的受阻转动是与烷基链联系在一起的. 所以研究手征性烷基链行为, 以及由此推断 CF₃ 的行为都是非常有意义的. 本文利用在 TFMH_xPOCBC 的手征性烷基链上氟化一个 CH₂, 即变成 CD₂, 使手征性烷基链和非手征性烷基链的行为区别开来. 研究 CD₂ 的行为, 可得到手征性烷基链的行为, 从而得到 CF₃ 的信息. 本文目的就是

* 中国科学院高技术研究与发 展重点项目基金 (批准号 ZJ00F0213) 资助的课题.

研究在电致解旋的铁电相和反铁电相下,手征性烷基链上 CD₂ 的红外吸收行为,进而分析分子基团的有关特性以及分子间的相互作用.

2 实 验

SrF₂ 玻璃对可见光和红外光是透明的,所以用 SrF₂ 玻璃作为衬底制作垂直排列(homeotropic)液晶盒.所用 SrF₂ 玻璃厚度为 2 mm.用铝箔作垂直排列液晶盒的隔垫物,同时也充当电极,液晶盒间隙为 250 μm.液晶材料是 TFMH_xPOCBC-D₂(4-(trifluoromethylhexy-3-d₂ carbonyl) phenyl 4'-octyloxy-biphehyl caboxylate),它的分子式和相序如下:



在各向同性相下($T > 120^\circ\text{C}$)将液晶注入液晶盒,然后将液晶盒放入 5T 的磁场中,液晶盒衬底平面与磁场方向垂直.液晶盒温度控制由计算机来完成,控制精度误差为 $\pm 0.02^\circ\text{C}$.在施加磁场同时,缓慢降温,使液晶由各向同性相缓慢变化到液晶相,用偏光显微镜观察液晶排列质量.实验中所用傅里叶变换红外光谱测量是 JIR-WINSPEC 系统,实验测试分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 50.应用 Mini-600 型红外线性偏振片.将液晶分子倾斜平面方向定义为偏振片旋转 0 度.注意,对垂直排列液晶盒,加直流电压和交流电压时,分子的倾斜平面是不同的.图 1 给出了测量中的物理量间的几何关系.在 $T = 116.0^\circ\text{C}$ 下,测量解旋的 Sm-C* FT-IR(傅里叶变换红外光谱)时,在液晶盒上施加 80 V/mm 直流电压;

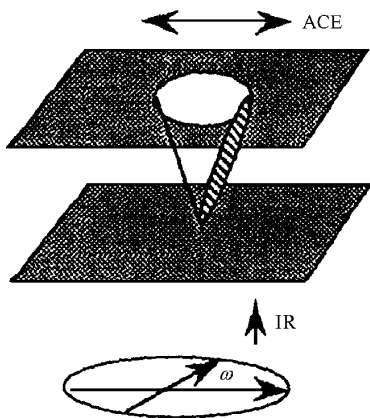


图 1 FT-IR 偏振吸收测量中物理量间关系图

在 $T = 115.0^\circ\text{C}$ 下,测量解旋的 Sm-C_A* FT-IR 时,在液晶盒上施加 1500 V/mm,频率为 1.5kHz 的交流电压.图 2 给出了分子振动吸收谱和 CD₂ 的吸收峰,CD₂ 的非对称振动和对称振动分别为 2196 cm^{-1} 和 2113 cm^{-1} ,图 3 给出了它们的振动示意图.烷基链平均方向垂直于纸面,所以 CD₂ 非对称振动和对称振动都垂直于烷基链.

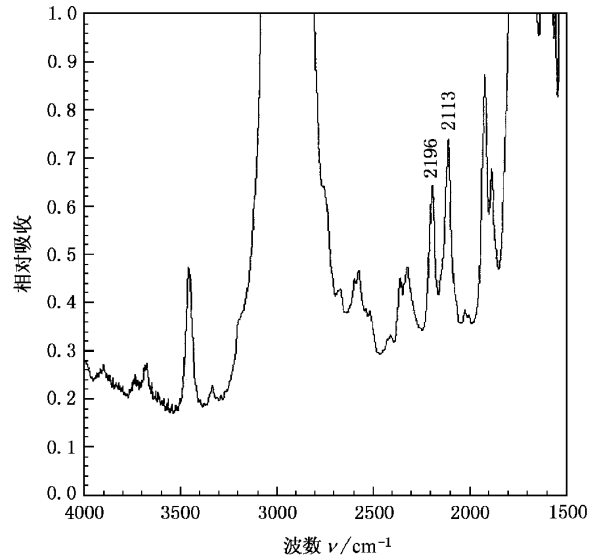


图 2 TFMH_xPOCBC-D₂ 的 FT-IR 吸收光谱,2196 和 2113 cm^{-1} 分别为 CD₂ 的非对称转动和对称振动

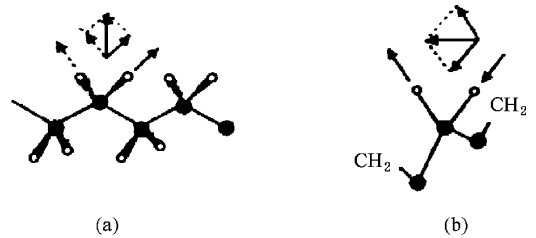


图 3 烷基链上 CD₂ 的对称振动(a)和非对称振动(b)示意图

3 实验结果

图 4 给出了液晶在 Sm-C_A* 和 Sm-C* 相,当液晶盒上分别加直流电压和交流电压时,CD₂ 对称振动和非对称振动红外吸收强度同偏振片旋转角度的关系.对于 CD₂ 非对称振动和对称振动,在电致解旋的 Sm-C* 相时,它们都表现出较小的双色性,而在电致解旋的 Sm-C_A* 相时,它们都表现出较大的双色性.这个结果表明,手征性烷基链上的 CD₂ 在 Sm-

C* 和 Sm-C_A* 相的行为的确有差异.

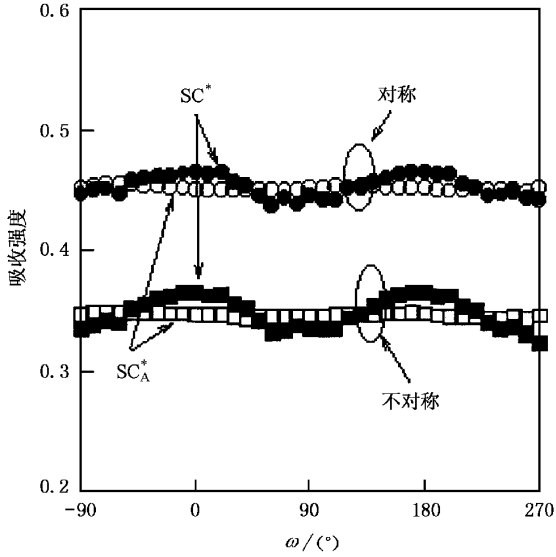


图4 垂直排列液晶盒中 TFMH_kPOCBC-D₂ 的 CD₂ 在 Sm-C* 相 (T = 115°C) 和 Sm-C_A* (T = 114°C) 相下分别加直流电场 (V_{DC} = 80.0 V/mm) 和交流电场 (V_{AC} = 1.5 kV/mm, f = 1.5 kHz) 时的对称振动和非对称振动偏振红外吸收强度和偏振片旋转角间的关系

4 讨 论

为了解释上面的实验结果,我们提出一个分子模型^[4]. 首先假定 CD₂ 的跃迁矩(transition moment)绕烷基链转动是自由的,且垂直于烷基链的平均方向,而烷基链绕分子长轴的旋转是受阻的. 图5中定义了一个分子坐标系 $xy'z'$ 和实验室坐标系 XYZ , 对于 S 对映体在 Sm-C* 相(对于 R 对映体可以得到同样的结果), 考虑有 4 种模型 $t+$, $b+$, $t-$ 和 $b-$, 而在 Sm-C* 相只涉及到其中的两种, $t+$ 和 $b+$ 或 $t-$ 和 $b-$. 在本文中角度定义如下: 在分子坐标中, α 是液晶分子刚性核的轴向(即分子长轴方向)与烷基链间夹角, χ 是烷基链绕分子长轴转动的旋转角, γ 是 CD₂ 跃迁矩绕烷基链方向的旋转角, θ 是液晶分子在 Sm-C* 时的分子倾斜角, ω 是偏振片旋转角. 对于平行排列液晶盒, 红外光沿 y 轴方向入射, ω 角的方向是从 x 轴到 y 轴的逆时针方向. 按照上面定义, CD₂ 振动红外吸收同偏振片角度间关系可以表示为

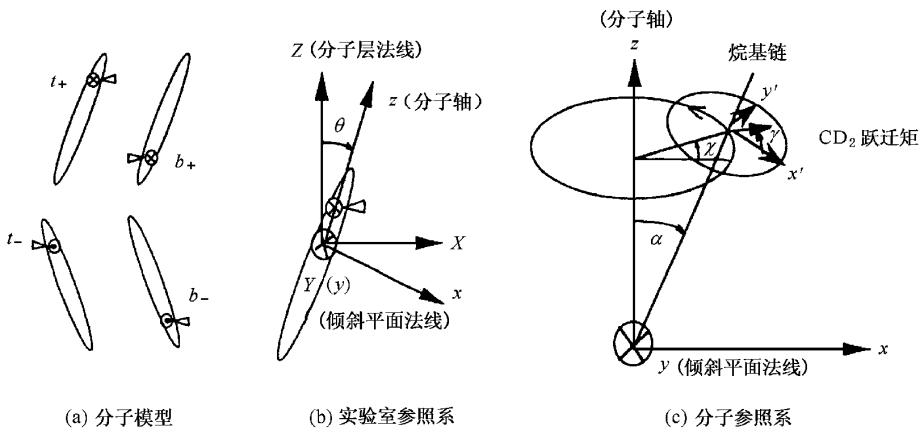


图5 模拟计算中所用坐标系和分子模型示意图

$$I_m(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f_m \{ p_m(\sin\omega, \theta, \cos\omega) \}^2 d\chi d\gamma, \quad (1)$$

其中 $m = b+, b-, t+, t-$, p_m 是对每一种模型的振动矩, 它们可以分别写成

$$p_{t+} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}_{t+} = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\chi \cos\alpha \cos\gamma - \cos\theta \sin\chi \sin\gamma - \sin\theta \sin\alpha \cos\gamma \\ \sin\chi \cos\alpha \cos\gamma + \cos\chi \sin\gamma \\ -\sin\theta \cos\chi \cos\alpha \cos\gamma + \sin\theta \sin\chi \sin\gamma - \cos\theta \sin\alpha \cos\gamma \end{bmatrix},$$

$$p_{b+} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}_{b+} = \begin{bmatrix} -\cos\theta \cos\chi \cos\alpha \cos\gamma + \cos\theta \sin\chi \sin\gamma + \sin\theta \sin\alpha \cos\gamma \\ \sin\chi \cos\alpha \cos\gamma + \cos\chi \sin\gamma \\ \sin\theta \cos\chi \cos\alpha \cos\gamma - \sin\theta \sin\chi \sin\gamma + \cos\theta \sin\alpha \cos\gamma \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned}
 p_{t-} &= \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}_{t-} = \begin{bmatrix} -\cos\theta\cos\chi\cos\alpha\cos\gamma - \cos\theta\sin\chi\sin\gamma - \sin\theta\sin\alpha\cos\gamma \\ -\sin\chi\cos\alpha\cos\gamma - \cos\chi\sin\gamma \\ -\sin\theta\cos\chi\cos\alpha\cos\gamma + \sin\theta\sin\chi\sin\gamma - \cos\theta\sin\alpha\cos\gamma \end{bmatrix}, \\
 p_{b-} &= \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}_{b-} = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\chi\cos\alpha\cos\gamma - \cos\theta\sin\chi\sin\gamma - \sin\theta\sin\alpha\cos\gamma \\ -\sin\chi\cos\alpha\cos\gamma - \cos\chi\sin\gamma \\ \sin\theta\cos\chi\cos\alpha\cos\gamma - \sin\theta\sin\chi\sin\gamma + \cos\theta\sin\alpha\cos\gamma \end{bmatrix}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

f_m 是受阻分布函数, 可以写为

$$f_m(\chi) = \frac{1}{2\pi} \{1 + b \cos(\chi - \chi_0)\}. \quad (3)$$

其中 χ_0 是受阻择优取向的角度, 即受阻方向, b 是受阻系数. 在 Sm-C^* 相, 对于电致解旋的液晶分子, 倾斜角为 θ 时, 考虑 $t+$ 和 $b+$, 吸收强度作为偏振片旋转角的函数可以表示成

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{I_{t+} + I_{t-}}{2} \\
 &= \frac{1}{4} \sin^2(\omega - \theta) + \frac{1}{4} \sin^2(\omega + \theta) \\
 &\quad \cdot \cos^2\alpha + \frac{1}{2} \cos^2(\omega - \theta) \sin^2\alpha \\
 &\quad - \frac{b}{2} \sin^2(\omega - \theta) \sin^2\alpha \cos\chi_0. \quad (4)
 \end{aligned}$$

对于 Sm-C_A^* 相, 在垂直排列的液晶盒中, 可以得到归一化吸收强度与偏振片旋转角的关系:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{SC}_A^*} &= \frac{I_{t+} + I_{b+} + I_{t-} + I_{b-}}{4} \\
 &= \frac{1}{4} [(1 + \cos^2\alpha) \sin^2\omega + (\cos^2\theta \\
 &\quad + \cos^2\theta \cos^2\alpha + 2\sin^2\theta \sin^2\alpha \sin^2\chi_0 \\
 &\quad - \frac{b}{2} \sin 2\alpha \sin 2\theta \cos\chi_0) \cos^2\omega]. \quad (5)
 \end{aligned}$$

事实上, 对于解旋的 Sm-C_A^* 和 Sm-C^* 相, 其吸收强度与偏振片旋转角之间的关系是相同的

$$A_{\text{SC}_A^*} = A_{\text{SC}^*} = \frac{I_{t+} + I_{b-}}{2}. \quad (6)$$

但应注意的是, 在图 1 中, 解旋的 Sm-C_A^* 和 Sm-C^* 所加的分别是直流和交流电场, 因此, 物理量间的几何关系不同.

为了计算上的方便, CD_2 振动的双色率通过

$$D = \frac{A(\omega=0) - A(\omega=90^\circ)}{A(\omega=0^\circ) + A(\omega=90^\circ)} \quad (7)$$

计算. 计算结果如图 6. 由图中可以看到当受阻系数足够大, 对于相同的受阻系数 b , 受阻方向从 $\chi = \pm 90^\circ$ 逐渐转到倾斜平面 ($\chi = 0$) 时, 双色率 D 将由正

值减小到负值. 对于垂直取向的液晶盒, 在电致解旋的 Sm-C_A^* 相和 Sm-C^* 相下, 图 4 的实验结果分别给出了正的双色率和几乎为零的双色率. 事实上, 精确的受阻方向与手征性烷基链与分子刚性核的夹角, α 值密切相关. 尽管如此, 我们仍可明确得出这样的结论: 由于 Sm-C_A^* 相的双色率比 Sm-C^* 相小, 因此对于 Sm-C_A^* 相手征性烷基链的受阻方向比 Sm-C^* 相更接近于倾斜平面. TFMHxPOCBC-D₂ 中最重要的横向偶极矩是 CF_3 集团, 它的受阻方向应该与手征性烷基链的受阻方向相反. Miyachi 等人^[7]曾从铁电与反铁电液晶 MHPOBC 得到结论: 起决定作用的横向偶极矩在 Sm-C^* 相的受阻方向要比 Sm-C_A^* 相更接近于倾斜平面. 我们这一结论与 Miyachi^[7]等人的结论相矛盾.

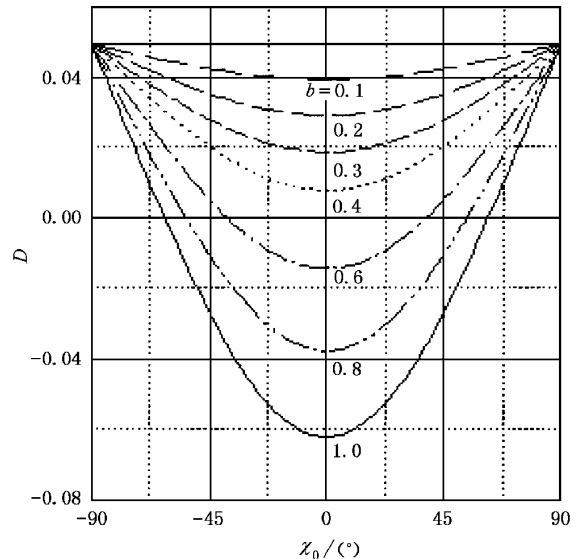


图 6 理论计算所得不同受阻系数下 CD_2 的偏振红外吸收双色率与受阻方向间关系 (计算中 $\alpha = 70^\circ$, $\beta = 25^\circ$)

为了解释上面的现象, 我们假设 CD_2 绕烷基链的转动是受阻的. 为了简化计算, 我们将 CD_2 取固定位置, 即在图 5 中与 x' 轴成 γ 角, 那么对于平行排列取向的液晶盒, 红外吸收与偏振片旋转角间

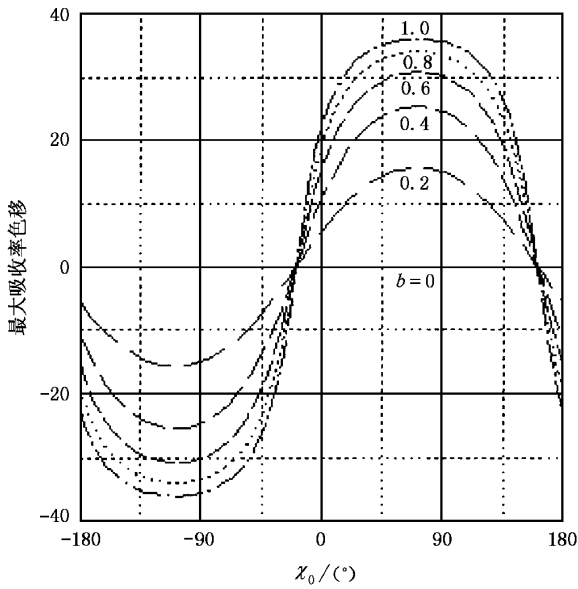


图 7 由 CD₂ 固定模型模拟计算所得最大吸收率色移同受阻方向的关系(计算中 $\gamma = -45^\circ$, $\alpha = 70^\circ$, $\beta = 25^\circ$)

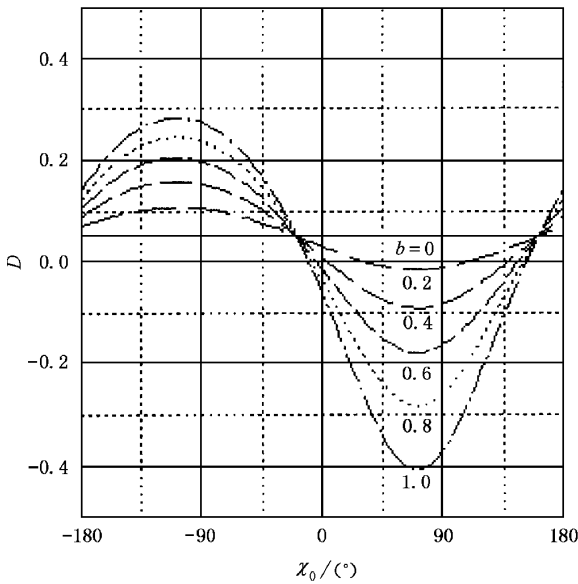


图 8 由 CD₂ 固定模型计算所得双色率同受阻方向间关系图(计算中 $\gamma = -45^\circ$, $\alpha = 70^\circ$, $\beta = 25^\circ$)

的关系可以表示为

$$A = \frac{1}{4} \sin^2(\omega - \theta) + \frac{1}{4} \sin^2(\omega - \theta) \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \gamma + \frac{1}{2} \cos^2(\omega - \theta) \sin^2 \alpha \cos^2 \gamma - \frac{b}{4} \sin^2(\omega - \theta) \sin^2 \alpha \cos \chi_0 \cos^2 \gamma + \frac{b}{4} \sin^2(\omega - \theta) \sin \alpha \sin \chi_0 \sin^2 \gamma. \quad (8)$$

从上式,我们计算了烷基链的受阻方向同 CD₂ 位置间的关系.如图 7,当 γ 在 -45° 附近时,最大的正移动在 $90^\circ < \chi < 180^\circ$ 范围内.这意味着烷基链受阻方向在 $90^\circ < \chi < 180^\circ$ 范围内,与我们以前的实验结果^[4] $-90^\circ < \chi < 90^\circ$ 不矛盾.

对于垂直排列液晶盒,我们也依据上面的固定 CD₂ 模型,得到红外吸收同旋转偏振片间的关系

$$A_{SC_A^*} = \frac{1}{2} (\sin^2 \gamma + \cos^2 \beta \cos^2 \alpha) \sin^2 \omega + \left(\frac{1}{2} \cos^2 \theta \sin^2 \gamma + \frac{1}{2} \cos^2 \theta \cos^2 \alpha \cos^2 \gamma + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \gamma - \frac{b}{4} \sin^2 \alpha \sin^2 \theta \cdot \cos \chi_0 \cos^2 \gamma + \frac{b}{4} \sin \alpha \sin^2 \theta \cdot \sin \chi_0 \sin^2 \gamma \right) \cos^2 \omega. \quad (9)$$

对于 γ 在 -45° 附近,可以得到图 8,通过与实验结果比较,由图中可以看出,在 Sm-C_A^{*} 相手征性烷基链的受阻方向要比 Sm-C^{*} 相更接近于倾斜平面($\chi = 0^\circ$).这与 Miyachi 等人的结果一致.从以上分析,CD₂ 绕手征性烷基链的转动应该是受阻的.

5 结 论

从对平行排列和垂直排列液晶盒偏振红外测量结果的分析,建立了一个 CD₂ 基团转动受阻分子红外吸收振动模型,应用这一模型,模拟计算了液晶分子偏振红外吸收同分子链及功能基团受阻转动方向的关系.通过对实验结果和理论模拟计算的比较,得到 CD₂ 绕手征性烷基链的转动是受阻的.转动受阻的原因尚在研究中.

[1] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. (Paris)* **36** (1975), L69.

[2] R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40** (1977), 33.

[3] K. H. Kim, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Phys. Rev.*,

E51 (1995) 2166.

[4] Z. H. Ling, *Acta Physica Sinica* **47** (1998), 1318 (in Chinese)

[凌志华 物理学报 **47** (1998), 1318]

[5] Y. Takanishi, K. Hiraoka, V. K. Agrawal, H. Takezoe, A. Fuku-

- da, M. Matsushita *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1995) 2023.
- [6] K. Miyachi, J. Matsushima, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Phys. Rev.* **E52** (1995) R2153.
- [7] B. Jin, Z. Ling, Y. Takahashi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Kakimoto, T. Kitazume, *Phys. Rev.* **E53** (1996) R4295.

STUDY OF POLARIZED FT-IR FOR ANTIFERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL TFMH_xPOCBC-D₂ IN A HOMEOTROPICALLY ALIGNED CELL*

LING ZHI-HUA

(Changchun Institute of Optical Fine Mechanic and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

(Received 23 July 2000; revised manuscript received 20 August 2000)

ABSTRACT

We have investigated the polarization dependence of FT-IR of the stretching of CD₂ in chiral alkyl chain of TFMH_x-POCBC-D₂ (4-(trifluoromethylhexy-3-d₂ carbonyl)phenyl 4'-octyloxybiphenyl caboxylate) with a homeotropically aligned cell. It is found that the polarization dependence of Sm-C* and that of Sm-C_A* are different. Simulation calculation indicates that the rotation of CD₂ around the alkyl chain is hindered.

Keywords : Antiferroelectric Liquid Crystal, Infrared Spectra, Hindered Rotation

PACC : 6130, 3220F

* Project supported of Reserch and Development of High Tegnology Founded by Chinese Academy of Sciences (Grant No. ZJ00F0213).