

纳米级润滑膜分子排列取向的拉曼光谱表征技术*

张洪玉 张韶华 梁鹤 刘宇宏 雒建斌[†]

(清华大学精仪系摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2010年10月10日收到; 2011年1月7日收到修改稿)

利用激光拉曼散射技术,对剪切作用下受限与钢球与石英盘之间的纳米级液晶5CB的分子排列取向进行研究. 结果表明,在特定的实验条件下,可以得到高信噪比的纳米级润滑膜的拉曼散射信号(20:1). 同时发现,当激光偏振方向与剪切运动方向平行(垂直)时,所得拉曼信号强度达到最大(小)值,表明纳米级液晶5CB分子在剪切诱导作用下,沿剪切运动方向趋于定向排列. 另外,当钢球与石英盘之间的剪切速度逐渐增大时,受限的纳米级液晶5CB的拉曼信号强度也逐渐增大. 最后,利用根据相对光强干涉原理研制的纳米膜厚测量仪对纳米级液晶5CB润滑膜的膜厚值进行了初步测试与分析.

关键词: 薄膜润滑, 分子排列取向, 拉曼散射

PACS: 81.40.Pq, 62.20.Qp, 33.20.Fb

1. 引言

随着纳米测试技术的飞速发展,纳米摩擦学在近15年取得了许多新的理论与技术成果. 作为纳米摩擦学的一个重要进展,薄膜润滑理论在20世纪90年代应运而生,其基本特征是润滑膜分子在剪切诱导和固体表面吸附势的作用下趋于有序排列状态,润滑膜厚度在几到几十纳米之间^[1,2]. 它的提出填补了弹流润滑和边界润滑之间的空白,完善了整个润滑理论体系. 目前,薄膜润滑的相关理论与技术已经成功地应用到超精密仪器、微/纳米制造、高密度信息存取等领域^[3].

从本质上而言,薄膜润滑是有序分子膜起主导作用的润滑状态,然而,薄膜润滑的这一基本特征是雒建斌等人根据实验中润滑液流变规律等现象间接推测出来的^[4,5],长期以来缺乏一种直观的表征技术,这在一定程度上阻碍了薄膜润滑的进一步发展. 加之当前机械电子产品、航空航天器件等向高精度、微型化迅猛发展,相对运动零部件之间的工作间隙急剧减小到微米甚至纳米量级,其表面/界面作用更加突出,随之出现的纳米流变问题、极端工况下润滑膜失效问题等亟待解决,这些均对薄膜润滑理论的进一步完善和创新提出了更高的要求^[6].

国内外科研人员对受限液体分子有序性的研究由来已久,但很长时间内在实验验证方面未取得重要突破^[7-9]. 近年来,随着光谱技术的迅速发展,激光拉曼散射技术以其高灵敏度、高分辨率、检测范围广的优势在材料、物理、地质、医药以及生命科学等领域获得了巨大的应用,产生了许多有价值的研究成果^[10-12]. 在摩擦学界,Bongaerts等人^[13]将拉曼光谱引入到微米级润滑液的膜厚测量之中(膜厚约为50 μm),研究了处于弹流润滑状态的润滑液的成膜特性,但其未能进一步将拉曼光谱应用于薄膜润滑领域. 很重要的一个原因在于,受环境噪声等多种因素的影响,高信噪比的纳米级润滑膜的拉曼散射信号极难获得. Jiang等人^[14]利用自行搭建的拉曼散射装置,对限制在两个圆柱面之间的纳米级硅油PDMS润滑膜进行了初步探索,但其所得拉曼散射信号的信噪比较差,数据结果误差也较大. 从本质上而言,拉曼光谱本身是一种利用峰位来确定物质组分的检测手段,利用其强度信息进行纳米级润滑膜的各种性质的研究还面临着很大的挑战^[15]. 本文利用激光拉曼散射技术,对受限与钢球与石英盘之间的纳米级润滑膜的分子排列取向进行研究,以期为薄膜润滑的分子有序排列理论提供直观的实验验证,并为纳米级润滑膜的物理化学性质的研究提供一个有效的手段和方法.

* 国家自然科学基金创新研究群体基金(批准号:51021064)和国家自然科学基金专项基金(批准号:51027007)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: luojb@tsinghua.edu.cn

2. 实验

2.1. 实验原理与材料

拉曼散射技术通过分析入射激光照射到被测样品上产生的散射光的光谱得到样品的组分信息,拉曼光谱系统包含激发光路与收集光路两部分. 本实验在拉曼光谱仪的原有激发光路上增加了一个半波片,通过旋转半波片可以连续改变激光的偏振方向. 另外,在收集光路上的偏振片只接收某一个偏振方向的散射光,这样可消除光栅对不同偏振方向的散射光的分光效率不同所造成的影响.

实验测试样品为向列型液晶 5 CB,熔点为 22 °C,清亮点为 35.3 °C,室温下呈液晶态. 液晶 5 CB 为短棒状分子,其结构式如图 1 所示,它由一个戊基 C₅H₁₁、一个联苯基和一个氰键(即 C≡N)组成,长轴和短轴长度均在纳米量级. 液晶 5CB 分子的极化率是一个二阶张量,可表示为

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

在分子主轴坐标系下(如图 1 所示),该张量的非主对角元素值均为零,此时液晶 5 CB 分子的极化率可由一个扁椭球体表示,分量为 $\alpha_{zz}, \alpha_{yy}, \alpha_{xx}$,且有

$$\alpha_{zz} > \alpha_{yy} = \alpha_{xx}. \quad (2)$$

液晶 5 CB 分子的每个振动模式都会改变其极化率张量,这种变化和振动模式自身的特性相关,其中芳香 C—C 伸缩振动(拉曼峰位 1607 cm⁻¹)和 C≡N 伸缩振动(拉曼峰位 2227 cm⁻¹)引起的主分量和液晶 5 CB 分子长轴方向(即图 1 中 Z 轴方向)平行.

在激光的电场分量 E 的作用下,所产生的引致偶极矩为

$$\mu = \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & & \\ & a_{yy} & \\ & & a_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx}E_x \\ a_{yy}E_y \\ a_{zz}E_z \end{bmatrix}, \quad (3)$$

于是有

$$\mu_z = \alpha_{zz} E_z, \quad (4)$$

$$\mu_y = \alpha_{yy} E_y, \quad (5)$$

引致偶极矩的导数即为振荡偶极矩

$$\mu'_z = \alpha'_{zz} E_z, \quad (6)$$

$$\mu'_y = \alpha'_{yy} E_y, \quad (7)$$

其中 α'_{zz} 和 α'_{yy} 分别为极化率分量 α_{zz} 和 α_{yy} 的变化率. 根据拉曼散射原理,分子某个振动的拉曼信号强度和其振荡偶极矩的平方成正比. 因此,对于液晶 5CB 的芳香 C—C 伸缩振动和 C≡N 伸缩振动而言,若激光的偏振方向(即激光的电场分量 E 的方向)在 YOZ 平面内变化,当偏振方向沿 Z 轴时(即与液晶 5 CB 分子长轴方向平行时),所对应的拉曼信号强度最大;当偏振方向沿 Y 轴时(即与液晶 5 CB 分子长轴方向垂直时),所对应的拉曼信号强度最小^[16]. 基于这一原理,根据所得到的液晶 5CB 的芳香 C—C 伸缩振动和 C≡N 伸缩振动的拉曼信号强度,可以推出液晶 5CB 的分子长轴方向.

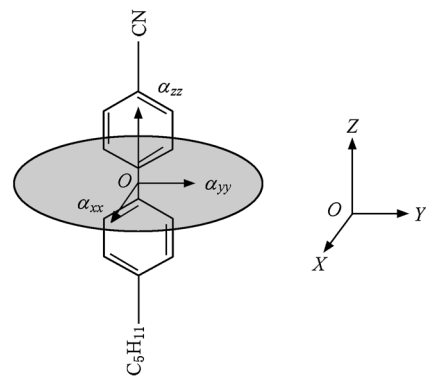


图 1 液晶 5 CB 分子的极化率二阶张量示意图

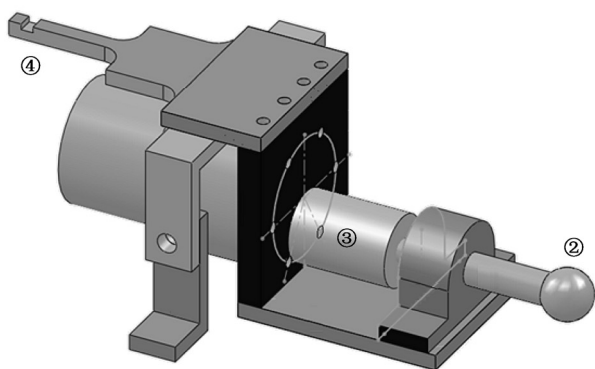
2.2. 实验装置与方法

实验装置如图 2 所示,液晶 5 CB 样品受限于精密抛光的钢球与石英盘之间,通过砝码加载形成纳米级润滑膜. 钢球直径为 12.7 mm,经白光干涉仪测试其表面粗糙度约为 15 nm,石英盘厚度为 6 mm,其表面粗糙度优于 10 nm. 钢球通过连杆、柔性联轴器在电机的带动下旋转,转速可由调速器进行调节. 实验装置固定于精密三维位移台上(竖直方向定位调节精度 1 μm),进行水平位置调整与垂直对焦. 同时,三维位移台与一大理石刚性平台相连接,以增强整个系统的稳定性. 实验装置经安装调整后,在钢球旋转时连杆的径向跳动小于 1 μm. 测试仪器为法国 JobinYvon 公司生产的 LabRAM HR800 型高性能拉曼光谱仪.

实验时首先通过优化实验条件,如选择合适的激光激发波长、适当的激光功率衰减、信号采集时间等,在钢球与石英盘之间发生相对剪切运动时得到液晶 5 CB 纳米级润滑膜的高信噪比的拉曼散射信号. 其次,在一定剪切速度下,通过旋转半波片使



(a)



(b)

图2 (a) 实验装置图; (b) 电机与联轴器部分(① 拉曼光谱仪物镜, ② 钢球与石英盘系统, ③ 联轴器与电机, ④ 砝码加载, ⑤ 三维位移台, ⑥ 调速器, ⑦ 大理石平台)

激光的偏振方向与剪切运动方向成一定角度,同时采集拉曼散射信号并确定其强度达到最大值与最小值时激光的偏振方向与剪切运动方向之间的关系. 最后,将其与非受限的自由状态液晶 5 CB 在上述两种情况下采集的拉曼散射信号加以对比分析. 另外,实验中还对比了剪切速度的大小对所得拉曼信号强度的影响以及液晶 5 CB 纳米级润滑膜的膜厚值进行了初步分析与测试.

3. 结果与讨论

3.1. 纳米级液晶 5 CB 润滑膜的高信噪比的拉曼散射信号的实验条件

在检测纳米级液晶 5 CB 润滑膜的拉曼散射信

号时,实验参数的选取对实验结果有非常重要的影响. 比如,不同的激光波长可以避开不同波段的荧光,实验中需要测试峰位处于 1607 cm^{-1} 的芳香 C—C 伸缩振动和 2227 cm^{-1} 的 C≡N 伸缩振动,应首先根据此确定合适的激光波长. 同时激光波长、激光功率、信号采集时间直接决定了激光照射在被测样品上的能量大小,如选择不当,一方面会因信号强度太弱而无法被光谱仪探测到,这是由于散射光在达到光栅前需经过石英盘,偏振片等元件,每个元件对散射光的吸收和反射每次都会对信号强度造成较大程度的衰减;另一方面能量过高时又易将样品烧毁而无法得到正确的被测样品信号. 通过大量探索性实验发现,当激光波长为 514 nm ,激光功率为 12 mW ,信号采集时间为 120 s 时,可以得到比较理想的纳米级液晶 5 CB 的拉曼散射信号,其信噪比优于 $20:1$.

3.2. 剪切作用下受限的纳米级液晶 5 CB 与自由状态的液晶 5 CB 的拉曼散射信号比较

在上述实验条件下(控制室温 $25 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$),将电机转速调整为 80 r/min (此时钢球线速度约为 53 mm/s)并施加 100 g 砝码加载. 旋转半波片且同时采集拉曼散射信号发现:当激光的偏振方向与剪切运动方向平行时,所得拉曼散射信号强度达到最大值;当激光的偏振方向与剪切运动方向垂直时,所得拉曼散射信号强度达到最小值. 在上述两个方向上所采集的拉曼光谱如图 3 所示,将各个峰位的强度值提取出来,如表 1 所示.

表 1 受限的纳米级液晶 5CB 与日光灯汞线的拉曼信号强度值

拉曼频移/ cm^{-1}		1607	2102	2165	2227
强度	平行	4232	785	749	1477
	垂直	1608	711	609	464
平行/垂直		2.63	1.10	1.23	3.18

由图 3 和表 1 可以看出,纳米级液晶 5 CB 处于 1607 cm^{-1} 的芳香 C—C 伸缩振动和处于 2227 cm^{-1} 的 C≡N 伸缩振动的峰强在激光偏振方向与剪切运动方向平行时比垂直时大得多,分别约为 2.63 倍和 3.18 倍,而同时采集的日光灯汞线在上述两个方向上的拉曼峰强却差不多. 根据 2.1 实验原理与材料部分所述,对于液晶 5CB 的芳香 C—C 伸缩振动和 C≡N 伸缩振动而言,当激光的偏振方向和分子长轴平行(垂直)时,所得拉曼信号的强度达到最大

(小)值. 因此,本实验中纳米级液晶 5 CB 分子长轴的方向和钢球剪切运动的方向是一致的. 这表明,纳米级液晶 5CB 分子在剪切运动诱导作用下,沿剪切运动方向趋于定向排列.

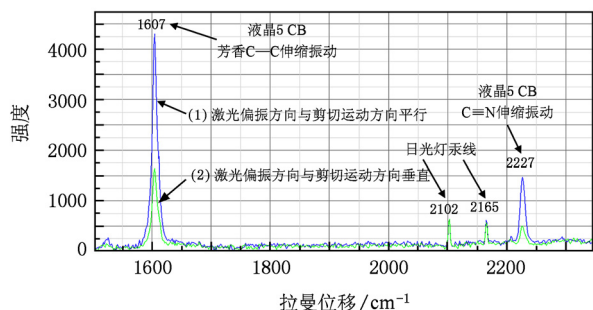


图3 纳米级液晶 5CB 在激光偏振方向与剪切运动方向(1)平行与(2)垂直时的拉曼光谱图

为了进一步验证上述实验结果,将其与自由状态的液晶 5 CB 在上述两个方向上的拉曼散射信号进行对比分析. 由于液晶 5 CB 拉曼信号强度很大,为防止信号过饱和,此时所采取的实验条件为:激光波长 514 nm,激光功率 12 mW,信号采集时间 10 s,控制室温 $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. 所得拉曼光谱如图 4 所示,将各个峰位的强度值提取出来,如表 2 所示.

表 2 自由状态的液晶 5 CB 与日光灯汞线的拉曼信号强度值

拉曼频移/ cm^{-1}	1607	2102	2165	2227
强度				
平行	4515	410	377	1887
垂直	3824	421	349	1352
平行/垂直	1.18	0.98	1.08	1.40

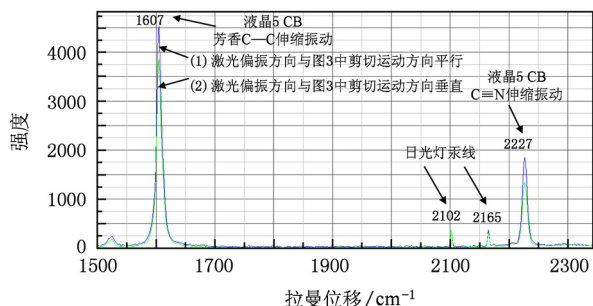


图4 自由状态的液晶 5CB 在图3所示实验中两个方向上的拉曼光谱图

由图 4 和表 2 可以看出,自由状态的液晶 5CB 处于 1607 cm^{-1} 的芳香 C—C 伸缩振动和处于 2227 cm^{-1} 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动在两个方向上的峰强差不

多,与存在剪切运动时的结果存在显著差别,而同时采集的日光灯汞线在上述两个方向上的拉曼峰强仍相差不大. 这是因为,当激光聚焦到液晶 5 CB 表面上时,其横向尺寸仍在微米级,由于液晶 5 CB 分子只有纳米级大小,因此在信号采集区域存在很多的液晶 5 CB 分子,其整体呈现出的是各项同性的性质. 综合以上结果表明,剪切运动确实导致了受限的纳米级液晶 5 CB 在激光的偏振方向与剪切运动方向平行或垂直时拉曼信号强度的显著变化,即使得纳米级液晶 5 CB 分子沿剪切运动方向趋于定向排列.

3.3. 剪切速度对纳米级液晶 5 CB 拉曼散射信号强度的影响

在激光波长 514 nm,激光功率 12 mW,信号采集时间 120 s,砝码加载 100 g,控制室温 $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的实验条件下,研究拉曼散射信号强度随剪切速度大小的变化规律,其结果如图 5 所示. 可见,当剪切速度逐渐增大时,芳香 C—C 伸缩振动的拉曼信号强度也逐渐变大. 这主要是由于剪切速度越大,受限于钢球和石英盘之间的纳米级液晶 5 CB 的总量越多,其均可被激光的纵向光斑尺寸(大小约为 $2 \mu\text{m}$)所覆盖而激发出散射光,从而使得拉曼散射信号强度也越大. $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动的拉曼信号强度变化规律与芳香 C—C 伸缩振动相同.

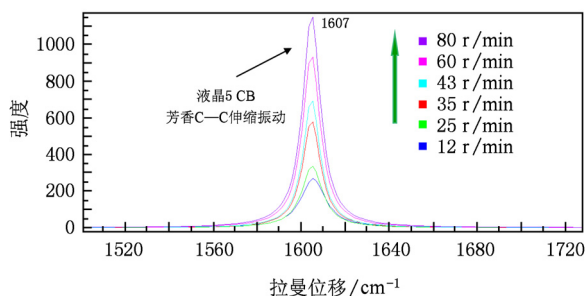


图5 剪切速度对纳米级液晶 5 CB 拉曼信号强度的影响

3.4. 液晶 5 CB 纳米级润滑膜的膜厚测量

在抛光的石英盘与钢球接触的一侧均匀地镀上 Cr 膜,控制其对波长 600 nm 的光的透过率为 55% 且反射率为 18%. 将图 1 所示的装置固定在 NGY-2 型纳米膜厚测量仪上,在电机转速为 60 r/min 并施加 100 g 砝码加载时进行膜厚测量. NGY-2 型纳米膜厚测量仪是依据相对光强干涉原理,可实

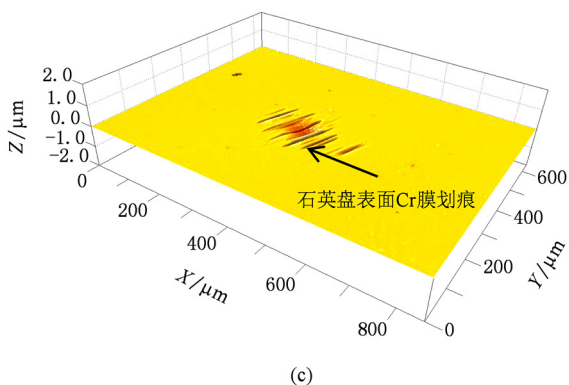
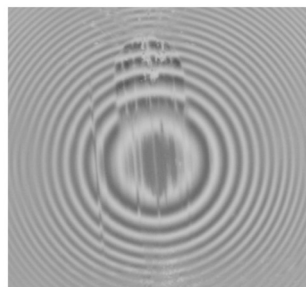
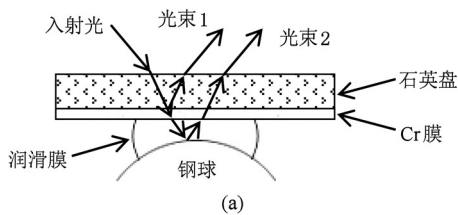


图6 (a) 相对光强干涉技术进行纳米级润滑膜膜厚测量原理; (b) 钢球与石英盘接触区干涉图像; (c) 实验后石英盘与钢球接触部分的表面形貌

现受限于钢球与石英盘之间的纳米级润滑膜的膜厚测量,其测量分辨率可达 0.5 nm. 测量原理如图 6 (a) 所示,入射光到达石英盘表面所镀的 Cr 膜后分成两束,一束从 Cr 膜表面直接反射,另一束透过 Cr 膜和润滑膜,经钢球表面反射后再透过润滑膜与

Cr 膜,与前一束光形成相干光. 相干光通过显微镜的物镜由 CCD 接收,CCD 将光学信号转换为电信号并输送到计算机的图像采集卡中,最后由测量软件计算出润滑膜膜厚并生成分布曲线^[17]. 膜厚计算公式为

$$h_{\text{film}} = \frac{\lambda}{4\pi n} [\cos^{-1}(\bar{I}) - \cos^{-1}(\bar{I}_0)], \quad (8)$$

$$\bar{I} = \frac{2I - (I_{\text{max}} + I_{\text{min}})}{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}, \quad (9)$$

$$\bar{I}_0 = \frac{2I_0 - (I_{\text{max}} + I_{\text{min}})}{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}, \quad (10)$$

其中 h_{film} 为测量点的润滑膜厚度, λ 为相干光的波长, n 为润滑液的光折射率, I 为膜厚测量点的光强值, I_0 为无润滑膜时的光强值, I_{max} 和 I_{min} 分别为干涉图像中接触微区的最大、最小干涉光强值.

测试结果如图 6 (b), (c) 所示,由于钢球和石英盘之间发生的是滑动摩擦,在较短的时间内便会对石英盘上的 Cr 膜造成比较严重的损伤,无法得到正确的相干光,因而无法计算出纳米级液晶 5 CB 真实的膜厚值,这是本文的一个不足之处. 后期实验拟对现有球盘接触系统进行改造,实现钢球与石英盘之间稳定的滚动摩擦运动,从而大幅度减小甚至消除对 Cr 膜的损伤,将膜厚的具体值测量出来.

4. 结 论

1. 纳米级润滑膜的高信噪比的拉曼散射信号 (20:1) 可以通过优化实验条件获取,实验条件的选择对纳米级液晶 5 CB 拉曼散射信号有非常重要的影响.

2. 激光拉曼散射技术可对纳米级润滑膜的分子排列取向进行表征,并可望进一步应用于薄膜润滑领域中纳米级润滑膜的其他物理化学性质的表征

[1] Luo J B, Wen S Z, Huang P 1996 *Wear* **194** 107
 [2] Luo J B, Wen S Z 1996 *Science in China (A)* **39** 1312
 [3] Zhang C H, Luo J B, Lei H 2005 *China Mechanical Engineering Science* **16** 1282 (in Chinese) [张朝辉、雒建斌、雷红 2005 中国机械工程 **16** 1282]
 [4] Shen M W, Luo J B, Wen S Z, Yao J B 2002 *Lubr. Eng.* **58** 18

[5] Luo J B, Shen M W, Wen S Z 2004 *Journal of Applied Physics* **96** 6733
 [6] Luo J B, He Y, Wen S Z, Zhong J 2005 *Tribology* **25** 283 (in Chinese) [雒建斌、何雨、温诗铸、钟掘 2005 摩擦学报 **25** 283]
 [7] Granick S 1991 *Science* **253** 1374

- [8] Akbulut M, Chen N, Maeda N, Israelachvili J, Grunewald T, Helm CA 2005 *J. Phys. Chem.* **109** 12509
- [9] Xiong Y, Zhang X J, Zhang X H, Wen S Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1826 (in Chinese) [熊毅、张向军、张晓昊、温诗铸 2009 物理学报 **58** 1826]
- [10] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜、王京、曹丽冉、孙建、张晓丹、耿卫东、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [11] Zang H, Wang Z G, Pang L F, Wei K F, Yao C F, Shen J L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4831 (in Chinese) [臧航、王志光、庞立龙、魏孔芳、姚存峰、申铁龙 2010 物理学报 **59** 4831]
- [12] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 *Nature* **464** 392
- [13] Bongaerts J H H, Day J P R, Marriott C, Pudney P D A, Williamson A M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 014913
- [14] Jiang S, Bae S C, Granick S 2008 *Langmuir* **24** 1489
- [15] Bae S C, Wong J S, Kim M, Jiang S, Hong L, Granick S 2008 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **366** 1443
- [16] Jones W J, Thomas D K, Thomas D W, Williams G 2004 *J. Mol. Struct.* **708** 145
- [17] Luo J B 1994 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [雒建斌 1994 博士学位论文(北京:清华大学)]

Molecular alignment of nano-thin film using Raman spectroscopy^{*}

Zhang Hong-Yu Zhang Shao-Hua Liang He Liu Yu-Hong Luo Jian-Bin[†]

(State Key Laboratory of Tribology, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 10 October 2010; revised manuscript received 7 January 2011)

Abstract

Molecular alignment of nano-thin liquid crystal 5CB film confined between highly polished steel ball and quartz disk under shear is studied using Raman spectroscopy. The results show that an acceptable signal-to-noise ratio as high as 20:1 can be obtained under certain experimental conditions. In addition, the intensity of the Raman spectrum reaches its peak (minimum) value when polarization of the laser is parallel (perpendicular) to the direction of shear motion. This indicates that the molecules of liquid crystal 5CB film are oriented along the direction of shear motion. Furthermore, the influence of shear speed on the intensity of Raman spectroscopy of nano-thin liquid crystal 5CB film was investigated, and its film thickness was analyzed based on a relative optical interference intensity technique.

Keywords: thin film lubrication, molecular alignment, Raman spectroscopy

PACS: 81.40.Pq, 62.20.Qp, 32.20.Fb

^{*} Project supported by the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51021064) and the Special foundation of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51027007).

[†] Corresponding author. E-mail: luojb@tsinghua.edu.cn