

文章编号:1007-2780(2017)08-0590-06

含氰基混合液晶太赫兹波吸收模拟研究

董建奇¹,程文其¹,李梦阁¹,陈泽章²,马 恒^{3*}

(1. 河南师范大学 物理与材料科学学院,河南 新乡 453007;

2. 新乡学院 物理与电子工程学院,河南 新乡 453003;

3. 河南师范大学 物理与材料科学学院 河南省光伏材料重点实验室,河南 新乡 453007)

摘要: E7 是一种常用的强极性液晶混合物,它具有较高的光学各向异性和较宽的向列相温度范围。本文利用量子化学计算方法,采用基于密度泛函理论的 Gaussian98 程序包,对构成 E7 各成分液晶分子在太赫兹波段的吸收进行了研究。基于分子基团对太赫兹波吸收特性,与有关文献的实验数据进行了对比。结果表明,构成分子核心的苯环,分子侧链上的氧原子等,都会对分子吸收强度、吸收峰位置和数目带来较大影响。在实验难以测量的较低太赫兹频段,计算工作仍然能够给出清晰完整的分子振动吸收信息。在较高频率波段,计算得到的分子振动吸收信息与已有的实验数据符合的较好。

关键词: E7;液晶;太赫兹;密度泛函;吸收;分子基团

中图分类号: O734⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173208.0590

Simulation study on terahertz absorption of liquid crystal mixture with cyano radical

DONG Jian-qi¹, CHENG Wen-qi¹, LI Meng-ge¹, CHEN Ze-zhang², MA Heng^{3*}

(1. Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Department of Physics, Xinxiang college, Xinxiang 453003, China;

3. Department of Physics, Henan Normal University, Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China)

Abstract: E7 is a commonly used polar liquid crystal mixture, which has a high optical anisotropy and a wide temperature range of nematic phase. In this work, the absorption characteristics on terahertz band of E7 are studied using the quantum chemistry method, which is called Gaussian98 program based on density functional theory. The terahertz absorption of the constitutional molecular groups were analyzed and compared with the experimental data. The results show that the number of benzene rings and the presence of oxygen atom in the molecular side chain will influence the terahertz absorption strongly in the intensity, the location and number of absorption peaks. Compared with the experimental references, the calculated absorption information of molecular vibration in the lower frequency

收稿日期:2017-02-23;修订日期:2017-04-24.

基金项目:国家自然科学基金(No.61540016)

Supported by national Natural Science Foundation of China(No.61540016)

* 通信联系人, E-mail: hengma@henannu.edu.cn

band is more clear and complete. In the higher frequency band, the absorption of the calculated molecular vibration is agreement well with the experimental data.

Key words: E7; liquid crystal; terahertz ; density functional theory; absorption; molecular groups

1 引言

液晶作为一种功能材料,除了在显示领域应用外,也被用来调整光学特性,比如光束整形、可切换的全息图和自适应光学器件^[1]。近些年,人们发现,在纳米结构液晶系统中,电场作用、盒厚改变等微小的扰动会产生明显的光学响应,并伴随液晶系统的结构转变。因此,纳米结构液晶盒的研究在电光效应新的应用方面引起了足够的重视^[2]。

一般来说,太赫兹 (THz) 光波指的是频率在 0.1~10 THz 波段内的电磁波,位于红外和微波之间。但有些时候太赫兹波被赋予一种广义的定义,其频率范围可包含高达 100 THz 的波,包括整个中、远红外波段。随着超快激光技术的发展,利用超短激光脉冲产生太赫兹辐射成为目前常用的技术^[3]。在过去的几年内,太赫兹波引起了很多关注,太赫兹技术在安全检查、高速通信、生物传感等领域应用广泛。在这些应用领域,太赫兹光谱、太赫兹成像系统以及利用太赫兹波的短程通讯都发挥了关键作用^[4-6]。

在 THz 波段,液晶材料的吸收对液晶型太赫兹器件的性能影响较大。实验研究发现,液晶材料对 THz 的吸收受波长、温度、相态等因素影响。为了减少材料吸收,尽可能地发挥液晶材料的调光性能,设计和制备 THz 频段具有较小吸收系数的新型液晶材料是一种基本要求。由于实验测量大多从宏观吸收表象描述在 THz 波段液晶材料的光电特性,对揭示更深层次的太赫兹波与液晶分子相互作用的物理机制方面研究不多。因此,我们用理论模拟的方法,从物理机制和分子结构方面讨论液晶分子在太赫兹波段的光电特性,这对于设计合成该波段具有低吸收的液晶材料具有一定的应用价值。

E7 是一种常用的液晶混合物,它具有较高的光学各向异性和较宽的向列相温度范围,其成份为 51% 的 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyl (5CB), 25% 的 4-cyano-4'-n-heptyl-biphenyl (7CB),

16% 的 4-cyano-4'-oxyoctyl-biphenyl (8OCB), 以及 8% 的 4-cyano-4'-n-pentyl-p-terphenyl (5CT)。实验发现,在太赫兹光谱 0.2~2.5 THz 之间,其吸收系数随频率增加而增大^[7-8]。为了从物理机制层面了解这一原因,本研究以密度泛函理论为基础,利用高斯程序包^[9] 计算了 5CB, 7CB, 8OCB 和 5CT 在太赫兹波段的吸收,通过与实验数据对比,讨论了分子结构对液晶材料在 THz 波段的光特性吸收的影响,并对它们之间的关系进行了比较。

2 计算

本研究选取 E7 作为研究对象,其各成分具体的分子结构如图 1 所示。

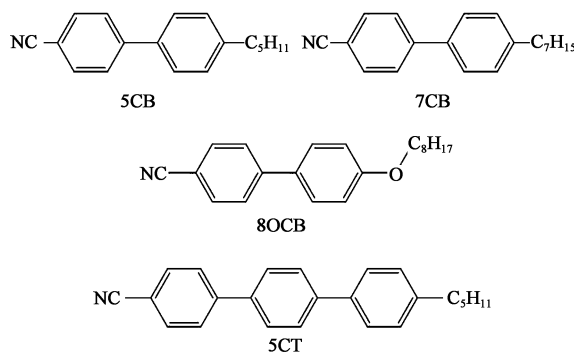


图1 5CB,7CB,8OCB 和 5CT 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of 5CB, 7CB, 8OCB and 5CT

表1 5CB,7CB,8OCB 和 5CT 分子基本线度及偶极矩

Tab.1 Length, width, thickness, and dipole moments of the molecules

	Length /nm	width /nm	thickness /nm	dipole moment/D
5CB	1.641	0.505	0.276	5.970
7CB	1.845	0.524	0.417	6.000
8OCB	2.023	0.534	0.436	5.820
5CT	2.143	0.494	0.260	6.260

对于分子的大小以及偶极矩的大小对材料吸收的影响,在下文的讨论中会有所体现。基于密度泛函理论(DFT),利用 Gaussian98 程序包,以 Opt+Freq 计算类型,使用 B3LYP/6-311g 基组优化了 5CB、7CB、8OCB、5CT 分子结构,得到了红外吸收光谱等数值,通过这些数值,对影响分子吸收的因素进行分析。

由于要对计算结果与实验测量值进行比较,所以在此简单介绍一下吸收与吸收系数的关系:

$$A(\lambda) = \lg(I_0/I) = \lg(1/T), \quad (1)$$

其中: I 和 I_0 分别表示出射光和入射光的强度, T 为透光率, $A(\lambda)$ 为吸光度,即吸收。

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda)lc, \quad (2)$$

其中: l 为吸收层厚度, c 为物质浓度, $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数。

吸收度、透光率以及反射率之间的关系:

$$A = 1 - T - R, \quad (3)$$

其中: A 为吸收率, T 是透光率, R 为反射率。从而说明我们要想得到高透射率的材料,那么降低材料的吸收率是必须的。

Vieweg 等^[10]曾经利用傅里叶红外光谱仪测量得到 5CB 液晶在 1.5 ~ 15 THz 波段范围内的吸收光谱。为了验证计算方法与计算结果的准确性,我们首先对液晶分子 5CB 在太赫兹波段的红外吸收光谱与实验数据进行了比较。

如图 2 所示,本次计算得到的吸收结果和实验结果符合得很好。在低频段,非线性多原子分子的一些简正振动无红外活性,导致不产生红外

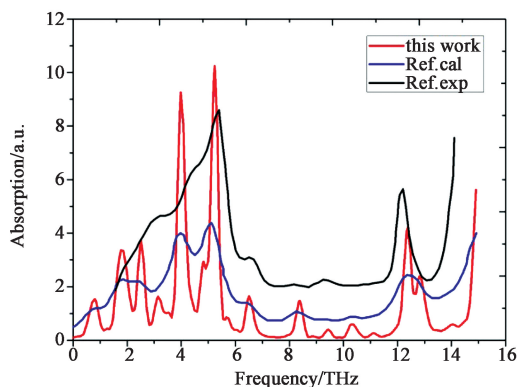


图 2 计算得到的 5CB 的吸收光谱与从文献中得到的吸收光谱的对比

Fig.2 Comparison between absorption spectra for 5CB obtained from Ref. [10] and our calculations

吸收;有些振动频率简并或很靠近不易分辨,因此,在低频波段的实验测量少有峰值;此外,由于理论计算采用 0 K 温度下的单分子模型,没有考虑分子之间的相互作用,但在太赫兹波段尤其是低频部分的振动频谱,主要是由于分子间相互作用引起的^[11],因此在 3 THz 以下计算结果与实验测量数据出现差异。但是在 5 ~ 6 THz 和 12 ~ 14 THz 频率范围内,计算结果与实验测量出现的强吸收峰位置一致。由此可见,使用 DFT 方法能够提供较为准确的分子振动光谱信息,该计算结果与我们前期的一些工作也进行了比较,结果也是一致的。

3 结果与讨论

从广义上讲,频率高达 100 THz 的电磁波也属于太赫兹波,因此本文不仅讨论 0.1 ~ 10 THz 波段的吸收,也讨论了中远红外波段的吸收。由于材料的分子结构决定其光吸收的性能,而组成 E7 的各成份的分子核心结构基本类似,其结构差异主要体现在苯环外侧基团的种类和长度,这些差异是分子吸收产生较大差异的主要原因。因此,结果讨论主要对苯环,C—O 键等部分对分子吸收贡献进行分析。最后,将计算得到的各成分的红外吸收按照在混合物中所占比例进行加权求和,并与实验测量结果进行对比,得出结论。

3.1 苯环的特征吸收

苯环的特征吸收峰分散在 3 000 ~ 3 100 cm^{-1} , 1 450 ~ 1 600 cm^{-1} , 680 ~ 880 cm^{-1} 等 3 个频区。为了清晰地观察分子之间的吸收差异,在讨论苯环的贡献时,我们暂时隐去其它无关的特征吸收峰,把波的相关吸收分在 3 个区域,分别显示在图 3,图 4 和图 5 中。

其中图 3 显示的是苯环 C—H 键的伸缩振动,在波数为 3 010, 3 060, 3 080 cm^{-1} 处,四个单体都表现出了较高的特征吸收峰。图 4 显示的是苯环 C=C 骨架核心的振动,共同吸收峰出现在 1 540 ~ 1 550 cm^{-1} 波段。图 5 显示的是苯环 C—H 面外弯曲振动,在 850 ~ 870 cm^{-1} 波段,可明显看到四个单体的共同吸收峰。从图 3,图 4,图 5 中可以看出吸收峰强度的高低大体上遵从 8OCB > 5CT > 5CB > 7CB 的顺序。

图 3 ~ 5 可以分辨出苯环的增加对分子吸收

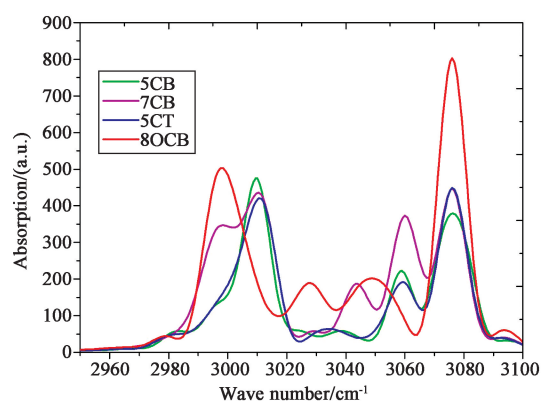


图 3 5CB,7CB,5CT 和 8OCB 在 $2\ 950\sim3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收

Fig.3 5CB,7CB,5CT and 8OCB in the absorption of $2\ 950\sim3\ 100\ \text{cm}^{-1}$

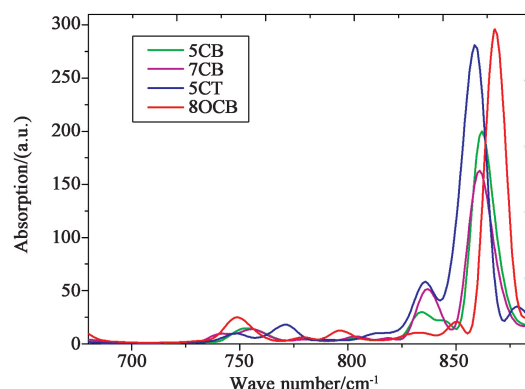


图 5 5CB,7CB,5CT 和 8OCB 在 $650\sim950\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收

Fig.5 5CB,7CB,5CT and 8OCB in the absorption of $650\sim950\ \text{cm}^{-1}$

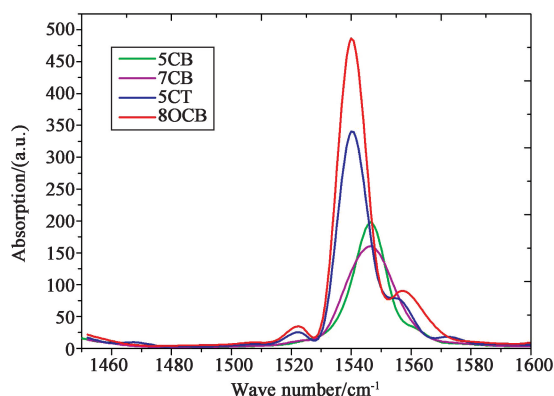


图 4 5CB,7CB,5CT 和 8OCB 在 $1\ 450\sim1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收

Fig.4 5CB,7CB,5CT and 8OCB in the absorption of $1\ 450\sim1\ 600\ \text{cm}^{-1}$

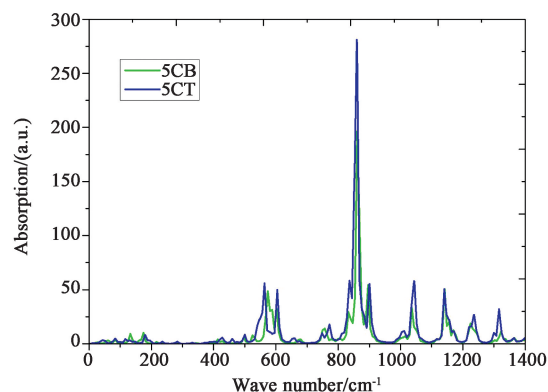


图 6 5CB 与 5CT 吸收比较

Fig.6 Comparison between absorption spectra for 5CB and 5CT

的影响。由于 5CT 较 5CB 多了一个苯环,导致其吸收强度增加。图 6 中列出了 5CB 和 5CT 的部分比较。如图 6 可以发现,5CT 的吸收强度略有增加。部分吸收峰出现了红移,但是吸收峰的个数几乎没有增加。增加一个苯环,导致分子的长度,宽度和厚度都有增加,是造成 5CT 吸收略强于 5CB 的原因。由于苯环个数的增多对分子电荷中心的改变不大,导致在 $800\ \text{cm}^{-1}$ 以后 5CB 与 5CT 的吸收峰的位置基本重合。

3.2 C—O 键对吸收的影响

由于目前 THz 波的应用以及相当多的实验测量都在 $100\ \text{cm}^{-1}$ 左右,因此,讨论低波段附近的液晶材料的吸收更有意义。根据我们的计算结果,低波段的吸收强度相对高波段数值较小,如图

7 所示,在 $0\sim400\ \text{cm}^{-1}$ 频段,各单体的吸收峰十分复杂。整体看来,除 $180\ \text{cm}^{-1}$ 位置之外,8OCB 在其他位置的吸收峰峰值都比较强,而且其吸收峰较其它 3 种材料的提前出现。

将吸收图的横轴坐标扩展到 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$,8OCB 的吸收优势更为显著,如图 8 所示,由于 C—O 键的存在,导致 8OCB 的吸收峰的数目在 $900\sim1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 波段大幅度增加,且吸收峰的强度比较大。综合表 1 中的数据,由于 benzene-C—O 键的键角因素,8OCB 分子的长度和宽度都有所增加,导致分子的弯曲振动加剧,分子的吸收强度增加。所以,同等的条件下,液晶混合物的组成应尽可能减少碳氧键分子的使用,以提高材料的透射率。

3.4 计算与实验结果对比分析

目前针对混合液晶的 THz 实验测量数据研

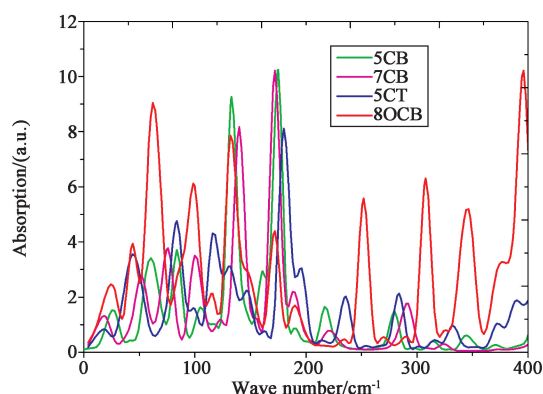


图 7 5CB, 7CB, 5CT 和 8OCB 在 $0 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收图

Fig.7 5CB, 7CB, 5CT and 8OCB in the absorption of $0 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$

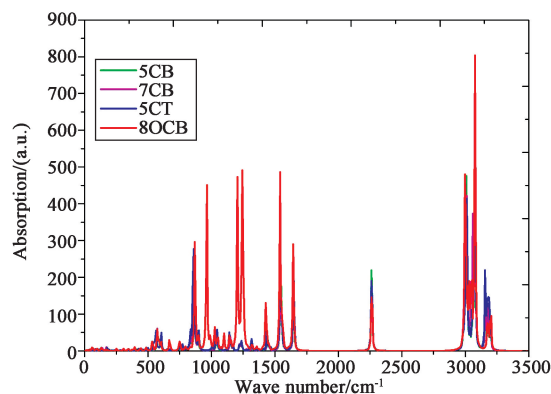


图 8 5CB, 7CB, 5CT, 8OCB 在 $0 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收图

Fig.8 5CB, 7CB, 5CT and 8OCB in the absorption of $0 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$

究较少,而基于密度泛函理论的分子计算也只能计算单分子的吸收特性。为了比较理论计算和实验测量结果,本研究尝试将单体计算结果按照混合物的混合比例进行加权求和,得出理论计算的混合吸收数值,并与实验测量结果进行比较。同时,也将计算所得的各单体的吸收谱线放入图中进行比较。

根据文献[8]中的实验测量,我们抽取了 E7 在 0 V 状态下的 o 光, e 光的吸收系数,根据液晶材料的相关方程 $\alpha = (\alpha_o + 2\alpha_e)/3$, 得到 E7 的 THz 平均吸收数据。相关数据和拟合函数如图 9 所示。

正如上文所述,有关液晶材料 THz 吸收的实验测量大多在 100 cm^{-1} 左右,因此,我们只能比

较该波段的实验数据和理论计算结果。总体来看,在较低的 THz 波段,材料对 THz 的吸收随着波数增加而增加,在 80 cm^{-1} 之后吸收有降低趋势。由图 7 可以看出,吸收的波动主要有 8OCB 引起。由于非线性多原子分子的一些简正振动以及一些不易分辨的振动频率的存在,使得实验上测得的混合物的红外吸收数值难以发现;尽管理论计算是理想情况下进行的,在低频段得到的单体吸收特征信息仍然是丰富和可分辨的。因此,通过计算来预测材料的吸收,为实验研究提供建议,是有效和可参考的。

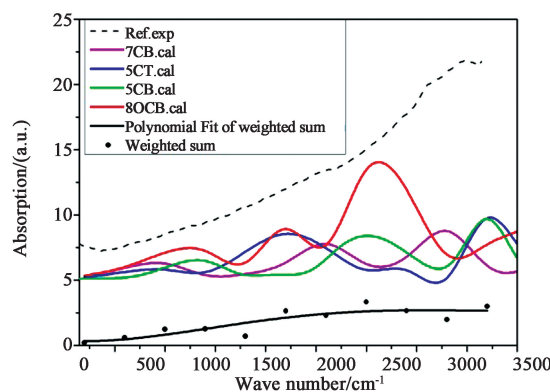


图 9 计算与实验结果对比

Fig.9 Comparison between absorption spectra for E7 obtained from Ref. [8] and our calculations

4 结 论

本文借助量子化学方法进行计算,主要是采用基于密度泛函理论(DFT)的 Gaussian98 程序包,通过计算单体液晶分子的红外吸收,对各个分子的特征基团的吸收特性进行了分析,讨论了分子吸收的物理属性,以此来预测液晶分子在太赫兹波段吸收特性。

通过对比液晶分子 5CB 的计算与实验的吸收光谱,验证了此计算方法的可靠性。计算结果显示,苯环的个数,氧原子的存在等,都会对分子吸收的强弱,以及吸收峰的位置和数目带来影响。因为液晶对 THz 吸收主要由于分子转动引起,在高频段,过高的振动频率致使分子转动产生弛豫,导致不同分子的吸收差别不大。在低频率段,分子的转动对 THz 波较为敏感,因此对光吸收的影响较大。通过对低

频 THz 波段吸收数值的单体计算结果进行加权求和,随波数的增加,其吸收趋势与实验结果呈现相同的趋势,计算方法能够提供较为详细的吸收特征。

参 考 文 献:

- [1] 袁瑞,封贺,邢红玉,等.弯曲芯型向列相液晶中的挠曲电畴[J].液晶与显示,2016,31(9):870-876.
YUAN R, FENG H, XING H Y, *et al.* Flexodomain in BCN liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(9): 870-876. (in Chinese)
- [2] 杨傅子.从 plasmon 到 nanoplasmonics——近代光子学前沿及液晶在其动态调制中的应用? [J].物理学报,2015,64(12):124214.
YANG F Z. From plasmon to nanoplasmonics—the frontiers of modern photonics and the role of liquid crystals in tuneable nanoplasmonics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 64(12): 124214. (in Chinese)
- [3] 王建国.太赫兹液晶器件的研究进展[J].光电技术应用,2013,28(5):24-29,80.
WANG J G. Research progress of terahertz liquid crystal device [J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2013, 28(5): 24-29, 80. (in Chinese)
- [4] 张立文,宋潇,殷南,等.超短强激光大气等离子体细丝中太赫兹辐射现象及其应用[J].激光杂志,2012,33(1):11-14.
ZHANG L W, SONG X, YIN N, *et al.* THz radiation from ultra-short intense laser-induced plasma filaments in atmosphere and its application [J]. *Laser Journal*, 2012, 33(1): 11-14. (in Chinese)
- [5] 牧凯军,张振伟,张存林.太赫兹科学与技术[J].中国电子科学研究院学报,2009,4(3):221-230,237.
MU K J, ZHANG Z L, ZHANG C L. Terahertz science and technology [J]. *Journal of China Academy of Electronics and Information Technology*, 2009, 4(3): 221-230, 237. (in Chinese)
- [6] WILK R, VIEWEG N, KOPSCHINSKI O, *et al.* Liquid crystal based electrically switchable Bragg structure for THz waves [J]. *Optics Express*, 2009, 17(9): 7377-7382.
- [7] BEDJAOUI-ALACHAHER L, BENSAD H, GORDIN C, *et al.* Solubility effects of multicomponent liquid crystal blends towards poly (*n*-butyl-acrylate) [J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(10): 1315-1320.
- [8] LI X F, TAN N, PIVNENKO M, *et al.* High-birefringence nematic liquid crystal for broadband THz applications [J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(7): 955-962.
- [9] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* *Gaussian* [M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998.
- [10] VIEWEG N, FISCHER B M, REUTER M, *et al.* Ultrabroadband terahertz spectroscopy of a liquid crystal [J]. *Optics Express*, 2012, 20(27): 28249-28256.
- [11] 陈泽章.液晶材料 THz 波段光物性密度泛函理论研究[D].新乡:河南师范大学,2016.
CHEN Z Z. Density functional theory studies on the photoelectric properties of liquid crystals in terahertz band [D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2016. (in Chinese)

作者简介:董建奇(1995-),女,河南方城人,2014级物理学专业学生,主要从事计算物理学研究。

马 恒(1963-),男,河南方城人,博士,教授,主要从事液晶材料,有机太阳能电池等方面的研究。E-mail: hengma@henannu.edu.cn