

文章编号: 1007-2780(2009)04-0478-04

香蕉型液晶的电子结构计算和电激发特性

陈兰莉¹, 汤中科²

(1. 南阳理工学院 电子与电气工程系, 河南 南阳 473004, E-mail: chenlanli@yahoo.com.cn;

2. 南阳理工学院 机电工程系, 河南 南阳 473004)

摘 要: 用舒克紧束缚法计算了一种新型香蕉型液晶 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate 的电子结构, 结果表明: LUMO 和 HOMO 的能量差别主要是受到香蕉型液晶的中心核、桥键(—COO—)的影响, 而烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响不大; 在 6 种可能跃迁中, 只有能量最低的两种($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$)在 200~800 nm 可见光范围内是经常发生的。对于这种香蕉型液晶, 电子激发主要发生在 4.0 eV (310 nm) 和 1.7 eV (730 nm) 处。

关 键 词: 香蕉型液晶; 电子结构; 电子跃迁; 光学吸收

中图分类号: O753.2; O631.1 **文献标识码:** A

1 引 言

自从 1987 年, Tang 和 Vanslyke 报道了 8-羟基喹啉铝有蓝光发射特性^[1]之后, 有关有机物小分子物质的研究引起人们极大的兴趣。迄今人们已经发现了数百种有机小分子物质(其中一部分为液晶), 并证实其在可见光范围内有高强度的荧光发射^[2-8]。在这些大量的液晶物质中, 香蕉型液晶由于具备非手性的铁电性而成为一种受人关注的新型液晶材料, 在国际液晶材料领域逐渐成为一个研究热点^[2,9]。但是与其被广泛关注的电光特性相比, 香蕉型液晶的电子结构和光发射特性方面的研究还几乎是空白。

本文意在揭示香蕉型液晶 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate 的电子结构, 所用计算方法为舒克紧束缚法(Hückel tight binding method)。舒克紧束缚法是由瑞士伯尔尼大学 Gion Calzaferri 教授开发出来的一种程序包, 它用 FORTRAN 语言编程, 可用于计算一维到三维化合物的带结构和态密度。文中讨论了香蕉型液晶的中心核、桥键和烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响, 结果发现 LUMO

和 HOMO 的能量差别主要是受到香蕉型液晶的中心核、桥键的影响, 而烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响不大。通过电子结构计算, 对香蕉型液晶的光学特性给出了半定量的描述, 明确了这种香蕉型液晶的电子激发值, 为进一步探究香蕉型液晶的光化学特性打下了一定的基础。

2 计算方法

采用舒克紧束缚法计算香蕉型液晶的电子结构, 并对其光学特性给出半定量的描述。通过 MOPAC (Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, USA) 程序得到了最佳的分子结构, 其 Slater 参量中 C, H, O, N 等原子的标准和文献[10]相同。

3 结果与讨论

为了弄清香蕉型液晶的中心核、桥键和烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响, 选择了 3 种香蕉型化合物作为研究对象, 3 种香蕉型液晶的分子结构式如图 1 所示。从图中可以看出, 从(a)到(c), 香蕉型液晶的官能团逐渐增多。

用舒克紧束缚法计算了香蕉型化合物 a 的电

收稿日期: 2009-01-23; 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10674091); 河南省基础与前沿基础研究项目(No. 072300410310); 河南省科技攻关项目(No. 0624250022); 河南省青年骨干教师资助计划(No. 2008755009); 南阳市科技发展计划资助项目(No. 2005PT109)

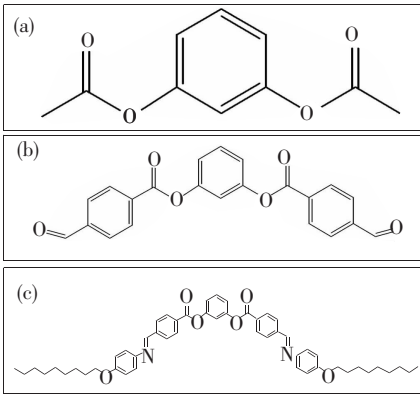


图 1 3 种香蕉型化合物的分子结构. (a) 1,3-phenylene bis (formic acid methyl ester); (b) 1,3-phenylene bis (4-formyl); (c) 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate.

Fig. 1 Molecular structure of three kinds of banana-shaped liquid crystal. (a) 1,3-phenylene bis (formic acid methyl ester); (b) 1,3-phenylene bis (4-formyl); (c) 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate.

子结构,图 2 给出了其能级图(左图)和态密度图(右图),根据已经计算过的费米能级能量值,可以得到香蕉型化合物 a 的 LUMO 和 HOMO,然后就可以得到 LUMO 和 HOMO 的能量差。从图 2 可以看出,这种香蕉型化合物 LUMO 和 HOMO 的能量差为 4.2 eV。因为电子可以从 HOMO 向 LUMO 跃迁从而产生大约 295 nm 的光吸收,因此,用 290 nm 光照射时,这种化合物是没有颜色的。

图 3 给出了香蕉型化合物 b 的能级图(左图)和态密度图(右图)。从图 3 可以看出,这种香蕉

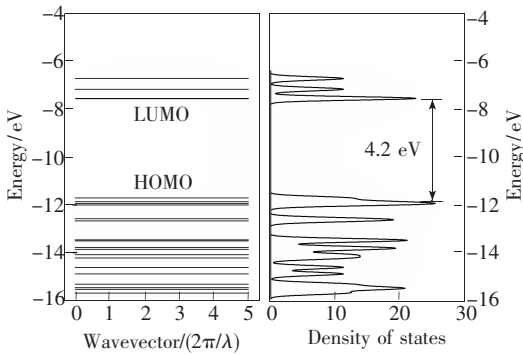


图 2 香蕉型化合物 a 的能级图(左图)和态密度(右图)
Fig. 2 Energy levels (left) and density of states (right) of the banana-shaped compound (a) 1,3-phenylene bis (formic acid methyl ester).

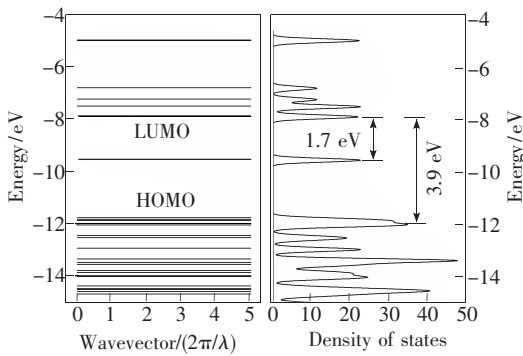


图 3 香蕉型化合物 b 的能级图(左图)和态密度(右图)
Fig. 3 Energy levels (left) and density of states (right) of the banana-shaped compound (b) 1,3-phenylene bis (4-formyl) benzoate.

型化合物 LUMO 和 HOMO 的能量差大约为 4.0 eV。由此可知这种香蕉型液晶的光学吸收大约位于 300 nm,鉴于这种光吸收,这类物质是无色的。比较图 2 和图 3 的结果,发现 LUMO 和 HOMO 的能量差有一些下降,引起这种下降的主要原因在于香蕉型液晶中的桥键(—COO—),桥键的增加会使 LUMO 和 HOMO 的能量移近一些。有趣的是在香蕉型化合物 b 中有一个能级出现在 -9.52 eV,它高于 HOMO 的 2.2 eV 但低于 LUMO 的 1.7 eV。这个能级的出现主要是由于化合物中孤对电子引起的。一般而言,有机物包含的孤对电子可以在其中形成能级 n ,尽管 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁使物质表现为无色,但是这个大约 1.7 eV 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁则可以使化合物显色。

图 4 给出了香蕉型化合物 c 的能级图(左图)和态密度图(右图)。比较图 3 和图 4 可以看出,这两种香蕉型化合物的 LUMO 和 HOMO 没有

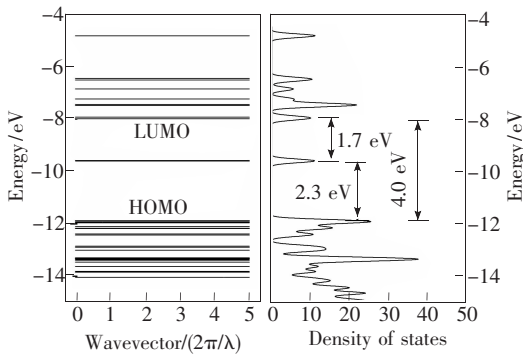


图 4 香蕉型化合物 c 的能级图(左图)和态密度(右图)
Fig. 4 Energy levels (left) and density of states (right) of the banana-shaped compound (c) 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate.

太大变化。也就是说化合物 c 中桥键的改变,烷基尾所致分子长度的增加,可以使其 LUMO 和 HOMO 的能量差由图 3 的 3.9 eV 变为图 4 的 4.0 eV,这说明烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响不大,桥键(—CH=N—)的影响也远没有(—COO—)突出,香蕉型液晶 c 的电子结构主要是受中心核和桥键(—COO)的影响。

电子结构计算对理解香蕉型液晶的光学特性是极其重要的,比如,电子结构可以预言香蕉型液

晶的光子吸收和颜色。当样品被光照射时,样品分子中的电子吸收了一部分光子的能量而跃迁到更高能级。图 5 给出了香蕉型液晶 c 的电子跃迁,在 6 种可能的跃迁中,只有能量最低的两种($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$)在可见光范围内(200~800 nm)是经常发生的。如图 4 所示,香蕉型液晶 c 的电子激发更容易发生在 4.0 eV (310 nm)和 1.7 eV (730 nm)处。

4 结 论

采用舒克紧束缚法,计算了香蕉型液晶 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenylimino-methyl] benzoate 的电子结构,并讨论了香蕉型液晶的中心核、桥键(—COO—和—CH=N—)和烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响。结果表明:LUMO 和 HOMO 的能量差别主要是受到香蕉型液晶的中心核、桥键(—COO—)的影响,而烷基尾对香蕉型液晶电子结构的影响不大;在各种可能的跃迁中,只有能量最低的两种($\pi \rightarrow \pi^*$, $N \rightarrow \pi^*$)在可见光范围内是经常发生的,对于所研究的香蕉型液晶 c,电子激发更容易发生在 4.0 eV (310 nm)和 1.7 eV (730 nm)处。

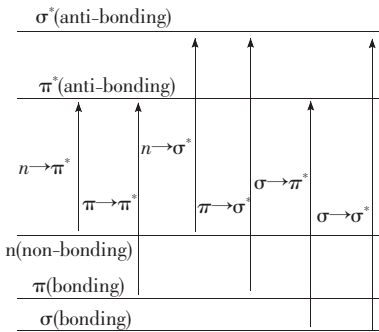


图 5 香蕉型液晶 c 的电子激发图

Fig. 5 Schematic illustration on the various kinds of electronic excitation that may occur in the banana-shaped LC 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate.

参 考 文 献:

[1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes kodak [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.

[2] 冯亚云,任娇燕,凌志华. 具有半“V”字型特性的铁电液晶显示器件制备[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(2): 191-195.

[3] 沈冬,蔡良珍,沈晶伟. 香蕉型非手性铁电(反铁电)液晶[J]. *液晶与显示*, 2003, 18(6): 411-416.

[4] Huang Y M, Ge W K, Lam J W Y, *et al.* Efficient photoluminescence of monosubstituted polyacetylenes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(26): 4094-4096.

[5] Huang Y M, Ge W K, Lam J W Y, *et al.* Influence of electric field on the photoluminescence of a monosubstituted polyacetylene[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(12): 1652-1654.

[6] Huang Y M, Zhou F F, Xu K. Low-temperature lasing action in a metal-backed monosubstituted polyacetylene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(13): 131112-131114.

[7] Huang M Y M, Law C K, Ge W K, *et al.* Photoluminescent properties and electronic structures of monosubstituted polyacetylenes; Poly { n-[((4'-cyano-4-biphenyl) oxy) carbonyl]-1-alkynes } [J]. *J. Lumin.*, 2002, 99 (2): 161-168.

[8] Huang Y M, Song Y, Huang C, *et al.* Origin of the blue emissions of polyacetylenes bearing carbazole side groups [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(3): 241-246.

[9] Huang Y M, Chen L L, Zhou F F, *et al.* *New Trends in Fluid Mechanics Research* [M]. Beijing: Tsinghua University Press & Springer, 2007: 61-65.

[10] Summerville R H, Hoffmann R. Tetrahedral and other M₂L₆ transition metal dimers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98(23): 7240-7254.

Electronic Structure and Electron Transition of Banana-Shaped Liquid Crystals

CHEN Lan-li¹, TANG Zhong-ke²

(1. *Department of Electronics, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China, E-mail: chenlanli@yahoo.com.cn;*

2. *Department of Electromechanical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)*

Abstract

The electronic structures of the banana-shaped liquid crystal 1,3-phenylene bis [4-(4'-nonyloxy) phenyliminomethyl] benzoate were calculated with Hückel tight-binding method. The effects of the central core, the linkages and the alkyl tails in the two-branched legs of the banana-shaped liquid crystal were discussed. Among the six transitions outlined, only the two lowest energy ones ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$) are often achieved by the energies available in the 200~800 nm spectrum. Energetically favoured electron excitation will take place at 4.0 (310 nm) and 1.7 eV (730 nm), respectively, for the studied molecule.

Key words: banana-shaped liquid crystal; electronic structures; excitation; optical absorption

作者简介:陈兰莉(1972—),女,河南南阳人,硕士,副教授,主要研究方向:光电材料合成及其物性分析。

《液晶与显示》投稿指南

《液晶与显示》投稿方式为网上投稿。网上投稿便于您随时查询稿件的处理情况,方法为:登录本刊网站 <http://www.yjyxs.com>,进入“作者投稿”栏目,在线注册投稿。注册时“用户名”和“口令”由您设定,登录后按“提示”进行操作即可。稿件请用 Word 完成,采用通栏排版,以便专家网上审理。

《液晶与显示》稿件发表的正常周期为3~6个月,缩短论文发表周期是学术论文的社会效益尽早实现的重要条件,而满足《液晶与显示》征稿简则,特别是第3项中(1)~(7)的要求,是稿件可以尽早编辑加工的必要条件。因此,您若希望论文能够早日发表,请您务必按“简则”写稿。

若您的稿件附有同行专家评语及单位推荐信,则您的稿件将优先发表,也欢迎您推荐 2~3 名审稿专家;同时,本刊更欢迎国家各重大科技攻关项目和基金课题产出的自主创新性文章。

《液晶与显示》稿件发表含印刷版、电子版和网络版,对版权有特殊要求者,请事先声明。