

文章编号: 1007-2780(2009)05-0640-05

氧原子对向列相液晶粘度的影响

张 然^{1, 2}, 彭增辉¹, 刘永刚¹, 宣 丽^{1*}

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室,

吉林 长春 130033, E-mail: arandy@tom.com;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 对于向列液晶分子中常见的典型含氧基团, 通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的 B3LYP/6-31G(d)方法计算了氧原子处于不同位置以及与不同基团相连时的静电势分布和偶极矩大小, 分析了含氧基团和氧原子相连时对静电势分布和偶极矩的影响, 研究了这些含有氧原子的基团和其它相关基团对应的液晶化合物的粘度与静电势分布和偶极矩的联系, 所得到的结论有助于理解液晶粘度与分子电子结构之间的关系以及低粘度液晶的分子设计。

关 键 词: 液晶; 氧原子; 粘度

中图分类号: O753.2 **文献标识码:** A

1 引 言

液晶的电光响应速度对于液晶显示器及其它液晶光学器件的性能有着十分重要的影响。目前, 越来越多的液晶应用都要求向列相液晶材料具有更短的响应时间, 如液晶电视、应用于自适应光学的液晶空间光调制器、应用于光通讯的液晶光开关、光调制器等^[1, 2]。降低向列相液晶的旋转粘度(γ_1)是提高液晶材料响应速度的一种有效方法。

液晶的粘度受许多因素影响, 如分子的组成、结构、分子间相互作用和温度等^[3, 4]。其中, 粘度和温度的关系比较清晰, 一般随温度的升高而降低; 但是人们对液晶的粘度与分子的组成、结构、分子间相互作用的关系却研究甚少。向列相液晶通常是由 C, H, N 等元素构成, 有时还会引入 O, S 等。其中, 氧原子的引入不仅大大丰富了液晶化合物的种类, 还能对某些重要的物理特性起到改善作用。在液晶分子结构中, 氧原子可以存在于多个位置之上, 能和末端的极性基相连, 能与烷基链相连组成甲氧基, 能存在于中心基团的桥键

上, 也能组成杂环引入到中心基团上。

氧原子位置不同, 相应的液晶粘度也不同。本文通过静电势(Electrostatic Potential, ESP)分布和分子偶极矩的计算, 讨论了分子间作用能的物理机制, 分析了不同位置上氧原子对液晶粘度的影响。

2 计算方法

根据氧原子空间位置的不同, 分别计算了 3 组向列相液晶中典型含氧结构的静电势分布, 其分子结构图 1 所示。

通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的 B3LYP(Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr exchange)方法^[5], 在 6-31G(d)水平的基组上对这些分子进行了结构优化以及静电势分布和偶极矩的计算。B3LYP 具有优异的性能和计算精度, 是 DFT 中最受欢迎的方法, 在分子的结构优化和电子分布的计算中有着十分广泛的应用^[6, 7]。该方法对于静电势的计算也十分有效^[8]。

许多方法都可以用来测量液晶的旋转粘度^[9], 但这些方法通常都比较复杂, 且没有统一的

收稿日期: 2009-03-20; 修订日期: 2009-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50703039, 60578035, 60736042); 吉林省与中科院科技合作项目(No. 2008SYH0005); 应用光学国家重点实验室主任基金

* 通讯联系人, E-mail: xuanli@ciomp.ac.cn

图 1 向列相液晶分子中典型的含氧基团及其它相关基团的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of typical oxygen-containing groups and other correlated groups in nematic liquid crystal

标准,只有少数化合物的旋转粘度在文献中有报道。运动粘度(ν)虽然与旋转粘度描述的分子运动过程的性质有所差别,但也存在某种程度的相关^[10,11],因此,实际上人们常常测量液晶的运动粘度。本文在比较液晶粘度时,只关心相同定义下粘度的相对大小,对 ν 与 γ_1 的区别不再讨论。

3 结果与讨论

3.1 氧原子在端基

端基上的氧原子既可以和非极性的烷基相连,也可以和极性的含氟基团相连,如“—OCF₃”、“—O—CH=CF₂”等。利用 B3LYP/6-31G(d)方法计算的 A,B,C,D,E 的静电势分布如图 2 所示。

A 和 B 相比,“—O—”取代“—CH₂—”对分子结构造成的影响很小。但是,在氧原子上有较 强的静电势分布,可以在分子间产生很强的静电作用。由表 1 可以看到,烷氧基对应的液晶化合物的粘度要比烷基类液晶大。B 和 C 相比,把 “—CH₃”中的氢换成了氟原子,此时氧原子上的负静电势大大降低,由 $-4.167\times 10^{-2} \text{ e}$ 变为 $-2.596\times 10^{-2} \text{ e}$,这表明氟原子的引入影响到了相邻氧原子上的电荷分布。Urata 等^[12]的研究结果显示当氧原子与“—CF₃”相连时,氧原子的亲质子能力被削弱。表 1 给出了分别含“—OCH₃”和“—OCF₃”的液晶粘度的对比。“—OCH₃”对应的液晶化合物的粘度比后者还要高,尽管其偶极矩小(B 和 C 的偶极矩分别是 $4.416\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 和 $7.899\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)。这表明,氧原子上的静电势分布对液晶的粘度有重要影响。D 和 C

相比,少了氧原子,但是其对应液晶化合物的粘度却比 C 还高(见表 2)。一方面,可能是由于 D 的偶极矩($8.649\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)稍大,造成分子间的

图 2 DFT B3LYP/6-31G(d)方法计算的 A,B,C,D,E 的静电势分布。图中标出了负静电势最强的区域(静电势的单位为 10^{-2} e ,e 为单位电子电荷),电子密度等高线的值设为 $0.4(\text{e}/\text{nm}^3)$ 。

Fig. 2 Electrostatic potential (ESP) of A, B, C, D and E calculated by DFT B3LYP/6-31G(d) method. The areas with the most negative ESP are marked out (The unit of ESP is 10^{-2} e , and e is the electronic charge unit), the electron density contour isovalue is set to $0.4 (\text{e}/\text{nm}^3)$.

表 1 A,B,C 对应的液晶化合物的粘度对比

Table 1 Viscosity of liquid crystal compounds corresponding to structure A,B and C

化 合 物	$\nu(\text{mm}^2/\text{s})^{[13]}$
A	20
B	70
C	16

表 2 C,D,E 对应的液晶化合物的粘度对比

Table 2 Viscosity of liquid crystal compounds corresponding to structure C, D and E

化 合 物	$\gamma_1(\text{mPa}\cdot\text{s})^{[14]}$
C	89
D	99
E	65

静电作用力较大;另一方面,大概是由于三氟甲基在影响了氧原子上的电荷分布的同时,其自身的电荷分布也发生了变化。因为氧原子的电负性同样大于碳(碳、氧、氟原子的电负性分别是 2.55, 3.5,3.98)^[15],所以会和氟原子形成对电子的竞争,使氟原子上的静电势减小,进而造成分子间静电作用的减弱。E 的结构比较特殊,氟原子虽然离氧原子较远,仍能影响到其静电势的大小,而且,氧原子被嵌入两个氢原子之间,不容易与其它分子的亲电基团相互作用。再加上较小的偶极矩($5.574\times10^{30}\text{ C}\cdot\text{m}$),所以该结构对应的液晶粘度比较低(见表 2)。

3.2 氧原子在桥键

除了侧链外,氧原子还可以与“—CH₂—”或“—CF₂—”结合来充当桥键,如图 1 中的 G 和 H。图 3 给出了 F、G 和 H 的静电势分布。与前面不同的是,G 虽然有氧原子,但是静电势很小,反倒是不含氧原子的结构 F 在氟原子上有较强的静电势。在 H 中,氟原子上的静电势比 F 小得多,氧原子上的静电势也比 G 小,证明了前面所说的“氟原子和氧原子相邻时,可以相互影响静电势分布”的论述。此外,氧原子的引入还带来了偶极矩的减小,F, G, H 的偶极矩的计算结果分别是 6.680×10^{-30} , 3.692×10^{-30} , $2.753\times10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$ 。

图 3 MP2/6-31G(d)方法计算的 F,G,H 的静电势分布。图中标出了负静电势最强的区域(静电势的单位为 10^{-2} e ,e 为单位电子电荷),电子密度等高线的值设为 $0.4(\text{e}/\text{nm}^3)$ 。

Fig. 3 Electrostatic potential of F, G and H calculated by DFT B3LYP/6-31G(d) method. The areas with the most negative ESP are marked out (The unit of ESP is 10^{-2} e , and e is the electronic charge unit), the electron density contour isovalue is set to $0.4(\text{e}/\text{nm}^3)$.

Matsushita^[16]利用 MP2/6-31G(d)方法,计算了 F,G,H 的二聚物在反平行排列下的分子间作用能,如表 3 所示,偶极矩较小的其作用能也越小。用旋转粘度计测量这 3 种化合物的粘度,可以看到,含“—CF₂O—”结构的化合物的粘度最低。

表 3 F,G,H 的结合能和粘度^[16]

Table 3 Interaction energy and viscosity of dimmers of F, G, and H

化合物	$E_{\text{MP2}}(\text{kcal/mol})$	$\gamma_1(\text{mPa}\cdot\text{s})$
F	6.59	2.25
G	5.85	1.59
H	4.40	1.42

3.3 氧原子在环上

氧原子还可以位于六元环上,取代液晶分子中的苯环(I)或环己烷(J),最典型的是 1,3-二氧六环(1,3-Dioxane)。图 4 显示了 I,J,K 的 ESP 分布,可以看到,I 的负静电势主要分布在苯环的上下表面上,这是由于苯环形成的大 π 键造成的;J 的负静电势集中在靠近内部碳原子的地方,而在外侧氢原子上存在较强的正静电势;杂环 K 的静电势比前二者强得多,而且都集中在氧原子上。另外,K 的偶极矩为 $9.447\times10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$,而 I 和 J 的偶极矩都接近于 0,这必然会造成 K 与相邻分子的亲电基团之间存在较强的静电作用力,所以含杂环的化合物的粘度通常都比较高。在对应的结构相似的液晶化合物中,含有杂环 K 的液晶的粘度通常都是最高的(见表 4)。

图 4 DFT B3LYP/6-31G(d)方法计算的 I,J,K 的静电势分布。图中标出了负静电势最强的区域(静电势的单位为 10^{-2} e ,e 为单位电子电荷),电子密度等高线的值设为 $0.4(\text{e}/\text{nm}^3)$ 。

Fig. 4 Electrostatic potential of I, J and K calculated by DFT B3LYP/6-31G(d) method. The areas with the most negative ESP are marked out (The unit of ESP is 10^{-2} e , and e is the electronic charge unit), the electron density contour isovalue is set to $0.4(\text{e}/\text{nm}^3)$.

表 4 I,J,K 对应的液晶化合物的粘度比较

Table 4 Viscosity of liquid crystal compounds corresponding to I,J and K

化 合 物	$\eta(\text{mm}^2/\text{s})^{[13]}$
I	32
J	23
K	41

4 结 论

向列相液晶的端基、桥键和中心基团的环结构都可以引入氧原子。随着氧原子位置的不同和相邻基团的差异,其对液晶粘度的影响也不同。利用 DFT 理论的 B3LYP/6-31G(d)方法计算的静电势分布和偶极矩的结果显示,当氧与非极性基团相连时,氧原子上存在较强的负的静电势,而且往往造成偶极矩的增大,对应的液晶化合物的粘度较大;而氧原子与含氟基团相连时,能使静电势和偶极矩都减小,其对应的液晶化合物的粘度也较小。这一结果有助于理解液晶的粘度与分子的电子结构之间的关系以及低粘度液晶材料的设计。

参 考 文 献:

[1] Demus D, Goodbye J W, Gray G W, *et al.* *Handbook of Liquid Crystals* [M]. Chichester: Wiley-VCH, 1998.

[2] 杨博子. 近期液晶研究中的几个新方向——液晶非显示应用基础研究中的进展 [J]. *物理学进展*, 2008, 28(2): 107-129.

[3] Wu S T, Wu C S. Experimental confirmation of the Opsitov-Terentjev theory on the viscosity of nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. A*, 1990, 33(42):2219-2227.

[4] Dark M L, Moore M H, Shenoy D K, *et al.* Rotational viscosity and molecular structure of nematic liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 1990, 33(1):67-73.

[5] Becke A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98 (2):1372-1377.

[6] Young D C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-world Problems* [M]. New York:John Wiley & Sons, 2001.

[7] Cramer C J. *Essentials of Computational Chemistry* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

[8] 王东来,霍玉春. 几个小分子静电势的密度泛函理论计算 [J]. *原子与分子物理学报*, 2006, 23(4):772-776.

[9] Belyaev V V. Physical methods for measuring the viscosity coefficients of nematic liquid crystals [J]. *Usp. Fiz. Nauk.*, 2001, 44(3):255-284.

[10] Bock F J, Knepe H, Schneider. Rotational viscosity of nematic liquid crystals and their shear viscosity under flow alignment [J]. *Liq. Cryst.*, 1986, 1(3):239-251.

[11] Van der Muulen J P, Zijlstra R J J. Physical properties of the nematic liquid crystal, APAPA: Discussion of the measured viscoelastic properties in relation to current theories [J]. *Phys. B*, 1985, 132(2):153-164.

[12] Urata S, Tsuzuki S, Takada A. Analysis of the intermolecular interactions between CH₃OCH₃, CF₃OCH₃, CF₃OCF₃, and CH₂F₂, CHF₃[J]. *J. Comput. Chem.*, 2004, 25:447-459.

[13] Pestov S. *Physical Properties of Liquid Crystals* [M]. Berlin: Springer, 2003.

[14] Kirsch P, Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39:4216-4235.

[15] Hird M. Fluorinated liquid crystals-properties and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36:2070-2095.

[16] Matsushita T, Koseki S. Theoretical study of mesogenic core structures of nematic liquid crystalline compounds [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109:13493-13498.

Effects of Oxygen on Viscosity of Nematic Liquid Crystal

ZHANG Ran^{1,2}, PENG Zeng-hui¹, LIU Yong-gang¹, XUAN Li¹
(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: arandy@tom.com;
2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract

The electrostatic potential (ESP) and dipole moments of typical oxygen-containing groups in nematic liquid crystals (NLC), for which the oxygen atom can lie in different position or connected with different groups, have been calculated by the DFT B3LYP/6-31G(d) level theory. When fluorinated groups connected with oxygen atom directly, their impacts on the ESP and dipole moments were analyzed. The connections between these ESP and dipole moments with the viscosity of NLC have been studied. The conclusions here are really helpful for the understanding of the electronic structure-viscosity relationship and for the molecule design of low viscosity NLC compounds.

Key words: liquid crystal; oxygen atom; viscosity

作者简介:张然(1980—),男,河北邯郸人,博士,主要研究方向是液晶材料物理及快速响应液晶器件。

2008 年物理学类期刊影响因子排序(前 10 名)

序号	期刊名称	影响因子
1	CHIN PHYS	1.960
2	物理学报	1.566
3	光谱学与光谱分析	1.162
4	液晶与显示	1.156
5	红外与毫米波学报	1.117
6	光子学报	1.092
7	光学学报	0.922
8	声学学报	0.807
9	应用光学	0.803
10	Advances in Atmospheric Sciences	0.674

在“中国科技期刊引证报告”统计的 1 765 种期刊中,《液晶与显示》期刊的影响因子在总排序中为 91。

摘自“中国科技期刊引证报告(核心版)”2008 年版