

• 研究论文 •

含乙烯氧基柔链的苯并菲盘状液晶清亮点的平均场理论研究

丁涪江* 赵可清

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

摘要 我们前期的合成和实验发现, 对于一系列含端烯氧基醚链的苯并菲分子, 它们没有分子间氢键, 其生成的液晶的清亮点的高低与端烯氧基醚链的数目有关. 本工作采用 Gay-Berne 势模拟液晶分子的双体势, 用量子化学和分子力学相结合的 ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF)方法优化含端烯氧基醚链的苯并菲分子的单体和双体的构型和能量, 从而获得 Gay-Berne 势的参数. 在此基础上, 根据平均场理论, 解一个关于序参量和温度的积分方程, 求出液晶的清亮点. 计算结果与实验趋势相同, 可以解释清亮点和分子端烯氧基醚链数目的关系.

关键词 盘状液晶; 清亮点; 平均场; Gay-Berne 势; ONIOM 方法

Study on Clear Points of Triphenylene Discotic Liquid Crystals with Vinyloxy Peripheral Chains by Mean Field Theory

Ding, Fujiang* Zhao, Keqing

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract In the mean field approximation, it is assumed that each molecule is subjected to an average internal field, which is independent of any local variations or short-range ordering. The orientational energy of a molecule may be postulated as $u(\theta, S) = -aSg(\theta)$, where θ is the angle which the molecular axis makes with the preferred axis, and S is the order parameter. The Gay-Berne potential was proved to be of considerable value in computer simulation studies of liquid crystals. The potential function $g(\theta)$ was tried to form by using the Gay-Berne functional. According to our experimental studies for the triphenylene derivatives with vinyloxy peripheral chains, which are abbreviated as $C_{18}H_6(OC_5H_{11})_{6-n}(OC_2H_4OCH=CH_2)_n$ ($n=0\sim3$), the more unsaturated chain the molecule contains, the higher the clear point is. These molecules have been studied with an ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF) method. The interaction energies between two molecules in four configurations have been evaluated. Then the parameters in the Gay-Berne potential have been determined by comparison with these interaction energies. The clear point data obtained from the mean field approximation are in agreement with the experimental results.

Keywords discotic liquid crystal; clear point; mean field; Gay-Berne potential; ONIOM method

液晶的清亮点是液晶的重要性质. 从实用的角度, 需要合成在某个特定温度范围内稳定的液晶, 所以需要预见将要合成的液晶的清亮点. 由于清亮点是液晶的宏观性质, 虽然它从根本上说是被液晶分子的结构所决定的, 但要探求清亮点与分子结构的关系却是非常困难

的. 除了一些经验公式和关系外^[1], 可以用计算机的分子动力学模拟来研究^[2]. 不过计算机模拟需要进行非常费时的计算.

我们^[3]曾提出用平均场近似来简化一个液晶分子在整个液晶体系中所受到的作用, 从而得到一个分子的能

* E-mail: fjdjng@mail.sc.cninfo.net

Received March 11, 2009; revised May 6, 2009; accepted June 15, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 50473062, 50673069)资助项目.

量相对于指向矢偏转角度的函数, 进一步得到破坏分子定向排列所需要达到的温度, 即清亮点. 我们曾用这个方法对具有分子间氢键的盘状液晶的清亮点与分子间氢键的关系进行了讨论^[4]. 在本文中, 我们将这一讨论扩展到没有分子间氢键的盘状液晶分子.

众所周知, 氢键相互作用主要是静电相互作用, 可以在 HF 水平的计算来研究^[5]. 而盘状液晶分子在重叠排列成液晶时, 如果没有形成分子间氢键, 则起主要作用的是色散力, 它的起源是分子的瞬时偶极矩, 需要用相关水平的计算来研究^[6].

色散力的量子化学计算是一个困难的问题. 计算相关能的最简单方法是密度泛函(DFT)理论, 但当前的密度泛函理论仅考虑了局域电子密度, 给出的交换相关势 $V_{xc}(r)$ 仅被该点的电子密度及其梯度所决定. 如果两个分子没有电子密度的重叠, 则无法考虑二者之间的相关能的影响^[7]. 最近, Grimme^[8]在密度函数势中加入与 R^{-6} 有关的项, 并用实验数据拟合其中的经验参数, 用来计算分子间的色散力. 由于计算量仅仅相当于 DFT 或 SCF 的计算量, 所以这个方法很有价值. 目前计算的误差为 50%, 还需进一步优化其中的经验参数^[9].

于是, 色散力的计算只能用非经验的组态相互作用或微扰方法. 另外, 从基组的角度, 根据对小的平面芳香族分子的双分子重叠构型的仔细研究, 表明至少需要在双 ζ 基组基础上增加极化函数^[10], 他们的结论是需用 MP2/6-31G*(0.25)水平计算 π - π 相互作用. 6-31G*(0.25)基组是 Sponer 等建议的基组, 在 6-31G 基组基础上对第二周期元素增加指数为 0.25 的 d 函数, 这个较弥散的极化函数可以改善对 vdW 弱相互作用中色散能的描述. 但对于本文研究的带六个大的支链的苯并菲盘状液晶大分子, 即使使用最简单的考虑相关能的 MP2/6-31G*(0.25)水平计算, 也是不现实的.

ONIOM 方法是研究大分子的一个有效方法. 它将一个大分子分为二或三个区域, 对感兴趣的区域采用高水平的计算, 而一般的区域采用较低水平的计算. 因这个方法已包含在 Gaussian98 程序中, 所以得到广泛的应用^[11].

分子力学方法是在分子动力学模拟中使用的主要方法, 它用经验函数拟合分子间的势能面, 可以较好地模拟分子间的相互作用. 用分子力学方法优化盘状液晶大分子的双分子构型, 例如优化的盘间距离为 0.35 nm, 与实验结果符合得很好.

我们曾合成了一系列的含端烯氧基醚链的苯并菲分子, 并发现其有较好的液晶性. 随着液晶分子含端烯氧基醚链的增加, 液晶的清亮点依次提高.

含支链的苯并菲衍生物是典型的盘状液晶分子, 在

分子动力学模拟研究中都是将其作为盘状模型粒子进行计算, 我们在本文中用量子化学和分子力学相结合的方法计算出苯并菲的烷氧基衍生物分子的双分子势, 用双分子势导出 Gay-Berne(GB)势^[12]的有关参数, 然后用平均场理论^[13]研究分子间氢键与清亮点的关系. 本文计算采用 Gaussian03 程序^[14].

1 计算对象和计算方法的选择

从含端烯氧基醚链的苯并菲盘状液晶化合物中, 本文选择以下四种液晶分子作为研究对象, 每个分子分别具有 0 个, 1 个, 2 个和 3 个包含端烯氧基醚的烷氧基软链, 取名为 TH-0, TH-1, TH-2 和 TH-3, 见图 1.

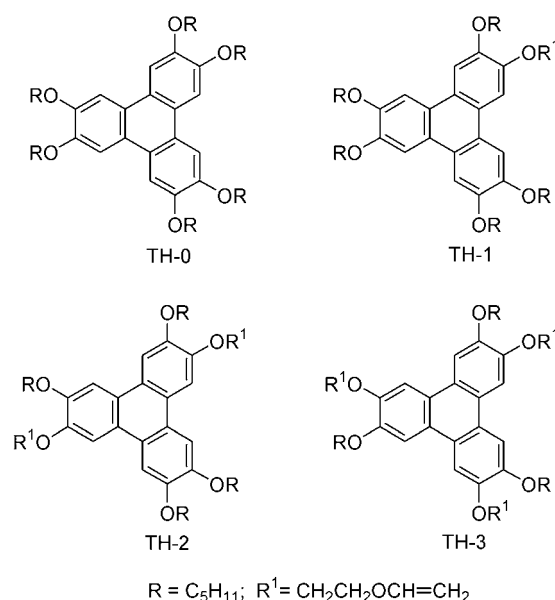


图 1 含端烯氧基醚的烷氧基软链的苯并菲分子 $C_{18}H_6-(OC_5H_{11})_{6-n}(OCH_2CH_2OCH=CH_2)_n$ ($n=0\sim3$) 的化学结构

Figure 1 Chemical structures of triphenylene derivatives with peripheral chains containing vinyloxyethoxy groups $C_{18}H_6-(OC_5H_{11})_{6-n}(OCH_2CH_2OCH=CH_2)_n$ ($n=0\sim3$)

在 ONIOM 方法中有一个分区问题. 本文要比较支链上 $CH_2CH_2CH_3$ 基团被 $OCH=CH_2$ 基团取代后分子性质的不同, 所以, 用高水平作精确计算的区域要包括这些单元. 研究表明^[15], 要得到较好的结果, 用高水平作精确计算的区域, 还应该包括这些结构不同单元的一个相邻原子或基团. 我们^[16]在用 ONIOM 方法研究液晶的双分子构型和电荷传输性质时, 通过计算比较, 也得到同样的结论. 所以在本研究中, 高水平计算区域包括了这些结构不同单元相邻的一个原子团 CH_2 , 也即含端烯氧基醚的支链中 $CH_2OCH=CH_2$ 用 MP2/6-31G* (0.15) 水平, 不含端烯氧基醚的支链中与端烯氧基醚相对应的 $CH_2CH_2CH_2CH_3$ 也用 MP2/6-31G*(0.15)水平, 其它部分

用 UFF 水平.

用该水平对包含端烯氧基醚的烷氧基支链的苯并菲双分子重叠构型计算的数据见表 1. 本文中能量均用原子单位. 由晶体结构数据可知苯并菲族化合物双分子重叠构型时的盘间距离一般是 0.33~0.35 nm^[17]. 从表 1 可看出, 优化的构型在盘间距离是合理的, 由此也进一步表明, ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF)水平的计算是可信的.

表 1 带柔链的苯并菲双分子体系的优化构型

Table 1 Optimized geometries of molecule pairs of triphenylene derivatives

Molecule pair	Disk-disk distance/nm	Rotational angle/(°) between the discs
TH-0	0.36	29.0
TH-1	0.35	30.0
TH-2	0.35	29.0
TH-3	0.34	29.0

2 确定分子的 GB 势

在液晶的动力学模拟中, 使用最广泛的双分子势是 Gay-Berne (GB) 势^[12]. GB 势的有关定义和公式在前文中^[3]已作过介绍, 这里只简单写出.

GB 势的形式是:

$$U(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}) = 4\varepsilon(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) \left[\left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) + \sigma_0} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) + \sigma_0} \right\}^6 \right]$$

其中 $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ 代表两个分子取向的单位矢量, \mathbf{r} 是这两个分子的相对位置矢量, \mathbf{r}_0 是 \mathbf{r} 的单位矢量. 而

$$\sigma(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) = \sigma_0 \left[1 - \frac{\chi}{2} \left\{ \frac{(\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle + \langle \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle)^2}{1 + \chi \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle} + \frac{(\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle - \langle \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle)^2}{1 - \chi \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle} \right\}^{-1/2} \right]$$

$$\varepsilon(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) = \varepsilon_0 \varepsilon^v(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \varepsilon^{\mu}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0)$$

$$\varepsilon(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \left\{ 1 - \chi^2 \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle^2 \right\}^{-1/2}$$

$$\varepsilon'(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{r}_0) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left\{ \frac{(\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle + \langle \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle)^2}{1 + \chi' \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle} + \frac{(\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle - \langle \mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{r}_0 \rangle)^2}{1 - \chi' \langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle} \right\}$$

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad \chi' = \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1} \quad \kappa = \frac{\sigma_f}{\sigma_e} \quad \kappa' = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_f}$$

其中 σ_f 是分子长度, σ_e 是分子横截面直径. ε_e 是分子共面排列时的最低能量, ε_f 是分子重叠排列时的最低能量, $\langle \mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2 \rangle$ 表示内积.

GB 势有 6 个参数, 其中分子的长 σ_f 和宽 σ_e 是单分子的性质, 可由优化的分子构型确定. 另外 4 个参数 k, k', μ, ν , 我们选择 4 种双分子构型的能量来确定, 见图 2. 其中构型 1 是无限制的全局构型优化极小点, 这时两个分子近似平行排列. 构型 2, 3, 4 都不是严格意义上的能量极小点, 所以必须在某种限制下进行部分优化. 对构型 2, 限制两个分子共面, 对构型 3 和 4, 限制两分子盘面的法线互相垂直. 在这些限制下, 优化双分子构型得到最低能量. 用相应的单分子构型优化的能量的两倍减去这个能量即是该构型下双分子的相互作用能, 记为 ε .



图 2 计算中使用的四种双分子构型示意图

Figure 2 Schematic diagram of four configurations of molecule pair

因为所研究的分子并不是真正的盘, 而是有六条柔软的支链. 单分子优化的构型很近似六角形. 在优化双分子构型 2~4 时, 为照顾到支链不同引起的差别, 如以前我们做的那样^[4], 分别考虑不同支链相对时的优化能量, 然后进行热力学平均. 热力学平均时用的温度选在这些分子的清亮点的平均温度 130 °C. 计算结果见表 2.

用计算得到的 $\sigma_f, \sigma_e, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ 来确定 GB 势的 6 个参数 $\sigma_0, \varepsilon_0, k, k', \mu, \nu$, 结果见表 3. 具体确定的过程见参考文献[3].

3 由 GB 势计算分子在平均场中的势能面及液晶的清亮点

在液晶理论的发展过程中, 平均场理论起过重要的作用^[14]. 它的主要思想是设想每个液晶分子都是处在

表 2 ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF)优化的相互作用能和分子间距离

Table 2 Optimized interaction energies and distances between molecule pairs by ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF) calculations

Molecule pair	Geometry	Distance/ nm	Interaction energy/a.u.
TH-0	1	0.36	0.080962
	2	2.55	0.000819
	3	1.40	0.006178
	4	2.39	0.001524
TH-1	1	0.35	0.082859
	2	2.53	0.000958
	3	1.41	0.006009
	4	2.41	0.001497
TH-2	1	0.35	0.085615
	2	2.53	0.000953
	3	1.42	0.005766
	4	2.44	0.001469
TH-3	1	0.34	0.088839
	2	2.54	0.000802
	3	1.43	0.005390
	4	2.46	0.001442

表 3 4 种液晶分子的计算结果

Table 3 Calculation results for four liquid crystal molecules

	Molecule			
	TH-0	TH-1	TH-2	TH-3
σ_f	0.099	0.087	0.084	0.072
σ_e	2.130	2.150	2.171	2.192
κ	0.04660	0.04035	0.03875	0.03268
κ'	0.01010	0.01156	0.01113	0.00903
χ	-0.9957	-0.9967	-0.9970	-0.9979
χ'	-0.7034	-0.6836	-0.7054	-0.7693
μ	2.6277	0.6678	0.5616	0.3109
ν	-0.2615	-0.1772	-0.1691	-0.2050
$T_c(\text{calcd})/^{\circ}\text{C}$	122	135	143	156
$T_c(\text{expt})/^{\circ}\text{C}$	102	116	133	184

其它周围所有分子的平均作用势场中, 而不考虑该分子与周围各个分子之间的单独关联. 一个分子所感受到的分子场就是所有其它分子给予这个分子的作用场对位置和对取向的平均值. 在这些考虑之下, 一个分子所感受到的有效势可以写作

$$u(\theta, S) = -aSg(\theta) \quad (1)$$

S 是序参量, 其定义为 $S = 0.5 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$, $g(\theta)$ 可认为是该分子在排列整齐的分子场中($S=1$)能量的负值, a 是一个与压强、体积和温度无关的常量, θ 是分子法线方向与指向矢的夹角. 在绝对温度 T 时, 各种取向的分子数

分布函数为

$$f(\theta) = \frac{\exp\left[-\frac{u(\theta, S)}{kT}\right]}{\int \exp\left[-\frac{u(\theta, S)}{kT}\right] \sin\theta d\theta}$$

根据 S 的定义, 并将 $u(\theta, S)$ 的表示式(1)代入得:

$$S = \frac{\int \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \exp\left[\frac{aSg(\theta)}{kT}\right] \sin\theta d\theta}{\int \exp\left[\frac{aSg(\theta)}{kT}\right] \sin\theta d\theta} \quad (2)$$

对完全有序的情况($S=1$), 分子按一定的间隔排列成整齐的方阵, 取中间的一个分子, 计算周围的所有分子对它的作用势, 然后将中间分子作一倾斜角度 θ , 再计算周围所有分子的作用势, 得到中央一个分子所受到的势能随该分子倾斜时的函数 $g(\theta)$. 我们取 $21 \times 21 \times 21$ 个分子的点阵, 计算所有分子对处于中央的那个分子的作用势.

在平均场近似下, 为防止分子倾斜时发生分子间碰撞, 在排列分子点阵时各个方向的分子间距都取成构型 2 的分子间距, 同时将各方向的势能曲线极小点的位置也都放在构型 2 的势能曲线极小点的位置. 由于势场的形状是不变的, 此点改动只是避免了分子间的碰撞, 并没有对中央分子的势函数 $g(\theta)$ 产生误差.

式(2)是一个自洽的积分方程式, 代表了温度 T 与序参量 S 之间的函数关系. 如果我们得到了 $g(\theta)$, 就可以求出 T 和 S 的关系. 对应于 S 急速下降为 0 的温度 T 就是液晶的清亮点.

图 3 是 TH-3 分子形成的液晶的序参数与温度的变化曲线, 清亮点为 184°C .

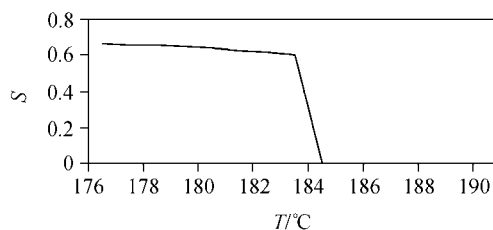


图 3 TH-3 分子形成的液晶的序参量 S 与温度 T 的关系
Figure 3 Variation of order parameter S with the temperature T for TH-3 molecule

通过平均场近似, 得到的 4 个分子形成的液晶的清亮点见表 3. 本课题组测定的清亮点值也列于表 3. 清亮点的绝对值是经式(2)中的 a 值调整的, 有意义的是相对值. 可以看出, 计算结果正确地重现了四个分子形成的液晶的清亮点的次序.

从表 3 可以看出, 对双分子体系, 构型 1 的相互作

用能远远大于其它构型, 这是由于两个分子在构型 1 时盘和盘之间平行及距离较近. 所以, 构型 1 的相互作用能在确定 GB 势时起决定性的作用.

4 结论

通过量子化学和分子力学相结合的 ONIOM(MP2/6-31G*(0.25):UFF)方法计算得到液晶分子间的 GB 势, 再通过平均场近似得到其清亮点, 从而可以将清亮点与液晶分子的结构联系起来. 通过对盘状液晶分子的计算, 本文提供了半定量讨论分子结构与清亮点关系的一条途径.

由于分子间相互作用能决定计算结果, 所以需要仔细地计算相互作用能. 在相同条件下仔细优化构型, 得到可靠的相互作用能. 由于对大分子, 量子化学的精确计算是不可能的, 所以采用量子化学和分子力学相结合的方法是可以考虑的.

References

- 1 Bialecka-Florjanczyk, E. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2582.
- 2 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- 3 Ding, F.-J.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2224 (in Chinese).
(丁涪江, 汪必琴, 赵可清, 化学学报, **2007**, *65*, 2224.)
- 4 Wang, B.-Q.; Ding, F.-J.; Zhao, K.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 627 (in Chinese).
(汪必琴, 丁涪江, 赵可清, 化学学报, **2008**, *66*, 627.)
- 5 Sponer, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P. *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, World Scientific Publisher, Singapore, **1996**, p. 185.
- 6 Hobza, P.; Sponer, J.; Polasek, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 792.
- 7 Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 15th ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey, **2000**.
- 8 Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- 9 Grimme, S.; Muck-Lichtenfeld, C.; Antony, J. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 11199.
- 10 Sponer, J.; Leszczynski, J.; Hobza, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5590.
- 11 Vervan, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1419.
- 12 Zannoni, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2637.
- 13 (a) Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **1958**, *13a*, 566.
(b) Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **1959**, *14a*, 882.
(c) Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **1960**, *15a*, 287.
(d) Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **1961**, *16a*, 816.
- 14 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; L. Martin, R.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 15 Schumper, G. S.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *592*, 137.
- 16 Ding, F.-J.; Zhao, K.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 660 (in Chinese).
(丁涪江, 赵可清, 化学学报, **2007**, *65*, 660.)
- 17 Sponer, J.; Kypr, J. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1993**, *11*, 277.

(A0903113 Li, L.; Dong, H.)