

太赫兹波段液晶分子极化率的理论研究

陈泽章

Theoretical study on the polarizability properties of liquid crystal in the THz range

Chen Ze-Zhang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 143101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.143101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.143101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

雪崩倍增 GaAs 光电导太赫兹辐射源研究进展

Research progress on avalanche multiplication GaAs photoconductive terahertz emitter

物理学报.2015, 64(22): 228702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228702>

太赫兹人工电磁媒质研究进展

Progress of terahertz metamaterials

物理学报.2015, 64(22): 228701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228701>

血凝素蛋白及抗体相互作用的太赫兹光谱主成分分析

Principal component analysis of terahertz spectrum on hemagglutinin protein and its antibody

物理学报.2015, 64(16): 168701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.168701>

相位补偿算法对提高太赫兹雷达距离像分辨率的研究

Improvement in the range resolution of THz radar using phase compensation algorithm

物理学报.2014, 63(14): 148701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.148701>

太赫兹双空芯光纤定向耦合器

Terahertz dual air core fiber directional coupler

物理学报.2013, 62(2): 028702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.028702>

太赫兹波段液晶分子极化率的理论研究*

陈泽章^{1)2)†}

1)(新乡学院物理与电子工程学院, 新乡 453003)

2)(河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2016年4月5日收到; 2016年5月15日收到修改稿)

近年来, 太赫兹 (THz) 波段电磁辐射的研究引起科学技术界广泛的关注. 液晶 (LC) 材料具有宽带可调的特性且拥有成熟的工业技术基础, 在基于液晶设计的太赫兹可调器件研究中显示了巨大的应用潜力. 因此, 为了快速发展实用的 LC-THz 调制器件, 对液晶材料在太赫兹频率范围内的光电特性进行系统的了解是至关重要的. 分子极化率是表征分子中电荷分布的重要物理量. 采用密度泛函理论方法对液晶分子 PCH5, 5CB 和 5OCB 在太赫兹波段的极化率性质进行计算研究, 从电子结构的角度, 利用极化率密度分析方法考察了分子不同区域对极化率数值的贡献, 详细探讨了尾链、核心结构和极性取代基等不同基团对极化率及其各向异性的影响.

关键词: 太赫兹, 液晶, 极化率, 密度泛函**PACS:** 31.15.ap, 87.50.U-, 42.70.Df**DOI:** 10.7498/aps.65.143101

1 引言

太赫兹 (terahertz, THz) 科学衔接了宏观经典电磁波理论与微观量子理论^[1-3], 在医学成像、通信和公共安全等领域具有深远的研究价值和广泛的应用前景^[4-8]. 近年来, 随着高效、微型太赫兹源和探测技术的成熟, THz 波段功能器件尤其是可调控功能器件匮乏, 成为限制太赫兹技术进一步应用的关键因素^[9-11]. 液晶 (liquid crystal, LC) 作为电控调制介质, 由于其具有较大的介电和光学各向异性及易于低电压调制等优点, 在太赫兹可调偏振片、滤波器、衰减器、开关和相位延迟器等元件的设计中显示了巨大的应用潜力^[12-17]. 因此, 为了快速发展实用的 LC-THz 调制器件, 对液晶材料在太赫兹频率范围内的光电特性进行系统的了解是至关重要的^[18-20].

分子极化率是表征分子中电荷分布的重要物

理量. 它既是衡量共扼分子离域效应的重要参数, 同时也与分子的物理性质熔点、沸点、折射率等有内在联系. 双折射率是影响 LC-THz 功能器件调控效率的关键参数^[18,21,22]. 大量研究表明, 液晶材料的分子平均极化率及其各向异性能够直接体现液晶双折射率的大小^[23-25]. 因此, 通过研究液晶材料的极化率, 对分子中基团的类型、连接方式以及电子转移的情况做深入的分析, 必将进一步促进 LC-THz 功能器件调控性能的提高.

本文以密度泛函方法计算传统向列相液晶 PCH5, 5CB, 5OCB 在 THz 波段的动态极化率, 并从电子结构的角度通过极化率密度 ρ 考察体系不同区域对极化率数值的贡献, 探讨尾链、桥键、核心结构和极性取代基等不同基团对极化率及其各向异性的影响. 期望借助于计算机模拟的方法, 为理性设计适用于太赫兹波段的、具有较好光电性能的液晶分子提供一种思路.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51502081) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zezhangchen@126.com

2 理论方法和计算细节

2.1 极化率

将分子体系的能量 E 对均匀外电场 \mathbf{F} 进行 Taylor 展开可得到以下公式:

$$E(\mathbf{F}) = E(0) - \boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{F} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}^2 - \frac{1}{6} \boldsymbol{\beta} \mathbf{F}^3 - \dots, \quad (1)$$

$$\boldsymbol{\mu}_0 = - \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad \boldsymbol{\alpha} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{F}^2} \right|_{\mathbf{F}=0},$$

$$\boldsymbol{\beta} = - \left. \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{F}^3} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad (2)$$

式中, $E(0)$ 为无外场时的能量; $\boldsymbol{\mu}_0$ 是分子的永久偶极矩; $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$ 分别表示极化率和一阶超极化率张量. 虽然极化率张量有 9 个分量, 但是只有沿偶极矩方向的分量才能够被电场诱导的二次谐波观测到, 故而体系的极化率的大小一般只用一个数值 $\bar{\alpha}$ 来表示, 亦即各向同性平均极化率

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}. \quad (3)$$

对于棒状液晶分子来说, 由于其具有单轴对称性, 如果使液晶分子的极化率长轴方向与 x 轴重合, 它们的平均极化率和极化率各向异性可表示为

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}{3}, \quad (4)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp} = \alpha_{xx} - \frac{\alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{2}, \quad (5)$$

其中, $\alpha_{//} = \alpha_{xx}$ 和 $\alpha_{\perp} = (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$ 分别为液晶分子长轴和短轴方向的分量.

极化率数值和外场频率是相关的, 外场频率为 0 的情况被称为静态极化率; 如果外场频率不是 0, 比如某一频率的光, 对应的则是动态极化率, 或者叫含频极化率. 本文主要讨论的是液晶分子在太赫兹波段的动态极化率. 由 (2) 式可知, 求极化率需要将能量对外场做两次导数, 大量研究表明^[26,27], 用解析导数的方法来计算分子极化率得到的结果是较为精确的. 通过求解 CPHF 方程可得到分子轨道系数对外场的导数, 进而可求得能量的导数, 利用含频 CPHF 方程, 可以得到动态极化率.

2.2 极化率密度

有机分子的偶极矩和各阶极化率与分子中的电荷分布及在外场作用下分子的电荷转移有关. 对

体系偶极矩向外电场进行 Taylor 展开可得:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{F}) = - \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0}$$

$$= \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta} \mathbf{F}^2 + \dots. \quad (6)$$

将电子密度函数对外电场进行 Taylor 展开可得:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{F}) = \rho^{(0)}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{F}$$

$$+ \frac{1}{2} \boldsymbol{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}) \mathbf{F}^2 + \dots, \quad (7)$$

$$\boldsymbol{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{F}} \right|_{\mathbf{F}=0},$$

$$\boldsymbol{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{F}^2} \right|_{\mathbf{F}=0}, \quad (8)$$

式中, $\rho^{(0)}$ 相当于无外场时的电子密度分布, $\boldsymbol{\rho}^{(1)}$ 和 $\boldsymbol{\rho}^{(2)}$ 体现出电子密度对外场的一阶和二阶响应. 通过极化率密度 $\boldsymbol{\rho}^{(n)}$ 可以考察体系不同区域对极化率数值的贡献. 基于偶极矩 (电子贡献的部分) 与电子密度的关系, 将 (6) 式和 (7) 式进行对比可知各阶极化率和 $\boldsymbol{\rho}^{(n)}$ 的对应关系:

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{F}) = \int -\rho(\mathbf{r}, \mathbf{F}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r},$$

$$\boldsymbol{\mu}_0(\mathbf{F}) = \int -\rho^{(0)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r},$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \int -\boldsymbol{\rho}^{(1)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r},$$

$$\boldsymbol{\beta} = \int -\boldsymbol{\rho}^{(2)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} \, d\mathbf{r}. \quad (9)$$

由于液晶分子具有轴对称性, 为简单起见, 我们这里只关注最重要的液晶分子长轴方向的分量. 根据 (8) 式和 (9) 式, 可得到极化率和极化率密度在 x 方向的分量表示:

$$\alpha_{xx} = \int -\rho_x^{(1)}(\mathbf{r}) x \, d\mathbf{r},$$

$$\rho_x^{(1)}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial F_x} \right|_{F_x=0}. \quad (10)$$

计算极化率密度对外场分量的导数需要用有限差分的方法, 具体计算公式为

$$\rho_x^{(1)} = \frac{\rho(F_x) - \rho(-F_x)}{2F_x}, \quad (11)$$

式中括号里的 F_x 代表在 x 方向外加微量电场 (数值大小对应差分步长) 时的结果. 差分步长过大过小都会造成结果精度的下降, 根据测试本文取用 0.003 a.u. 作为差分步长.

2.3 计算细节

首先运用 Gaussian09 程序^[28] 中的 B3 LYP 泛函在 6-311G(d) 基组水平上对目标分子进行几何结构优化; 然后利用 M06-2x/6-31+G(2d, p)^[29-31] 方法计算体系分子的静态极化率和在 1.5 THz 时的含频极化率; 接着, 在相同的泛函和基组的水平上, 以 0.003 a.u. 外场为步长分别计算得到分子在不同外场下的波函数和电子密度 (对应 field = $x \pm 300$ 关键词), 利用多功能波函数处理程序 Multiwfn^[32] 结合 (11) 式计算得到分子在 x 方向的极化率密度, 用可视化软件 VMD^[33] 绘制极化率密度的平面图和等值面图.

3 结果与讨论

3.1 液晶分子的极化率

首先在 B3LYP/6-311G(d) 水平上分别对液晶分子 PCH5, 5CB, 5OCB 进行几何结构优化, 优化后的分子结构如图 1 所示. 接下来利用 M06-2x 泛函结合 6-31+G(2d, p) 基组分别计算了目标液晶分子在 1.5 THz 时的含频极化率及其各向异性, 并与文献^[19] 中的实验值进行了比较, 相关结果列于表 1.

表 1 液晶分子在 1.5 THz 的极化率及其各向异性的计算值和实验值

Table 1. Calculated and experimental values of polarizabilities, anisotropy of the polarizabilities at a frequency of 1.5 THz of PCH5, 5CB and 5OCB.

材料	频率	1.5 THz			
	参数/ 10^{-23} cm	$\alpha_{//}$	α_{\perp}	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
PCH5	计算值	4.15	3.02	3.39	1.13
	实验值	3.97	3.04	3.35	0.93
5CB	计算值	4.52	3.37	3.75	1.15
	实验值	4.12	3.02	3.39	1.10
5OCB	计算值	4.63	3.44	3.83	1.19
	实验值	4.55	3.21	3.66	1.34

由表 1 可见, 计算值和实验值符合得较好, 误差不超过 10%, 这证实了密度泛函方法计算液晶分子在太赫兹波段的极化率的可靠性. 计算结果和实验数据均表明, 在这三种液晶分子中, 5OCB 展

现出了最大的平均极化率和极化率各向异性, 这是由于分子结构的不同导致的. 如图 1 所示, PCH5 分子的核心结构由饱和的环己烷和不饱和的苯环构成, 而 5CB 和 5OCB 的核心结构是两个苯环, 根据吴诗聪等的三键模型理论分析可知, 苯环能够形成使电子具有较强离域能力的大 π 键, 这使得 5CB 和 5OCB 分子的共轭长度要比 PCH5 长, 由于中心基团苯环的电子轨道半径大、电子云易偏移, 这也导致了其极化率及其各向异性比 PCH5 分子大. 此外, 与 5CB 不同的是, 5OCB 分子尾链和苯环相连处多了一个氧原子作为桥键, 由于位阻效应的存在, 这使得尾链上的 C 原子平面和苯环平面几乎平行, 增加了分子的线性共轭程度, 这也是 5OCB 的分子极化率要比 5CB 大的原因.

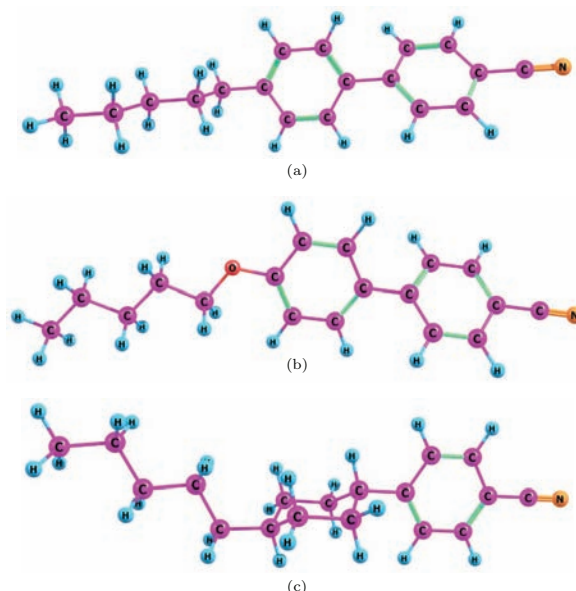


图 1 (网刊彩色) 优化后的液晶分子结构 (a) 5CB; (b) 5OCB; (c) PCH5

Fig. 1. (color online) The optimized molecular structure of (a) 5CB; (b) 5OCB; (c) PCH5.

3.2 极化率密度分析

通过极化率密度 $\rho^{(n)}$ 可以考察体系不同区域对极化率数值的贡献. (10) 式给出了 $\rho_x^{(1)}$ 和 α_{xx} 的关系, 即各个位置的 $\rho_x^{(1)}$ 乘上相应位置的 $-x$ 再全空间积分就是 α_{xx} , 因此我们容易考察体系不同位置对 α_{xx} 的贡献. 图 2 为 PCH5 分子在 x 方向上的极化率密度等值面图和投影在 xy 平面上的等值线图.

由图 2 可见, 在 origin 附近 (大约在环己烷的中央), x 接近于 0, 所以这部分区域即便等值面挺大,

即 $\rho_x^{(1)}$ 数值不小, 在乘了 $-x$ 后对 α_{xx} 的贡献也不会太大; 而在氰基及其与苯环连接的区域有两大块绿色 (负值) 等值面, x 的数值也不小, 和 $-x$ 相乘后那部分电子对 α_{xx} 有较大正贡献; 在整个尾链上有几大块红色 (正值) 区域, 那部分 x 为不小的负值, 故乘上 $-x$ 后也对 α_{xx} 有较大正贡献.

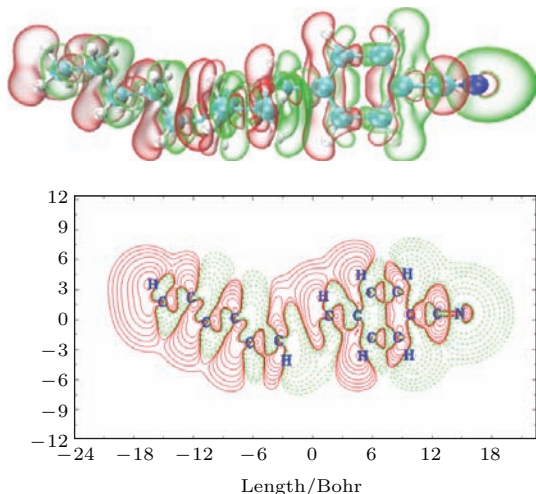


图2 (网刊彩色) M06-2x/6-31+G(2 d, p) 水平下计算得到的PCH5分子极化率密度 $\rho_x^{(1)}$ 的等值面图与投影在 xy 平面上的等值线图, 图中红色和绿色的等值面 (线) 分别代表分子不同区域对极化率密度的正贡献和负贡献

Fig. 2. (color online) Contour surfaces and contour plots of $\rho_x^{(1)}$ densities distributions on the xy planes of PCH5 calculated by the M06-2x/6-31+G(2d, p) method. The red and green meshes (lines) represent positive and negative densities with iso-surface ± 0.003 a.u., respectively.

因为 $-x\rho_x^{(1)}$ 的全空间积分等于 α_{xx} , 我们可以把已经得到的 $\rho_x^{(1)}$ 乘上 $-x$ 之后再考察图形, 做出PCH5分子在 x 方向上的极化率密度 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图和投影在 xy 平面上的等值线图, 这样就能更直观地考察不同位置的贡献. 如图3所示, 图中红色等值面越大的区域对 α_{xx} 的贡献越正, 绿色等值面越大的区域对 α_{xx} 的贡献越负. 显而易见, 在分子价层区域, 基本上都是负贡献, 而在尾链和氰基的外围区域有着很大的正贡献, 并且显然明显超越了负值区域, 这也解释了当前体系的 α_{xx} 是一个正值的原因.

图4为5CB分子 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图. 显而易见, 与PCH5分子相比, 与尾链相连的苯环对极化率有很大的正贡献 (红色区域), 并且由于两个苯环成一定的夹角, 这也使得苯环间的负贡献有一定程度的减少, 最终导致5CB分子的极化率比PCH5分子大.

图5为5OCB分子 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图. 与5CB分子相比, 增加的氧原子对极化率有一部分的正贡献, 并且由于尾链的C原子平面和与之相连的苯环几乎平行, 增加了分子的线性共轭长度, 使得尾链对极化率的负贡献相应的减少, 最终导致5OCB分子的极化率比5CB分子大.

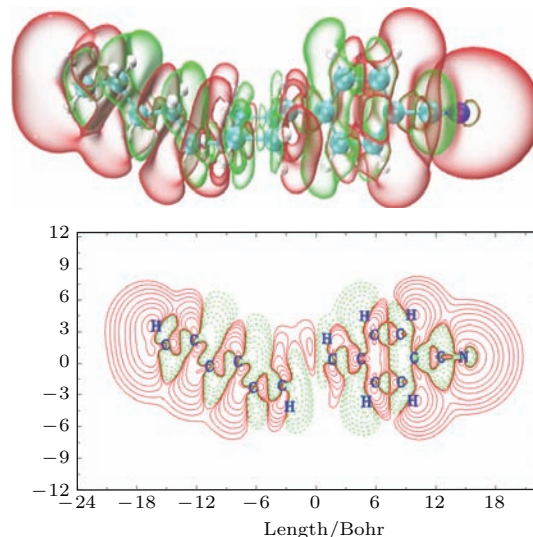


图3 (网刊彩色) M06-2x/6-31+G(2d, p) 水平下计算得到的PCH5分子极化率密度 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图与投影在 xy 平面上的等值线图, 图中红色和绿色的等值面 (线) 分别代表分子不同区域对极化率密度的正贡献和负贡献

Fig. 3. (color online) Contour surfaces and contour plots of $-x\rho_x^{(1)}$ densities distributions on the xy planes of PCH5 calculated by the M06-2x/6-31+G(2d, p) method. The red and green meshes (lines) represent positive and negative densities with iso-surface ± 0.003 a.u., respectively.

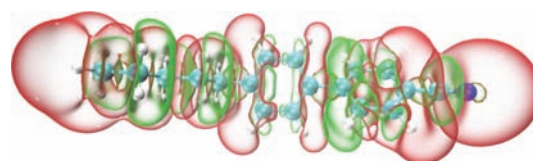


图4 (网刊彩色) M06-2x/6-31+G(2d, p) 水平下计算得到的5CB分子极化率密度 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图, 图中红色和绿色的等值面分别代表分子不同区域对极化率密度的正贡献和负贡献

Fig. 4. (color online) Contour surfaces of $-x\rho_x^{(1)}$ densities distributions of 5CB calculated by the M06-2x/6-31+G(2d, p) method. The red and green meshes represent positive and negative densities with iso-surface ± 0.003 a.u., respectively.

需要指出的是, 对三种液晶分子来说, 其分子结构中共同存在的氰基以及与之相连的苯环对极化率的贡献是相似的. 总体来说, 环己烷由于存在大量饱和基团, 对极化率的贡献很小; 甲基尾链尽

管对极化率的正贡献很多,但也存在着相当的负贡献,在分子设计中可以根据其他性质(如黏度、熔点等)的需要选用;对液晶分子极化率正贡献较多的是存在不饱和基团的苯环和极性取代基,由于大量不饱和基团构成的共轭体系能够形成使电子具有较强离域能力的大 π 键,苯环和极性取代基对液晶分子的极化率起着决定性的作用。

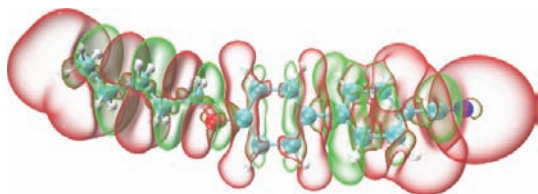


图5 (网刊彩色) M06-2x/6-31+G(2d, p) 水平下计算得到的5OCB分子极化率密度 $-x\rho_x^{(1)}$ 的等值面图。图中红色和绿色的等值面分别代表分子不同区域对极化率密度的正贡献和负贡献

Fig. 5. (color online) Contour surfaces of $-x\rho_x^{(1)}$ densities distributions of 5OCB calculated by the M06-2x/6-31+G(2d, p) method. The red and green meshes represent positive and negative densities with iso-surface ± 0.003 a.u., respectively.

4 结 论

本文用密度泛函方法计算了液晶分子PCH5, 5CB和5OCB在太赫兹波段的动态极化率,和实验数据符合得较好;从电子结构的角度通过极化率密度 $\rho^{(n)}$ 考察了分子不同区域对极化率数值的贡献,探讨了尾链、核心结构和极性取代基等不同基团对极化率及其各向异性的影响,结果表明,对PCH5液晶极化率贡献较大的是苯环和氰基等不饱和基团,这与吴诗聪等的三键模型得出的结论是一致的。

总体来说,利用密度泛函方法计算液晶分子在太赫兹波段的极化率是可行的,此外,通过考察液晶分子的极化率密度,将构成液晶分子的不同基团对极化率的贡献以图形化方式清晰、生动地展现出来并由此总结出普遍规律,这将对设计和分析未知液晶分子的性质有重要的意义。

参考文献

[1] Xu J Z, Zhang X C 2007 *Terahertz Science and Technology and Application* (Beijing: Beijing University Press) p1 (in Chinese) [许景周, 张希成 2007 太赫兹科学技术和应用 (北京: 北京大学出版社) 第1页]

[2] Lee Y Z (translated by Cui W Z) 2012 *Principles of Terahertz Science and Technology* (Beijing: National Defend Industry Press) pp1-3 (in Chinese) [李允植 著 (崔万照 译) 2012 太赫兹科学与技术原理 (北京: 国防工业出版社) 第1—3页]

[3] Chen Z Z, Jiang Y R, Li M, Jiang L L, Ma H 2015 *Liq. Cryst.* **42** 947

[4] Lee M, Wanke M C 2007 *Science* **316** 64

[5] Zhao W, Ju D, Jiang Y 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 124301

[6] Nakanishi H, Fujiwara S, Takayama K, Kawayama I, Murakami H, Tonouchi M 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 112301

[7] O'hara J F, Withayachumnankul W, Al-Naib I 2012 *J. Infrared Millim. Te.* **33** 245

[8] Shi S C, Li J, Zhang W, Miao W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 228501 (in Chinese) [史生才, 李婧, 张文, 缪巍 2015 物理学报 **64** 228501]

[9] Chodorow U, Parka J, Garbat K, Pałka N, Czupryński K 2012 *Phase Transitions* **85** 337

[10] Chen Z Z, Zhao H Z, Li M, Bu J, Ma H 2015 *Electro. Compon. Mater.* **34** 1 (in Chinese) [陈泽章, 赵红枝, 李明, 补婧, 马恒 2015 电子元件与材料 **34** 1]

[11] Feng W, Zhang R, Cao J C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 229501 (in Chinese) [冯伟, 张戎, 曹俊诚 2015 物理学报 **64** 229501]

[12] Chen C Y, Hsieh C F, Lin Y F, Pan R P, Pan C L 2004 *Opt. Express* **12** 2625

[13] Chen H T, Padilla W J, Cich M J, Azad A K, Averitt R D, Taylor A J 2009 *Nat. Photonics* **3** 148

[14] Zhu G, Li J N, Lin X W, Wang H F, Hu W, Zheng Z G, Cui H Q, Shen D, Lu Y Q 2012 *J. Soc. Inf. Display* **20** 341

[15] Savo S, Shrekenhamer D P, Adilla W J 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 275

[16] Shrekenhamer D, Chen W C P, Adilla W J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 177403

[17] Yang F Z 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 124214 (in Chinese) [杨傅子 2015 物理学报 **64** 124214]

[18] Vieweg N, Shakfa M K, Scherger B, Mikulics M, Koch M 2010 *J. Infrared Millim. Te.* **31** 1312

[19] Vieweg N, Shakfa M, Koch M 2011 *J. Infrared Millim. Te.* **32** 1367

[20] Chen Z, Jiang Y, Jiang L, Ma H 2016 *Spectrochim. Acta A* **153** 741

[21] Park H, Parrott E P, Fan F, Lim M, Han H, Chigrinov V G, Pickwell M E 2012 *Opt. Express* **20** 11899

[22] Reuter M, Garbat K, Vieweg N, Fischer B M, Dąbrowski R, Koch M, Dziaduszek J, Urban S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4457

[23] Li J, Gauza S, Wu S T 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 19

[24] Li J, Wu S T 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 896

[25] Li J, Wu S T 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 6253

[26] Hui Y W, Ajay C, Shyi L L 2005 *J. Comput. Chem.* **26** 1543

[27] Chang C K, Deshmukh V, Chaudhari A, Lee S L 2013 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10** 684

- [28] Frisch M, Trucks G, Schlegel H B, Scuseria G, Robb M, Cheeseman J, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G 2009 *Inc. Wallingford, CT* **200** 2
- [29] Zhao Y, Truhlar D G 2011 *Chem. Phys. Lett.* **502** 1
- [30] Zhao Y, Truhlar D G 2008 *J. Chem. Theor. Comput.* **4** 1849
- [31] Simpson S, Richardson R, Hanna S 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 134904
- [32] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [33] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics.* **14** 33

Theoretical study on the polarizability properties of liquid crystal in the THz range*

Chen Ze-Zhang^{1)2)†}

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 5 April 2016; revised manuscript received 15 May 2016)

Abstract

Terahertz (THz) technology developed rapidly in recent years. Liquid crystals (LCs) are one of the most promising base materials to construct switchable devices in THz range because of their high optical anisotropies. However, the practical applications of the devices are hampered by the relationships between birefringence, thickness and LCs switching time. Due to the long wavelength, THz device requires a larger birefringence LC than the device operated at optical frequencies. Yet, in order to design an efficient switchable LC-THz device, it is crucial to find or synthesize LC material which will still display a useful birefringence at THz frequencies. The birefringence properties of LC are determined by the molecular polarizability of the relevant material. Knowledge of the LC molecular polarizability and its dependence on the molecular structure is important for designing LC molecules with desired THz properties. The prediction of the photoelectric characteristics could save a considerable quantity of the man-power and materials needed for the design or synthesis of new LC compounds. A priori screening of materials and the prediction of the optoelectronic properties would make a vast opportunity for expanding the LC material application scope. Hence, the main purpose of the present work is to provide a theoretical method of calculating and analyzing the THz polarizability properties of LC single compounds for LC-THz device applications. In this work, the frequency dependent molecule polarizability values of liquid crystal PCH5, 5CB and 5OCB in THz range are calculated by the density functional theory method. The geometries of the studied LCs are optimized at B3 LYP levels with the standard 6-311G(d) basis set. From the optimized geometries the molecule THz polarizabilities of LCs are calculated by the M06-2x functional with 6-311++G(2d, p) basis set, and they are found to be in good agreement with experimental data. By plotting the polarizability density analysis (PDA), the spatial contributions of electrons to the longitudinal polarizability are presented. The influences of alkyl chain and core structure on the microscopic polarizability of the LC molecule are investigated and explained by using the finite field approach and PDA. The results show that the unsaturated group, such as benzene ring or cyanobenzyl, makes great contribution to the polarizability of LC. In the design process, the new type of LC molecule must be extended the length of π electron conjugated system, to reduce the energy gap between HOMO and LUMO, and hence improving LC molecule polarizability. We hope that the present work could give a useful guide in screening or designing LC molecules for THz applications, and offer an effective way to understand fundamental optoelectronic characteristic of LC materials in the THz frequency range.

Keywords: terahertz, liquid crystals, polarizability, density functional theory

PACS: 31.15.ap, 87.50.U-, 42.70.Df

DOI: 10.7498/aps.65.143101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51502081).

† Corresponding author. E-mail: zezhangchen@126.com