

# 盘状液晶材料(2) 准一维物理性能的研究

王 涛\* 周恩乐

(中国科学院长春应用化学所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

**提要** 综述了盘状液晶材料在准一维光导性能、电导性能以及相关理论方面的研究进展。

**关键词** 盘状液晶, 光导, 电导

## 引言

虽然盘状液晶材料在整个液晶材料家族中还只是一个新面孔,但由于它所具有的潜在应用价值,使其在不到 20 年的发展过程中引起了人们经久不衰的研究兴趣。盘状液晶可以形成它所独有的柱状相结构。在柱状相中,体系的分子排列具有一维有序性,同时由于盘状液晶基元本身的  $\pi$  电子共轭性,沿分子柱轴的方向就形成了准一维的共轭性电子云分布。这样的特殊结构特点使盘状液晶材料在光、电传输方面应用前景远大。因此,对盘状液晶材料的合成、结构和性能等方面的研究引起人们极大的兴趣。本文将分节介绍目前对于盘状液晶材料光、电等物理性能的研究概况和进展。

## 1 盘状液晶的准一维电导性研究

近年来,一维分子电导体由于它的纯物理学上的意义以及它在分子器件中分子导线的应用前景,引起人们极大的研究兴趣,有关它的研究还刚刚起步。目前已发展起来的有机导体、半导体材料主要有电荷转移复合体系<sup>[1]</sup>、金属有机复合物<sup>[2]</sup>、掺杂型高分子<sup>[3]</sup>等,它们都显示出各向异性的或准一维的电导性。

最近,人们发现将盘状液晶掺杂以适当的氧化剂可以获得新型的一维电导体<sup>[4~7]</sup>。由于这类材料将半导体或导体的电性能与液晶的光、磁、力学方面的各向异性特点结合起来,使它在分子电导体研究方面倍受青睐。

到目前为止,电导性研究已覆盖多种盘状液晶体系,主要包括有机金属性盘状介晶基元体系<sup>[8~12]</sup>、多芳核盘状介晶基元体系<sup>[4~7]</sup>、有机电荷转移复合体系<sup>[13]</sup>等。

在以上所有这些前期研究工作中,研究者的思路都集中在制备电导性电荷转移或自由基离子盐复合体系,他们获得了一定的成功,但对盘状液晶相都有不同程度的破坏和损失。

例如,1991 年 Schouten 等人<sup>[12]</sup>在研究 Zn 复合卟啉类盘状液晶超分子柱的电导性时发现,虽然在卟啉的自组装体系中(即使在液晶态),电荷转移可以很快进行,但当固态-液晶态相变发生时,其电导性会由固态的  $(\Delta\sigma/D)_{\infty} = 0.5 \times 10^{-7} \text{ Sm}^2 \text{ J}^{-1}$  突然下降到三分之一左右,同时邻位跃迁时间从室温的 0.6ps 变到液晶态的 2ps。这就表明,虽然电荷或空穴可以沿堆垛的  $\pi$  电子体系快速移动,材料整体的电导性却决定于其长程有序性。

1993 年, Boden 等人<sup>[13]</sup>采用少量路易斯酸( $\text{AlCl}_3$ )掺杂六取代烷氧基苯并菲盘状液晶体系,在保持柱状相特点的同时获得了准一维的高电导性。其研究表明在取向的柱状相中,电导性具有很高

\* 通讯联系人。

的各向异性,沿柱轴方向的电导性比垂直柱轴方向高  $10^3$  数量级。研究表明电导性是由与沿苯并菲分子柱线性分布的负离子相关的位置上的电荷载体的跃迁造成的。Boden 等人<sup>[14], [15]</sup>最近对盘状液晶的电导行为作了更详尽的研究,并从电导机理方面作了深入探讨。

## 2 盘状液晶的光物理性能-光导性的研究

对盘状液晶柱状相的光物理学研究最早出现于 1987 年<sup>[16,17]</sup>。到目前为止,人们已在多种类型的盘状介晶基元体系发现了能量传输现象,包括苯并菲类<sup>[16]</sup>、酞青类<sup>[17~22]</sup>、三芳基吡喃噻类<sup>[22]</sup>和卟啉类<sup>[23]</sup>柱状液晶相。这类材料的这种准一维激发能传递性能使它在未来的分子电路中的信号传输方面有潜在的应用前景<sup>[24,25]</sup>,对其理论及性能的研究引起了人们的极大研究兴趣。

### 2.1 对盘状液晶光导性能的研究

有机光导体,例如 PVK(*N*-vinylcarbazole),可以应用于静电复印和激光印刷等领域中,然而,作为常规的高分子材料有一个显著的缺点,那就是它们的低活动度,通常只在  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  数量级<sup>[26]</sup>,虽然目前少数材料可达到  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[27,28]</sup>。造成这种问题的主要原因是高分子链上悬挂的光导性基团间的以俘获为主的跃迁造成电荷载体具有一定的定域性。克服这一缺点的一条解决方法是采用共轭型或准共轭型高分子<sup>[29~31]</sup>。另一条解决途径就是采用液晶体系<sup>[32~34]</sup>,利用在介晶基元间发生的传输作用。

盘状液晶体系的特有柱状相结构与许多芳香性柱状单晶结构很相近,可以显示很高的电荷载体活动度<sup>[35]</sup>,采用它作为沿柱轴方向的一维传导材料尤为合适。

Adam 等人<sup>[36]</sup>于 1993 年采用 Time of Flight 技术对激光激发的六戊氧基苯并菲(HPT)盘状液晶体系的瞬态光电流进行了研究,检测到的电荷载体活动度(Carrier Mobility)高达  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,这一活动度显著地超过了大多数有机光导体。在对 HPT 于不同温度和相区间的传输机理的研究中发现 HPT 的光电传输中即存在典型半导体材料的理想内部传输,也存在典型无定形高分子的深度俘获(Deep trapping)和多重俘获(Multiple trapping)传输机理。值得指出的是,在液晶相区间内由于在分子柱内部的盘状分子具有一定的位置涨落性加强了准内部传输,而液晶的动力学性质抑制了“静态”俘获现象的发生,这也解释了传输现象的温度依赖性。

实际应用中,有机光导材料的应用价值在很大程度上取决于它的光导传输速度和制造价格。有机单晶体具有与无定形无机半导体可比的电荷载体活动性,但制造加工过程困难且昂贵。盘状液晶体系虽然克服了在制造加工上的困难和价格上的缺点,但一般电荷载体活动度比有机单晶体要损失两个数量级左右,这主要是由短程的柱内有序性和液晶态内分子的大量位置涨落因素造成的。

通过分子设计途径获得高有序的盘状液晶相,可以在不损失盘状液晶的优点的同时获得高的电荷载体活动度。

1994 年,六取代烷硫基苯并菲(2,3,6,7,10,11-hexahexylthiotriphenylene)的高有序螺旋柱相首见报道<sup>[37]</sup>,它对光引发的电荷载体的活动度高达  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,这一数值大大高于其它的有机光导材料并接近于有机单晶体,同时保持了液晶态的优势。

高光导性盘状液晶材料的研究不仅会促进这类材料在常规光电领域中的应用,同时也预示着一些新的应用前景,例如,发光二极管的活性层<sup>[38]</sup>或全有机材料的晶体管<sup>[39]</sup>。

### 2.2 盘状液晶光物理性质的相关理论研究——激发态与能量传递

随着盘状液晶作为一维光电材料性能研究的深入,相应地提出了对其光导性理论研究的需要,

这不仅是为了解释已观察到的光导现象,也是为了以理论指导实践以带动光导材料的更深层次的研究与应用。

为了阐明光与盘状分子组装体系间的作用原理,需要对它的电子激发态进行研究,并采用合适的理论模型对实验光谱数据进行分析和解释。早期这方面的工作开始于 80 年代末期<sup>[40~41]</sup>,对光谱实验主要采用分子激子模型进行分析和比较,但这种分析工作的结论都很模糊笼统,所给理论模型也比较粗糙,更全面细致的电子激发态的计算和理论分析工作尚待深入。

对于孤立的发色团的电子态,人们一般采用量子化学方法进行处理,然而这些方法只适用于小体系,对于盘状液晶这样的分子组装体系不适用。

Ecoffet 等人<sup>[42]</sup>在 1993 年提出了采用与量子化学方法结合的激发理论处理盘状液晶柱相电子激发态的途径。其处理方法中激发能量和传输向量间的相互作用要采用所研究的分子聚集体内的精确几何关系计算,即需要带分子构象信息的精确结构模型。Ecoffet 提出的这种描述电子激发态的模型方法对分子尺寸与分子间距离相近的有限尺寸的分子组装体系普遍适用。

1994 年,Ecoffet 等人<sup>[43]</sup>将这种理论方法应用于三芳基吡喃盐类盘状液晶体系中,对实验光谱的特征与电子激发态间的关系进行了成功的解释,实验结果也证实了一些理论预测,验证了其理论方法。

这之后不久,这套理论研究方法又被运用在苯并非系列盘状液晶体系的激发态研究,获得了很好的结果<sup>[44]</sup>。同时,基于跃迁机理的 Monte Carlo 模拟方法也被用于分析表现能量传递发生的荧光光谱衰减现象,所得的在扩展偶极假设条件下的理论偶合数据与量子力学计算结果、实验值十分接近。

致谢:本工作受国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”和国家自然科学基金的支持,在此表示感谢。

### 3 参考文献

- 1 Howard J A. in *Semi conductors and Semimetals*, Vol. 27, *Highly Conducting Quasi-One Dimensional Organic Crystals*. edited by Conwell E, London: Academic, 1988
- 2 Marks T J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29, 857
- 3 *Handbook of Conduction Polymers*. edited by Skotheim T A, New York: Marcel Dekker, 1986
- 4 Boden N, Bushby R J, Clements J, Jesudason M V, Knowles P F, Williams G. *Chem Phys Lett*, 1988, 152, 94
- 5 Boden N, Bushby R J, Clements J, Jesudason M V, Knowles P F, Williams G. *Chem Phys Lett*, 1989, 154, 613
- 6 Chiang L Y, Stocks J P, Safing C R, Bloch A N. *Mol Cryst Liq Cryst* 1985, 125, 279
- 7 Vallghan G B M, Heiney P A, McCauley Jr J P, Smith III A B. *Phys Rev*, 1992, B46, 2787
- 8 Simon J, Sirlin C. *Pure Appl Chem*, 1989, 61, 1625
- 9 Piechocki C, Simon J, Skoulios A, Guillon D, Weber D. *J Am Chem Soc*, 1982, 104, 5245
- 10 Gregg B A, Fox M A, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1989, 111, 3024
- 11 Gaspard S, Maillard P, Billard J. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 123, 369
- 12 Schouten P G, Warman J M, De Haas M P, Fox M A, Pan H L. *Nature*, 1991, 353, 736
- 13 Boden N, Bushby R J, Clements J. *J Phys Chem*, 1993, 98, 5920
- 14 Boden N, Bushby R J, Clements J, Movaghior B, Fonobsn K J, Kreouzis T. *Phys Rev B: Condens Matter*, 1995, 52(18), 13274
- 15 Boden N, Bushby R J, Clements J, Luo R. *J Mater Chem*, 1995, 5(10), 1741
- 16 Markovitsi D, Rigaut F, Mouslem M, Malthete J. *Chem Phys Lett*, 1987, 135, 236
- 17 Blanzat B, Barthou C, Tercier N, Andre J J, Simon J. *J Am Chem Soc*, 1987, 109, 6193
- 18 Markovitsi D, Tran Thi H, Briois V, Simon J, Ohta K. *J Am Chem Soc*, 1988, 110, 200

- 19 Markovitsi D, Lecuyer I · Chem · Phys Lett, 1988, 149; 330
- 20 Blasse G, Dirksen G J, Meijerink A, Van Der Pol J F, Neeleman E, Drenth W · Chem Phys Lett, 1989, 154; 420
- 21 Markovitsi D, Lecuyer I, Simon J · Chem Phys Lett, 1990, 107; 467
- 22 Markovitsi D, Lecuyer I, Clergeot B, Jallabert C, Strzelecka H, Veber M · Liq Cryst, 1989, 6; 83
- 23 Gregg B A, Fox M A, Bard A J · J Phys Chem, 1989, 93; 4227
- 24 Markovitsi D, Lecuyer I, Simon J · J Phys Chem, 1991, 95; 3620
- 25 Markovitsi D, Lecuyer I, Liamos P, Malthéle J · J Chem Soc, Farady Trans, 1991, 87; 1785
- 26 Haarer D · Angew · Makromol Chem, 1990, 183; 197
- 27 Borsenberger P M, et al · J Chem Phys, 1991, 94; 8276
- 28 Stolka M, Yanus J F, Pai D M · J Phys Chem, 1984, 88; 4707
- 29 Gailberger M, Bassler H · Phys Rev, 1991, B44; 8643
- 30 Kepler R G, et al · Phys Rev, 1987, B95; 2818
- 31 Abkowitiz M A, Rice M J, Stolka M · Philos Mag, 1990, B61; 25
- 32 Chapoy L L, et al · Macromolecules, 1983, 16; 181
- 33 Sugimura A, et al · Phys Rev Lett, 1989, 63; 555
- 34 Naito H, Okuda M, Sugimura A · Phys Rev, 1991, A44; R3434
- 35 Haarer D, Mohwald H · Phys Rev Lett, 1975, 34; 1447
- 36 Adam D, Closs F, Frey T, Funhoff D, Haarer D, Ringsdorf H, Schuhmacher P, Siemensmeyer K · Phys Rev Lett, 1993, 70( 4) : 457
- 37 Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, Haussling L, Siemensmeyer K, Etzbach K H, Ringsdorf H, Haarer D · Nature, 1994, 371; 141
- 38 Burroughes J H, et al · Nature, 1990, 347; 539
- 39 Garnier F, Horowitz G, Peng X, Fichou D · Adv Mater, 1990, 2; 592
- 40 Markovitsi D, Lecuyer I, Simon J · J Phys Chem, 1991, 95; 3620
- 41 Gregg B A, Fox M A, Bard A J · J Phys Chem, 1989, 93; 4227
- 42 Ecoffet C, Markovitsi D, Millie P, Lemaistre J P · Chemical Physics, 1993, 177; 629
- 43 Ecoffet C, Markovitsi D, Jallabert C, Strzelecka H, Veber M · Thin Solid Films, 1994, 242; 83
- 44 Markovitsi D, Germain A, Millie P, Leayer P, Gallos L K, Argyrakakis P, Bengs H, Ringsdorf H · J Phys Chem, 1995, 99; 1005

## Discotic Liquid Crystals( $\parallel$ ) One Dimensional Physical Properties

Wang Tao, Zhou Enle

( *Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun* 130022)

**Summary** Optical conductivity and electron conductivity properties of discotic liquid crystals are reviewed both from application and therotical point of view ·

**Key words** Discotic liquid crystal, Optical conductivity, Electon conductivity