

менение величины и знака эффекта, вызванное изменением поверхностных свойств пленки. Относительно температурных добавок можно только сказать, что они могут быть любого знака, так как входят и в числитель и в знаменатель формул (14) и (22).

Предложенный нами подход имеет более широкий спектр применений, поскольку в сочетании с численными методами расчета позволяет отказаться от ряда ограничений, присущих традиционному квазиклассическому подходу — малости рассеивающего потенциала, концентраций, квадратичности спектра. Кроме того, как видно из (18), в формуле (10) присутствуют и квантовые поправки, обусловленные осциллирующими членами, т. е. в предложенной схеме может быть рассмотрен и квантовый размерный эффект Холла, в том числе и с выходом за рамки ПКП в духе [9].

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Рыжанова Н. В., Устинов В. В., Ведяев А. В., Котельникова О. А. // ФММ. 1992. № 3. С. 38. [2] Lucas M. S. P. // J. Appl. Phys. 1965. 36, № 5. P. 1632. [3] Fuchs K. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1938. 31. N 1. P. 100. [4] Окулов В. И., Устинов В. В. // Физ. низ. температур. 1975. 5, № 3. С. 213. [5] Фальковский Л. А. // ЖЭТФ. 1973. 14. С. 1855. [6] Kogan E. H., Ustinov V. V. // Solid. State. Comm. 1982. 43, N 10. P. 743. [7] Волошинский А. И., Коваленко А. Д. // ФММ. 1970. 31. С. 13. [8] Маделунг Э. Математический аппарат физики. М., 1968. [9] Altshuler B. L., Aronov A. G., Khmel'nitskii D. E., Larkin A. J. Coherent effects in disordered conductors. М., 1982.

Поступила в редакцию  
30.03.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 2

УДК 539.19.3

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРАХ ПРОПИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛА

П. В. Шibaев, М. Б. Гусева, Б. М. Костишко

(кафедра физической электроники)

Сравнительное изучение межмолекулярных взаимодействий в димере пропилоксицианобифенила проводилось методами модифицированной теории возмущений Рэлея—Шрёдингера (МРШ) и атом-атомных потенциалов (ААП). Обнаружено, что антипараллельная ориентация молекул энергетически более выгодна. Максимальное значение энергетической щели между параллельной и антипараллельной ориентациями составляет 5,7 и 2,9 ккал/моль для расчетов в рамках теории МРШ и ААП соответственно.

## Введение

В последнее время расчеты энергии взаимодействия между молекулами жидких кристаллов стали предметом многих теоретических исследований [1—3]. Особый интерес представляют методы, позволяющие изучать анизотропию межмолекулярного взаимодействия в реальных системах. В зависимости от физических идей, лежащих в основе расчета межмолекулярного потенциала, большинство этих методов можно отнести к одной из двух следующих категорий:

— методы, основанные на применении полуэмпирических атом-атомных потенциалов (ААП). Этот подход позволяет вычислять в основном дисперсионную составляющую межмолекулярного взаимодей-

ствия [4]. Учет электростатической составляющей представляется затруднительным. Тем не менее расчеты в рамках данного подхода хорошо воспроизводят величины теплоты сублимации насыщенных углеводородов и целого ряда других веществ [5]. По-видимому, это объясняется либо незначительностью величины электростатической энергии в данных конкретных случаях, либо ее компенсацией в объеме кристалла;

— квантово-механические методы, основанные на применении теории возмущений Рэлея—Шрёдингера. В данном подходе межмолекулярная энергия рассматривается как малое возмущение относительно энергии всей молекулы. Полная энергия взаимодействия состоит из четырех вкладов: электростатической, поляризационной, дисперсионной энергии и энергии отталкивания [4, 6]. Квантово-механические методы, основанные на модифицированной теории Рэлея—Шрёдингера (МРШ), представляются более привлекательными в случае расчета энергии взаимодействия между полярными молекулами. Недавно данная методика была использована Саньялом в серии работ по изучению межмолекулярного взаимодействия в димерах мезогенных молекул [2, 3].

Целью настоящей работы является сравнительное изучение возможностей обеих методик при расчетах взаимодействий между нематогенными молекулами пропеноксидианофенила, образующего термотропный жидкий кристалл.

### Методика расчетов

При использовании метода ААП полная энергия представляется в виде суммы:

$$U = \sum_{ij} (A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6),$$

где суммирование ведется по всем атомам первой (индекс «i») и второй (индекс «j») молекул. Набор атом-атомных параметров соответствует широко распространенному набору Вильямса [5]. Этот набор с успехом применялся для расчета теплот сублимации птеридина, s-тетразина и др.

При расчетах по методу МРШ использовалась его модификация, детально описанная в [4, 6]. Полная энергия взаимодействия между парой молекул выражается в виде суммы:

$$U = E_{\text{disp}} + E_{\text{el}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{rep}},$$

где  $E_{\text{disp}}$ ,  $E_{\text{el}}$ ,  $E_{\text{pol}}$  и  $E_{\text{rep}}$  — величины дисперсионной, электростатической, поляризационной энергий и энергии отталкивания соответственно. Электростатическая энергия вычислялась как сумма мультипольных вкладов. Атомные заряды и дипольные моменты вычислялись по методу CNDO/2. Полный дипольный момент молекулы оказался равен 3,8 Д, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 3,4 Д [7]. Геометрия молекулы определялась по данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в [8, 9]. Положение молекулы относительно лабораторной системы координат показано на рис. 1: молекула вытянута вдоль оси OZ системы координат. Первое и второе фенильные кольца образуют с плоскостью ZX углы  $+16^\circ$  и  $-16^\circ$  соответственно. Алкильная цепь несколько искривлена и лежит в основном в плоскости ZX. Такую форму молекулы можно аппроксимировать трехосным эллипсоидом, вытянутым вдоль оси OZ (см. рис. 1). Длинная ось эллип-

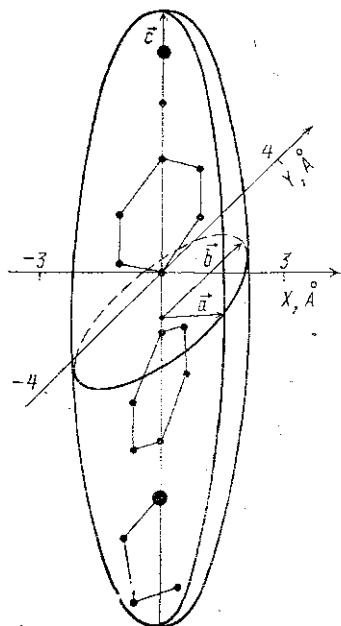


Рис. 1. Схематичное представление остова молекулы пропилоксицианобифенила в лабораторной системе координат

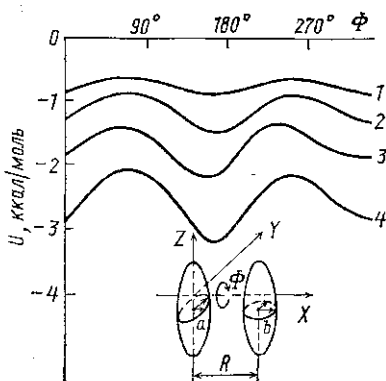


Рис. 2. Угловые зависимости полной энергии взаимодействия, рассчитанной методом ААП для межмолекулярных расстояний  $R=7,5$  (1); 7 (2); 6,5 (3) и 6 Å (4)

соида с параллельна оси  $OZ$ , короткие оси  $a$  и  $b$  параллельны осям  $OY$  и  $OZ$  соответственно. Говоря в дальнейшем об осях молекулы, будем иметь в виду именно эти оси:  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

## Результаты и их обсуждение

Вычисления энергий межмолекулярного взаимодействия проводились для различных конфигураций димера. Одна из молекул фиксировалась в начале системы координат (см. рис. 1). Координаты второй молекулы были получены из координат первой с помощью ее поворотов на углы Эйлера и трансляций вдоль осей координат. Поиск абсолютного минимума полной энергии осуществлялся по специальной программе. Было обнаружено, что абсолютный минимум полной энергии ( $-23,2$  ккал/моль при расчетах по методу МРШ и  $-18,1$  ккал/моль при расчетах по методу ААП) соответствует почти антипараллельной ориентации молекул с углом между осями с порядка  $10^\circ$ . Для упрощения дальнейшего анализа отдельно рассмотрим два различных типа структуры димера, соответствующие различным сечениям шестимерной эквипотенциальной поверхности.

В первом типе структуры координаты подвижной молекулы образовывались из координат фиксированной молекулы путем ее вращений и трансляций. Эта структура характеризуется непараллельностью одноименных осей в двух молекулах. Минимальный шаг вращений составлял  $9^\circ$ , трансляций —  $0,2$  Å.

Второй тип структуры — это параллельная и антипараллельная ориентации молекул в димере: длинные оси  $c$  молекул составляют друг

с другим углом  $0^\circ$  и  $180^\circ$  соответственно. Координаты второй (подвижной) молекулы в таком типе конфигурации димера образовывались из координат первой при ее параллельном переносе вдоль осей координат.

Непараллельная ориентация осей молекул. Для анализа зависимостей полной энергии взаимодействия от углов взаимной ориентации осей двух молекул рассматривался димер, в котором вторая молекула сдвигалась вдоль осей  $OX$  и  $OZ$  и вращалась вокруг оси  $c$ . Зависимость полной энергии, рассчитанной методом ААП, от угла поворота становится слабой при межмолекулярных расстояниях, превышающих  $8,5 \text{ \AA}$ . Поскольку поперечный размер молекулы вдоль оси  $a$  составляет  $2,5 Z$ , то применимость модели двухосного эллипсоида вращений [10] ограничена расстояниями, превышающими в  $3,5$  раза длину оси  $a$ .

Для расчета энергии взаимодействия между молекулами, находящимися в «стэкинг»-конфигурации, вторая молекула димера сдвигалась вдоль оси  $OX$  и вращалась вокруг оси  $OY$ . Зависимости полной энергии от угла поворота приведены на рис. 2. Легко видеть, что при всех межмолекулярных расстояниях антипараллельная ориентация длинных осей молекул является энергетически более выгодной.

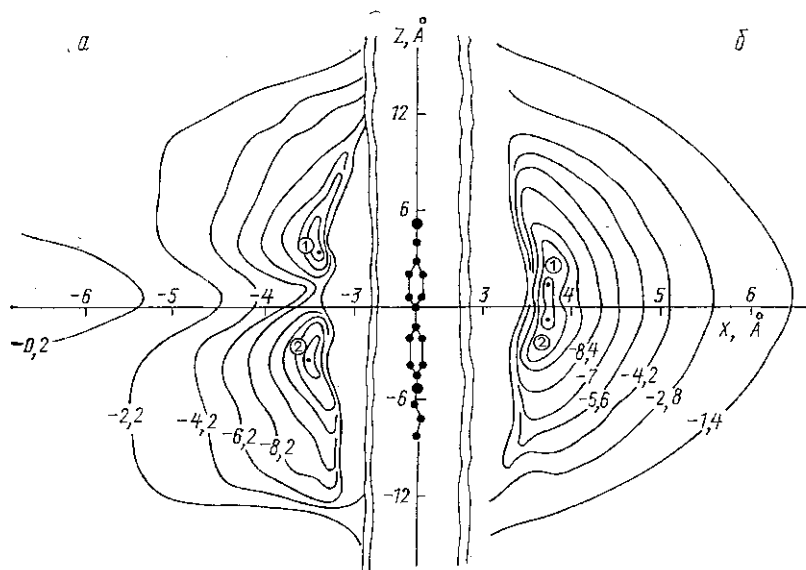


Рис. 3. Эквипотенциальные поверхности полной энергии (ккал/моль), рассчитанной методом МРШ (а) и ААП (б) для параллельной ориентации молекул (вектор трансляции второй молекулы лежит в плоскости  $XZ$ )

Параллельная и антипараллельная ориентации длинных осей молекул. Рассмотрим сначала случай, когда плоскости бензольных колец двух молекул параллельны, т. е. вторая молекула сдвинута относительно первой вдоль осей  $OX$  и  $OZ$ . Из-за симметрии молекулы эквипотенциальные поверхности для полной энергии взаимодействия имеют ось симметрии, совпадающую с осью  $OZ$ . На рис. 3, а изображены эквипотенциальные поверхности полной энергии взаимодействия, рассчитанной с использованием метода МРШ. Поверхность имеет два глубоких минимума с энергиями  $-14,7$  и

—16,4 ккал/моль. Координаты обоих минимумов соответствуют расположению цианогруппы одной из молекул против фенильного ядра другой молекулы. Межмолекулярное расстояние, соответствующее таким контактам, составляет 3,4—3,6 Å. В точках минимумов вклад электростатической энергии в полную энергию составляет не более 20%, вклад поляризационной энергии — менее 10%. Основной вклад дается дисперсионной энергией — более 70%. На рис. 3, б представлены эквипотенциальные поверхности полной энергии, рассчитанной с помощью метода атом-атомных потенциалов. Два минимума практически одинаковой глубины — —11,9 и —12,4 ккал/моль — соответствуют небольшому сдвигу молекул одна относительно другой вдоль оси OZ на +1 Å и —1 Å соответственно. Межмолекулярное расстояние в точках минимумов оказывается немного большим, чем при расчетах методом МРШ, и составляет 3,7—3,9 Å. Необходимо отметить, что различия в глубинах минимумов, рассчитанных с использованием обоих методик, не превосходят 4 ккал/моль, что составляет не более 25% от величины полной энергии, полученной методом МРШ.

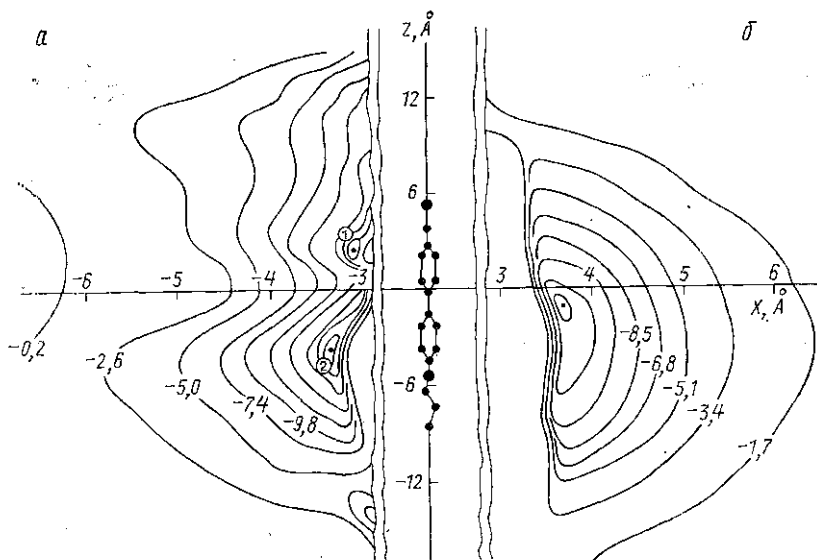


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для антипараллельной ориентации молекул

Перейдем к рассмотрению антипараллельной ориентации молекул. Координаты второй молекулы образовывались из координат первой путем поворота первой молекулы вокруг оси OX на 180° и последующей трансляции в плоскости XZ. Эквипотенциальные поверхности полной энергии молекулы (рис. 4, а), рассчитанной методами МРШ, имеют два минимума (—22,2 и —16,1 ккал/моль). Координаты первого минимума соответствуют расположению фенильного ядра одной молекулы против карбоксильной группы второй, координаты второго минимума соответствуют контакту цианогруппы первой молекулы и фенильного ядра второй. Оба минимума достигаются при межмолекулярном расстоянии 3,2—3,5 Å. Эквипотенциальная поверхность, показанная на рис. 4, б, имеет только один минимум: —15,3 ккал/моль, который достигается при межмолекулярном расстоянии 3,6—3,9 Å и соответствует расположению карбоксильной группы первой молекулы против цианогруппы второй.