

УДК 544.18

DOI 10.31554/978-5-7925-0544-5-2018-26-31

А.В. Номоев^{1,2}, **Р.А. Ооржак**²

¹ *Лаборатория физики наносистем и наноматериалов, ИФМ СО РАН*

² *Кафедра общей и теоретической физики (ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет»)*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 5СВ

Электрооптические свойства НЖК сильно зависят от величины дипольного момента составляющих их молекул. Система НЖК за счет большего дипольного момента быстрее реагирует на внешнее воздействие электрического поля. Суммарный дипольный момент НЖК можно увеличить, модифицируя их композитными наночастицами, обладающими собственным дипольным моментом. Ранее экспериментально было показано в наших работах [1], что добавление нанокompозитов Ag/Si приводит к увеличению суммарного дипольного момента всего жидкого кристалла. В данном исследовании мы провели путем полуэмпирического метода AM1 квантово-химический расчет дипольного момента НЖК 5СВ в пакете программы HyperChem.

Полуэмпирические методы, рассчитаны для решения уравнения Шредингера для молекул. Эти методы основаны на методе самосогласованного поля (метод Хартри-Фока). Отличием от неэмпирического метода (ab initio) является то, что в полуэмпирическом методе вводятся приближения, упрощения и используются некоторые экспериментальные параметры. Также для исследования больших и сложных молекул (число атомов N=10-20) неэмпирическим методом занимает большую трудоемкость расчетов и много времени, а полуэмпирическим методом скорость расчета увеличивается на несколько порядков. Поэтому для таких сложных молекул, как НЖК 5СВ, используют полуэмпирические методы (CNDO, INDO, MINDO3, AM 1 и др.). Метод AM 1 является более популярным полуэмпирическим методом, который в отличие от других методов позволяет получать более качественные результаты. Необходимо отметить и

недостатки полуэмпирического метода: точность расчета ниже чем методом *ab initio*. Обычно полуэмпирические методы используются для расчета органических соединений. Рассмотрение металлоорганических, в том числе комплексных веществ требуют специальных схем параметризации. В учебном пособии [2] подробно рассмотрены ограничения этих методов.

Все методы этой группы определяются тем, что расчет ведется только для валентных электронов с пренебрежением интегралов определенных взаимодействий, при этом используются стандартные неоптимизированные базисные функции электронных орбиталей и применяются некоторые параметры, полученные экспериментально. Применение экспериментальных параметров позволяет устранить необходимость расчетов ряда величин и исправлять ошибочные результаты приближений. Практически все полуэмпирические методы в своем алгоритме опираются на метод Хартри–Фока, известного как метод самосогласованного поля (ССП). В этом методе многочастичная задача сводится к одночастичной, что каждый электрон движется в поле атомных ядер, положение которых фиксировано в пространстве, и в эффективном (усредненном) поле других электронов.

Вторая часть исследования будет состоять в том, что мы рассчитаем дипольный момент НЖК 5СВ, модифицированного наночастицами SiO₂, AgSi [3].

Проведено построение молекулы НЖК в среде HyperChem (Рис.1,2).

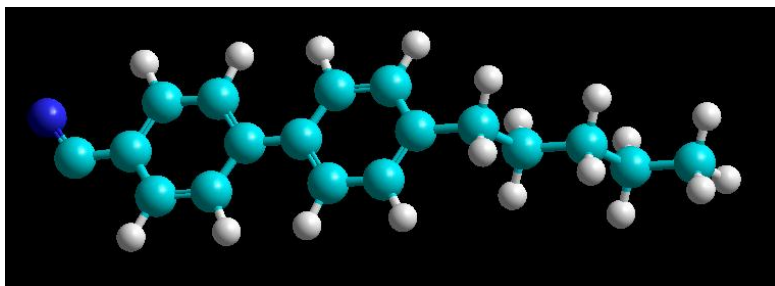


Рис.1. Общий вид молекулы НЖК 5СВ.

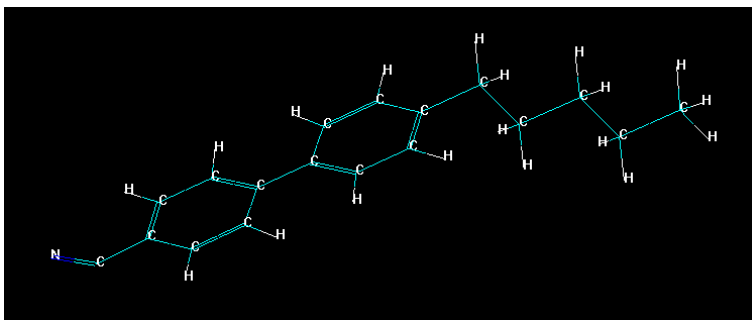


Рис.2. Общий вид молекулы НЖК 5СВ с подписями атомов. Молекула НЖК 5СВ состоит из C_5H_{11} (пентил — одновалентный радикал пентана); два бензольных кольца C_6H_6 ; CN (связь углерод азот, с двойной связью). В длину молекула составляет 2 нм, а в высоту 0.4 нм.

Далее, находим распределение зарядов на атомах в молекуле (Рис. 3), получаем атомные заряды, делая полуэмпирическое вычисление квантовых заряды, делая полуэмпирическое вычисление волновой функции построена из молекулярных орбиталей и описывает распределение электронов в молекуле. Расчет основывался на (ограниченном) Restricted Hartree-Fock (RHF) вычислении с пределом сходимости в 0.0001. Это означает, что вычисление заканчивается, когда разность в энергии после двух последовательных повторений - меньше чем 0.0001 kcal/mol.

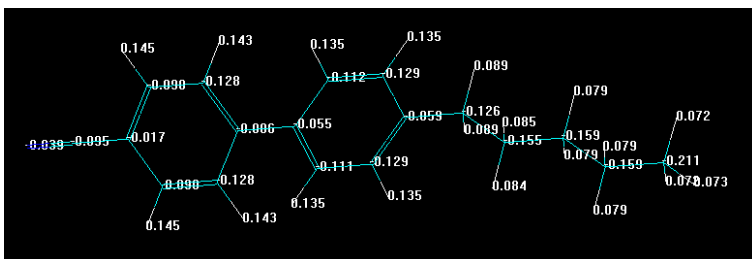


Рис. 3. Распределение зарядов на атомах в молекуле НЖК 5СВ.

После вычисления волновой функции, мы показали контурное отображение электростатического потенциала (Рис.4.). Положительный знак электростатического потенциала отображается зеленым цветом. В области неподделенных

электронных пар на атоме азота электростатический потенциал отрицательный, что отображается сиреневым цветом. Также показано контурное отображение полной зарядовой плотности (электрона) (Рис.5). Известно, что полуэмпирические методы, доступные в HyperChem не включают внутренние электроны, и показанная плотность заряда - только плотность валентного заряда (валентных электронов).

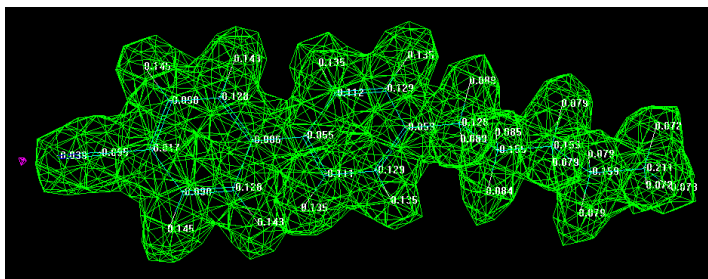


Рис.4. Распределение электростатического потенциала.

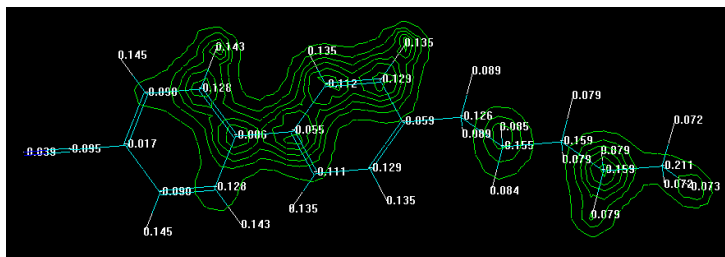


Рис. 5. Распределение полной плотности заряда.

И на последнем этапе провели расчет дипольного момента молекулы НЖК 5СВ $\mu = 4.1$ D (Табл.1.), что не сильно отличается от дипольного момента ЖК группы алкилцианбифенилов n-СВ, в которых $\mu = 4.3$ D [2] и отличается от 5СВ циангруппой $-C \equiv N$. (Рис.6.). Дипольный момент $\vec{\mu}$ определен только для электронейтральной системы как вектор, проведенный из центра тяжести отрицательного заряда в центр тяжести положительного заряда. Для молекулы дипольный момент в полуэмпирических методах рассчитывают по формуле:

$$\vec{\mu} = \sum_i Z_i \vec{R}_i - \int \rho(\vec{r}) dV,$$

где \vec{R}_I – радиус-вектор центра тяжести I-го атомного остова, ρ – электронная плотность, а интегрирование ведется по всему пространству.

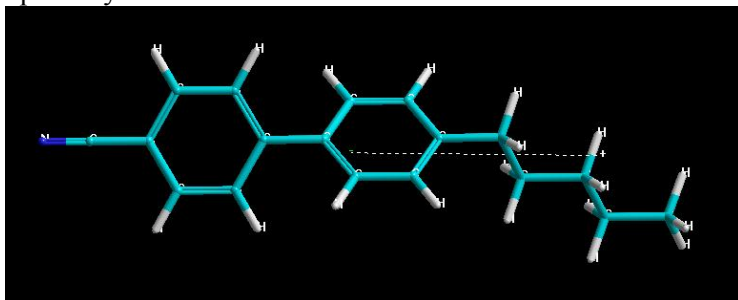


Рис.6. Направление вектора дипольного момента молекулы НЖК 5СВ.

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
Point-Chg.	3.191	1.671	0.147	3.605
sp Hybrid	0.446	0.255	0.018	0.514
pd Hybrid	0.0000	0.000	0.000	0.000
Sum	3.637	1.926	0.128	4.118

Табл.1. Дипольный момент НЖК 5СВ.

Чтобы построить вектор дипольного момента мы делаем оптимизацию геометрии молекулы и расчет электронной структуры полуэмпирическим методом AM 1. Оптимизация молекулярной геометрии (Geometry optimization) позволяет изучить структуру молекулы и ее энергию в свободном состоянии (в вакууме). Он состоит в повторном (многократном) вычислении волновой функции и энергии молекулы и вариации структурных параметров так, чтобы достичь структуры, соответствующей минимуму полной энергии молекулы.

Заключение

Освоена программа квантово-химического моделирования молекул HyperChem. В результате моделирования определены

электрические свойства НЖК 5СВ. Близкие значения расчетных и экспериментальных измерений НЖК свидетельствуют о верности расчетов по программе HyperChem. На следующем этапе исследований будут сделаны расчеты дипольного момента 5СВ, модифицированного композитными наночастицами.

Список литературы

1. S. V. Kalashnikov, N. A. Romanov, A. V. Nomoev. Study of the properties of liquid crystals modified by nanoparticles [Электронный ресурс] // Journal of Applied Physics . - 2016. - V. 119. P. 123-131.

2. В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Учебное пособие. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 32 с.

3. Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, В.Ф. Шабанов. Диэлектрические и оптические свойства жидкого кристалла 5-пропил-2(п-цианфенил)-пиридин // Физика твердого тела. – 2003. – том 45, вып. 4, Стр. 756-760.