

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Исследуемые нами соединения относятся к жидким кристаллам, являющимся сегодня наиболее распространенной технологической разновидностью, существенный прогресс которой выразился в разработке ЖК-дисплеев, термостойких ЖК-панелей и др. Наиболее важные компоненты для разработки жидкокристаллических материалов - это цианопроизводные различных химических классов [1].

Пространственное расположение фенильных колец в молекулах цианобифенилов определяется их электронным строением. Введение в пара-положение по отношению к цианогруппе электронодонорных групп вносит искажение в пространственное распределение электронной плотности, а, следовательно, и в структуру молекулярной системы и отражается на физических характеристиках молекул. Ниже приведены полные электронные энергии молекул, рассчитанные методами B3LYP и Меллера-Плессета MP2 с различными базисными наборами, включающими поляризационные и диффузные функции (табл.) [2].

Таблица – Полные электронные энергии (а. е.) молекул цианобифенилов на различных уровнях теории

Молекула	MP2/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31++G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31G(d, p)	B3LYP/ 6- 31++G(d,p)
БФ-5 4-н-пентил-4'- цианобифенил	-747.192231 (HF) -749.770813	-747.207709 (HF) -749.811620	-752.123556	-752.151422	-752.175289
ОБФ-5 4-пентокси-4'- цианобифенил	-822.039920 (HF) -824.791389	-822.057585 (HF) -824.836959	-827.333906	-827.361706	-827.388740

Электронная энергия молекул, вычисленная с учетом электронной корреляции методами MP2 и B3LYP, становится все более отрицательной в пределах одного метода с расширением базисного набора и в пределах одного базиса при переходе от метода MP2 к методу теории функционала плотности.

Функция распределения электронной плотности нормирована

так, что $\int \rho(r)dV = N$, где N – полное число электронов в молекуле. Поскольку электрон имеет единичный отрицательный заряд, плотность распределения заряда эквивалентна распределению электронной плотности. На рисунке представлены двумерные карты распределения плотности заряда в молекулах БФ-5 (а) и ОБФ-5 (б). В молекуле БФ-5 наибольшая электронная плотность («сгусток» плотности) сосредоточена вблизи атомов цианогруппы - заместителя с отрицательным мезомерным эффектом.

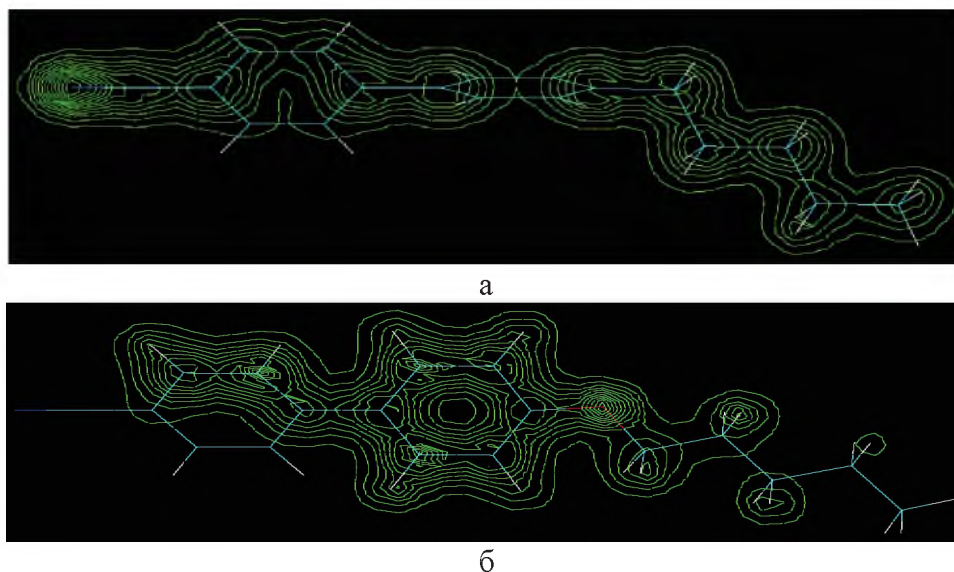


Рисунок - Графики контурных кривых распределения заряда в молекулах БФ-5 (а), ОБФ-5 (б) согласно методу B3LYP/6-31G(d, p)

Расчеты методом теории функционала плотности в расширенном базисе B3LYP/6-31G(d,p) показали улучшенные результаты по сравнению с методом Хартри-Фока в среднем базисе: получено адекватное зарядовое распределение.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989.
- 2 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision A.02, Wallingford CT, 2009.