

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМ-АТОМ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПЛАСТИЧЕСКИХ И ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ.

II. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Д. А. БАДАЛЯН, Р. М. АБРАМЯН

Ереванский государственный университет
Государственный инженерный университет Армении

(Поступила в редакцию 22 декабря 1996 г.)

Предложен способ расчета парной энергии взаимодействия мезогенных молекул, основанный на двухцентровом разложении потенциала молекул в атом-атомном приближении (ААП) по сферическим функциям. В качестве конкретного приложения рассмотрено взаимодействие двух молекул параазоксанизола (ПАА). Для этого вещества вычислена температура потери устойчивости фазового перехода нематический жидкий кристалл—изотропная жидкость.

Термодинамические свойства жидких кристаллов, их кинетические характеристики определяются характером межмолекулярных взаимодействий. В микроскопических расчетах межмолекулярного взаимодействия в жидких кристаллах типичными расстояниями являются расстояния порядка молекулярных размеров или намного меньше. Поэтому необходимо использовать такое выражение для энергии взаимодействия, которое справедливо при произвольных расстояниях между центрами тяжести молекул. Полученные в [1] формулы удовлетворяют этим требованиям. Формула (15) в [1]

$$V_{12} = \sum_{n_1, n_2, m} W_{n_1 n_2}^{m, m'}(R) \cdot D_{m, m'}^{n_1}(\omega) D_{m, m'}^{n_2}(\omega') \quad (1)$$

выражает энергию взаимодействия двух молекул через расстояние между центрами тяжести и сферические углы, характеризующие ориентации молекул относительно систем координат, связанных с общей осью $z(z')$. Ясно, что при расчете энергии кристалла, когда производится суммирование потенциалов V_{12} по всем парам молекул, ориентации молекул и направления векторов $\{R\}$ удобно описать относительно одной жестко связанной с кристаллом координатной системы (лабораторной системы координат). Для нематических жидких кристаллов (НЖК) одна из осей лабораторной системы совпадает с направлением директора—преимущественной ориентации молекул. Поэтому необходимо дальнейшее преобразование потенциала (1).

Введем углы Эйлера $\omega_1 = (\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$, $\omega_2 = (\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ и $\omega_k = (\alpha_k, \beta_k, \gamma_k)$, реализующие поворот лабораторной системы координат в системы $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$, $\{\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'\}$ и $\{x, y, z\}$ (либо $\{x', y', z'\}$ соответственно). Здесь и далее обозначения совпадают с обозначениями работы [1].

Обратные повороты, переводящие указанные системы координат в лабораторную, описываются углами Эйлера $(-\gamma_1, -\beta_1, -\alpha_1)$, $(-\gamma_2, -\beta_2, -\alpha_2)$ и $(-\gamma_k, -\beta_k, -\alpha_k)$ соответственно. Рассмотрим поворот, переводящий систему $\{x, y, z\}$ в $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$ как результат двух последовательных поворотов $\{x, y, z\} \rightarrow \text{лаб. система} \rightarrow \{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$, а поворот $\{x', y', z'\}$ в $\{\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'\}$ как $\{x', y', z'\} \rightarrow \text{лаб. система} \rightarrow \{\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'\}$.

Формулы сложения, описывающие соответствующие повороты с помощью углов Эйлера, выражаются следующим образом [2]:

$$D_{mM}^{n_1}(\omega) = \sum_{m_1=-n_1}^{n_1} D_{mm_1}^{n_1}(\omega_1) D_{m_1M}^{n_1}(-\gamma_k, -\beta_k, -\alpha_k), \quad (2)$$

$$D_{mM}^{n_2}(\omega') = \sum_{m_2=-n_2}^{n_2} D_{mm_2}^{n_2}(\omega_2) D_{m_2M}^{n_2}(-\gamma_k, -\beta_k, -\alpha_k). \quad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в (1) и используя свойство D -функций

$$D_{mM}^n(-\gamma, -\beta, -\alpha) = D_{Mm}^{n*}(\alpha, \beta, \gamma),$$

получим

$$V_{12}(R, \omega_1, \omega_2, \omega_R) = \sum_{n_1 n_2} W_{n_1 n_2}^{m M' M''}(R) \times \\ \times D_{m m_1}^{n_1}(\omega_1) D_{m m_2}^{n_2}(\omega_2) D_{M' m_1}^{n_1*}(\omega_R) D_{M'' m_2}^{n_2*}(\omega_R). \quad (4)$$

Разложение (4) представляет собой парную энергию взаимодействия нелинейных молекул, зависящую от относительной ориентации молекул и сферических углов вектора R ($\omega_R = \Omega_R$) в лабораторной системе координат. Учитывая, что в одноосном жидком кристалле имеет место свободное вращение относительно длинных осей молекул, выражение (4) можно упростить. Для этого направим оси z и z' молекулярно-неподвижных систем координат вдоль длинных осей молекул и усредним $V_{12}(R, \omega_1, \omega_2, \omega_R)$ по эйлеровым углам γ_1, γ_2 :

$$\bar{V} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} V_{12} d\gamma_1 d\gamma_2 / 4\pi^2. \quad (5)$$

Подставляя (4) в (5) и используя равенства (см., например, [2])

$$\int_0^{2\pi} D_{m m_1}^n(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma = 2\pi D_{m 0}^n(\alpha, \beta, 0) \delta_{m, 0},$$

$$D_{m 0}^n(\alpha, \beta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} \cdot Y_{nm}(\beta, \alpha) \quad (\beta = \theta, \alpha = \varphi),$$

получим

$$\bar{V}_{12} = \sum_{n_1 n_2 m} \sum_{M' M''} \frac{(4\pi)^2}{(2n_1+1)(2n_2+1)} \cdot \bar{W}_{n_1 n_2 m}^{M' M''}(R) \times$$

$$\times Y_{n_1 m}(\Omega_1) \cdot Y_{n_2 m}(\Omega_2) \cdot Y_{n_1 M'}(\Omega_R) \cdot Y_{n_2 M'}(\Omega_R). \quad (6)$$

В случае аксиально-симметричных молекул потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде разложения

$$V_{aa'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{l_1 l_2 j} U_{l_1 l_2 j}(R) T_{l_1 l_2 j}(\Omega_a, \Omega_{a'}, \Omega_R), \quad (7)$$

где $U_{l_1 l_2 j}$ — функции, зависящие только от расстояния между центрами тяжести молекул, $T_{l_1 l_2 j}$ — вращательные инварианты [3]:

$$T_{l_1 l_2 j} = i^{l_1 - l_2 - j} \sum_{m_1 m_2 m} \begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ m_1 m_2 m \end{pmatrix} D_{m_1 0}^{l_1}(\Omega_a) D_{m_2 0}^{l_2}(\Omega_{a'}) D_{m 0}^{l_2}(\Omega_R), \quad (8)$$

выражение в круглых скобках — «3j»-символ; $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$, $l_1, l_2 = 0, 2, 4, \dots$, суммирование по j производится по целым числам, удовлетворяющим условию треугольника: $|l_1 - l_2| \leq l_1 + l_2$. В случае центросимметричных молекул отсутствуют слагаемые с нечетным j , характерные для хиральных молекул, образующих холестерический жидкий кристалл.

Использование в (6) разложения Клебша-Гордона

$$Y_{n_1 m_1}(\Omega) Y_{n_2 m_2}(\Omega) = \sum_{LM} (-1)^M \left[\frac{(2n_1 + 1)(2n_2 + 1)(2L + 1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} n_1 n_2 L \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} n_1 n_2 L \\ m_1 m_2 -M \end{pmatrix} Y_{LM}(\Omega)$$

и сравнение формул (6) и (7) приводит к

$$V_{12}(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_R) = \sum_{l_1 l_2 j} U_{l_1 l_2 j}(R) \cdot T_{l_1 l_2 j}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_R). \quad (9)$$

Входящие в (9) коэффициенты $U_{l_1 l_2 j}$ равны

$$U_{l_1 l_2 j}(R) = (2j + 1) \sum_{m, M = -l_<}^{l_<} (-1)^{m+M} \begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ m - m 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ M - M 0 \end{pmatrix} \cdot \bar{W}_{l_1 l_2}^{m M M}(R); \quad (10)$$

где

$$\bar{W}_{l_1 l_2}^{m M M}(R) = \sum_{s, k, l} e_{kl}^s B_{l_1 l_2}^{(s) m}(R, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_s) Y_{l_1 M}^*(\theta_k) Y_{l_2 M}(\theta_s, 0), \quad l_< = \min(l_1, l_2).$$

Примем, что взаимодействие атомов описывается обычным потенциалом Ленарда-Джонса с $S_1 = 12$, $S_2 = 6$; электростатическое взаимодействие остаточных зарядов атомов учитывать не будем. Из-за эквивалентности в НЖК ориентаций $\mathbf{a}$ и $-\mathbf{a}$ сохраним в разложении (9) только члены с четными индексами l_1, l_2 . Индекс j также принимает четные значения — из-за присутствия в (7) «3j»-символа $\begin{pmatrix} l_1 l_2 j \\ 0 0 0 \end{pmatrix}$.

Ограничимся в (9) членами с $l_1, l_2 \leq 2$ ($j \leq 4$).

В этом приближении V_{12} является суммой слагаемых с коэффи-

пентами $U_{000}, U_{220}, U_{022}, U_{202}, U_{222}, U_{224}$. Последние четыре коэффициента, согласно результатам теории, развитой в [4], играют существенную роль при расчете упругих свойств жидкого кристалла. Поэтому, если рассматривать недеформированный кристалл, то для V_{12} можно ограничиться только первыми двумя членами:

$$V_{12} = U_0(R) + U_2(R) \cdot P_2(\cos \gamma). \quad (11)$$

Здесь $U_0(R) = U_{000}(R)$ — изотропное слагаемое, $U_2(R) = \frac{1}{\sqrt{5}} U_{220}(R)$ — функция, являющаяся аналогом соответствующего параметра потенциала Майера-Заупе [5].

Для вычисления функций $U_0(R)$ и $U_2(R)$ по данной методике расчета необходимо знание сферических координат атомов ПАА относительно центра масс молекулы. В работе [6] показано строение молекулы ПАА. Она состоит из 33-х атомов четырех сортов — Н, С, О и N. Значения относительных декартовых координат атомов также приведены в [6].

Центр масс молекулы, вычисленный по формуле

$$R_{cm} = \frac{\sum_k m_k r_{k\mu}}{\sum_k m_k}, \quad \mu = x, y, z,$$

где m_k — масса, а μ — координата атома k , который находится на расстоянии 0,580 Å от атома N(10). Направление молекулярной оси z выбрано от центра масс к атому С(1). При этом атом Н(31) с большей точностью лежит на той же оси.

Сферические координаты атомов относительно молекулярно неподвижной системы, рассчитанные по их декартовым координатам, приведены в [7]. Константы взаимодействия между атомами Н...Н, Н...С и т. д. (всего 20 констант) взяты из работы [8].

Найдем равновесное расстояние R_0 между центрами тяжести молекул ПАА при их параллельной ориентации ($j=0$). Минимальное по R значение функции V_{12} может быть учтено с помощью необходимого условия минимума функции V_{12} :

$$\left(\frac{\partial V_{12}}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0. \quad (12)$$

Расчеты на ЭВМ с использованием формулы (9), данных работы [8] и таблицы из [7] приводят к значению $R_0 = 7,382$ Å. Найденное число примерно соответствует среднему расстоянию между соседними молекулами, полученному из рентгеновских исследований плотной упаковки молекул ПАА в мезоморфном состоянии [9].

Расчеты функций $U_0(R)$ и $U_2(R)$ при $R=R_0$ приводят к значениям $U_0(R_0) = -7,82$ ккал/моль и $U_2(R_0) = -0,80$ ккал/моль. Эти цифры показывают, что на равновесном расстоянии R_0 как изотропная, так и анизотропная составляющие парной энергии молекул ПАА несут

характер приращения. Кроме того, вклад в энергию анизотропного взаимодействия составляет не более 10% от энергии изотропного взаимодействия молекул.

Полученные результаты интересно сравнить с неэмпирическими (квантомеханическими) расчетами для ПАА. В [10] на основе метода возмущений Релея—Шредингера вычислены энергии электростатического, индукционного, дисперсионного взаимодействий. Для вычислений энергии обменного отталкивания использовалась отталкивающая часть потенциалов Ленарда-Джонса и Букингема. Глубина потенциальной ямы получается $\approx -3,4$ ккал/моль, параллельное смещение второй молекулы относительно первой по выбранной локальной оси z равно 6 Å. Более детальные расчеты, проведенные в [11], приводят к тому, что при взаимодействии молекул в одной плоскости энергия равняется $-3,07$ ккал/моль, а при межплоскостном взаимодействии $-14,43$ ккал/моль. Имеется также разница энергий между параллельными и антипараллельными расположениями молекул (порядка 1—1,5 ккал/моль).

Таким образом, сравнение с экспериментальными данными и неэмпирическими расчетами показывает, что предложенная методика нахождения парной энергии удлинённых осесимметричных молекул в приближении ААП вполне пригодна для количественных оценок. В дальнейшем этот подход может быть развит и усовершенствован путем учета дополнительных членов ряда (9), энергии электростатического взаимодействия, уточнения констант взаимодействия ААП и т. п.

В заключение, используя полученные данные, оценим температуру потери устойчивости изотропной фазы ПАА в приближении самосогласованного поля по формуле [12]

$$T_c^* = \frac{c \cdot |\tilde{U}_2(0)|}{5k},$$

где k — постоянная Больцмана, $\tilde{U}_2(0) = \sum_R U_2(R)$, c — концентрация молекул. В приближении взаимодействия ближайших соседей $\tilde{U}_2(0) \approx Z \cdot U_2(R_0)$, где Z — число ближайших соседей. Если жидкий кристалл описывается простой кубической решеткой, то $Z \sim 6$. Принимая также $c = 0,95$ (см. [13]), получаем $T_c^* \approx 460$ К. Экспериментальное значение точки просветления ПАА ~ 408 К.

Авторы благодарят А. А. Мурадяна за помощь при выполнении численных расчетов.

Работа выполнена в рамках научных тем, финансируемых централизованными государственными источниками под кодом 94-171.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Бадалян, Р. М. Абрамян. Изв. НАН Армении, Физика, 32, 167 (1997).
2. Д. А. Варшавович, Л. Н. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975.

3. A. J. Stone. Mol. Phys., 36, № 1, 241 (1978).
4. Д. А. Бадалян, Л. Г. Карамян. УФЖ. 38, №5, 726(1993).
5. W. Maier, A. Saupe. Zs. Naturforsch., 13a, 564 (1958); 14a, 882 (1959); 15a, 287 (1960).
6. W. R. Krigbaum, Y. Chatani, P. J. Barber. Acta Crystallogr., B26, 97 (1970).
7. Д. А. Бадалян, Докт. диссертация. Ереван, 1993.
8. В. К. Першин, С. А. Скопинов. Кристаллография, 26, 1(1981).
9. И. Г. Чистяков, З. Б. Раджабова. В кн. «Физические методы исследования твердого тела», вып. 3, Свердловск, с. 68, 1979.
10. J. W. Baran, A. Les. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 54, 273 (1979).
11. N. K. Sanyal, S. N. Tiwary, M. Roychoudhury. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 140, 179 (1986).
12. D. A. Badalyan, A. G. Khachaturyan, J. Phys. Chem. Solids, 39, 711 (1978).
13. Д. А. Бадалян, А. А. Мурадян. УФЖ, 35, 696 (1990).

**ԱՏՈՄ-ԱՏՈՄ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԼԱՍՏԻԿ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿ
ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ ՊՏՏԱԿԱՆ ՖԱԶԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԸ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐԵԼԻՍ,
II. ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐ**

Դ. Հ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ռ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ

Առաջարկված է մեղրոգեն մոլեկուլների զուգային փոխազդեցության էներգիայի հաշվման մեթոդ, որը հիմնված է ատոմ-ատոմային մոտավորությամբ մոլեկուլների պոտենցիալի՝ ըստ սֆերիկ ֆունկցիաների երկկենտրոն վերլուծության վրա: Որպես կիրառություն օրինակ դատարկված է քաղցկեսանիզոլի երկու մոլեկուլների փոխազդեցությունը: Այդ նյութի համար հաշված է կայունության կորստի ջերմաստիճանը՝ նեմատիկ հեղուկ բյուրեղ-իզոտրոպ հեղուկ ֆազային անցման ժամանակ:

**APPLICATION OF ATOM-ATOM POTENTIALS IN INVESTIGATION
OF ROTATIVE PHASE TRANSITIONS IN PLASTIC AND LIQUID
CRYSTALS. II. LIQUID CRYSTALS**

D. H. BADALYAN, R. M. ABRAHAMIAN

A calculation method is proposed for the couple energy of mesogen molecules' interaction, based on the bipolar expansion of molecules' potential in the atom-atom approximation in spheric functions. As an example, the interaction of two paraazoxyanizol molecules is considered. The temperature of the stability loss of the phase transition nematic liquid crystal—isotropic liquid is calculated for this matter.