

- [3] *Kearle, P.*: in *Interactions between Ions and Molecules*, (Herausgeber: *Ausloos, P.*), New York, Plenum, 1975, S. 459
- [4] *Kearle, P.*: *Annu. Rev. physic. Chem.* **28** (1977) 445
- [5] *Dewar, M. J. S.; Ford, G. P.*: *J. Amer. chem. Soc.* **99** (1977) 8343
- [6] *Engel, G.; Köhler, H.-J.; Weiss, C.*: *Tetrahedron Letters* [London] **1979**, 2975
- [7] *Köhler, H.-J.*: *Z. Chem.* **19** (1979) 235
- [8] *Köhler, H.-J.; Lischka, H.*: *J. Amer. chem. Soc.* **101** (1979) 3479
- [9] *Lischka, H.; Köhler, H.-J.*: *Chem. Physics Letters* **63** (1979) 326
- [10] *Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H.*: *J. Amer. chem. Soc.* **97** (1975), 1285, 1294, 1302, 1307
- [11] *Dewar, M. J. S.; Thiel, W.*: *J. Amer. chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907
- [12] *McIver, R. T.; Komornicki, A.*: *J. Amer. chem. Soc.* **94** (1972) 2625
- [13] *Wolf, J. F.; Staley, R. H.; Koppel, I.; Taagepera, M.; McIver, R. T.; Beauchamp, J. L.; Taft, R. W.*: *J. Amer. chem. Soc.* **99** (1977) 5417
- [14] *Betowski, D.; Mackay, G.; Payzant, J.; Bohme, D.*: *Canad. J. Chem.* **53** (1975) 2365
- [15] *Kellö, V.; Urban, M.; Carsky, P.; Zlanina, Z.*: *Chem. Physics Letters* **53** (1978) 555
- [16] *Herzberg, G.*: *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Bd. 2, Princeton, van Nostrand, 1959
- [17] *Lischka, H.; Carsky, P.; Zahradnik, R.*: *Chem. Physics* **25** (1977) 19

Gisela Boeck, Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität, DDR-2500 Rostock, Buchbinderstr. 9,
Hans-Joachim Köhler und Cornelius Weiss, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig, Liebigstr. 18

eingegangen am 1. September 1980

ZCM 6788

Ab-initio-Berechnungen zu Moleküleigenschaften an der Phasengrenze

Mit Hilfe eines für große Pi-Systeme entwickelten unkonventionellen Ab-initio-Verfahrens [1] wurden Serien von Wechselwirkungsberechnungen intermolekularer Art ausgeführt, um energiebegünstigte Konstellationen der Umgebungsmoleküle zu ermitteln. Daran anschließend wurde mit dem Ab-initio-Verfahren über eine *Gauss*-Basis das *Coulombsche* Rumpfpotential berechnet. Auf der Grundlage dieses Potentialkenntnis wurde unter Einbeziehung der Umgebungsmoleküle das Verhalten der Pi-Elektronen studiert. Dazu ist in dem Verfahren eine orthonormierte Basis verwendet worden, die ähnlich der Delta-Funktion über Integrale definiert ist. Über eine Konfigurationswechselwirkungsbehandlung wurden anschließend angeregte Zustände des Moleküls bei molekularer Umgebung berechnet [1], [2].

In dieser Arbeit wird über die ermittelten spektroskopischen Eigenschaften und das Dipolmoment von Benzen im Flüssigkeitsinneren und an der Phasengrenze berichtet. Die intermolekularen Wechselwirkungsenergien der beiden Benzen-Benzen-Konstellationen, die eine Stabilisierungsenergie zeigen, sind im Bild 1 wiedergegeben.

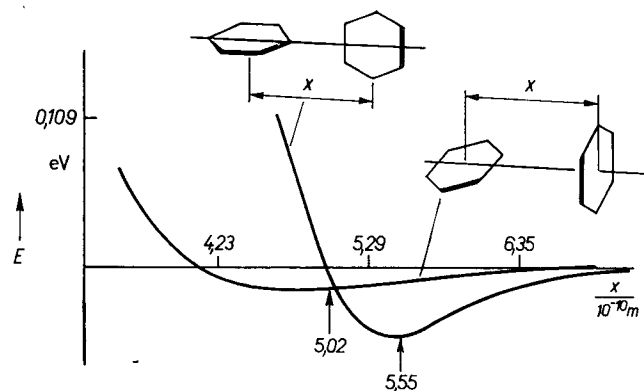


Bild 1 Wechselwirkungsenergie Benzen-Benzen für 2 Situationen mit Energieminima von 0,1023 eV bei $5,55 \cdot 10^{-10}$ m bzw. von 0,0182 eV bei $5,037 \cdot 10^{-10}$ m

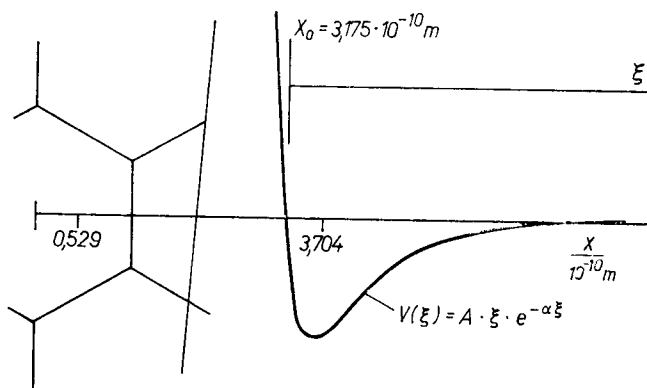


Bild 2 *Coulombsches* Potential V längs der x -Achse in der Umgebung von Benzen (Minimum bei etwa $3,70 \cdot 10^{-10}$ m)

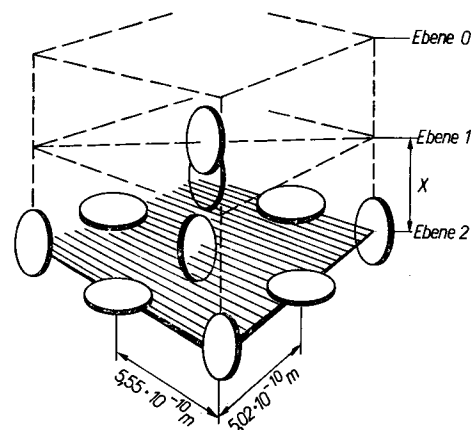


Bild 3 Benzenmolekül an der Phasengrenze (Ebene 1) mit 9 Benzennachbarn im Flüssigkeitsinneren (Ebene 2). Ebene 0 liegt jenseits der Phasengrenze ($x = 4,126 \cdot 10^{-10}$ m)

Tabelle 1 Potentialberechnungen; AB Gleichgewichtsabstand, U Wechselwirkungsenergie im Abstand AB, qA^2 Quadrupolmoment, qA Dipolmoment, q Ladung, E Feldstärke

Nachbar	Wechselwirkungskraft	AB	U
Quadrupol	$= q \cdot A^2 A \alpha^2 \exp(-\alpha \xi) \cdot [3 - \alpha \xi] \sim E''$	$x_0 = \frac{3}{\alpha}$	$-qA^2 \alpha A \exp(-3)$
Dipol	$= qA \cdot A \alpha \exp(-\alpha \xi) \cdot [2 - \alpha \xi] \sim E'$	$x_0 = \frac{2}{\alpha}$	$-qA A \exp(-2)$
Ion	$= qA \exp(-\alpha \xi) \cdot [1 - \alpha \xi] \sim E$	$x_0 = \frac{1}{\alpha}$	$-qA \exp(-1)$

Potentialberechnungen in der Umgebung von Benzen liefern längs der x-Achse folgende Aussagen für 3 Typen von Nachbarn (Bild 2, Tab. 1).

Die Parameter A , α und X_0 ergeben sich aus den Ab-initio-Berechnungen für Benzen. Bei einer energetisch möglichen Anordnung, wie sie aus Bild 3 zu erkennen ist, würde pro Molekül ein Raum von etwa $154 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ beansprucht. Da die Masse eines Benzenmoleküls $130 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ beträgt, resultiert aus der Ab-initio-Rechnung eine abgeschätzte Dichte von $\rho = 0,845 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. Der experimentelle Wert liegt bei $0,88 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

Die Untersuchung von Benzen an der Phasengrenze (Flüssigkeitsoberfläche) erfolgte für die im Bild 3 angegebene Anordnung. Das in der Ebene 1 liegende Molekül befindet sich an der Phasengrenze und wird auf seine elektronischen Eigenschaften untersucht. In der Ebene 2 liegen 9 Nachbarmoleküle, die den wesentlichen Einfluß auf Veränderungen in der elektronischen Dichte im darüberliegenden Molekül haben. Der Abstand zwischen Ebene 1 und 2 ergibt sich als Gleichgewichtsabstand AB zwischen Quadrupol und Dipol nach Tab. 1 zu $x = x_0 + 2/\alpha = 4,126 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Die Ab-initio-Berechnung für das Oberflächenmolekül unter Einbeziehung der Nachbarn in Ebene 2 ergibt die in Tab. 2 eingetragenen Resultate.

Damit resultiert für die Benzenoberfläche etwa folgendes Bild: Die Phasengrenzschicht stellt eine relativ starke Wechselwirkungssphäre dar. Aus den induzierten Dipolmomenten der obersten

Schicht ergibt sich einerseits die Oberflächenspannung. Andererseits wird diese Dipolschicht wesentlich die Verdampfungsenthalpie bestimmen. Eine Abschätzung der Oberflächenspannung aus den quantenchemischen Daten zeigt: Ein Molekül im Inneren der Flüssigkeit hat Wechselwirkungen zu den Nachbarn einer vollständigen Umgebung, was für die Phasenoberfläche nicht zutrifft. In 1. Näherung sind die Wechselwirkungen mit den Nachbarn in einer Schicht parallel zur Oberfläche in beiden Fällen gleich. In dieser Näherung ergibt sich die Oberflächenspannung als Quotient von Energiedifferenz von Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungsenergie und der 2fachen Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie und dem Oberflächenzuwachs infolge des Transports eines Moleküls an die Oberfläche. Wird für die Quadrupol-Quadrupol-Energie der Mittelwert aus den beiden energetisch erlaubten Fällen eingesetzt, dann ergibt sich eine quantenchemisch berechnete Oberflächenspannung $\sigma = 23 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Der experimentelle Wert liegt bei $29,1 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$.

Das Entfernen (Verdampfen) eines Benzenmoleküls mit induziertem Dipolmoment aus der Ebene 1 über die Ebene 0 in die Gasphase erfordert etwa den doppelten Energieaufwand U für Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung, da das Molekül auch noch in der Ebene 0 dem Einfluß der Nachbarn in der Ebene 1 ausgesetzt ist. Damit läßt sich die molare Verdampfungsenthalpie abschätzen:

$$H_{\text{verd.}} = 2 \cdot U \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,90 \cdot 10^{23} \text{ eV/mol.}$$

Der entsprechende experimentelle Wert liegt für Benzen bei $1,925 \cdot 10^{23} \text{ eV/mol.}$

Tabelle 2 Ermittelte Übergangsenergien, Oszillatorstärken und Dipolmomente für Benzen in flüssiger Phase (a) und an der Phasengrenze (b)

Zustand	Übergangsenergie in eV		Oszillatorstärke		Dipolmoment in 10^{-30} Cm	
	a	b	a	b	a	b
S_0	—	—	—	—	0,0	3,60
S_1	5,035	5,032	0,0	0,002	0,0	3,16
S_2	6,092	6,049	0,0	0,002	0,0	5,67
S_3	6,776	6,754	0,452	0,445	0,0	7,87
S_4	6,776	6,764	0,452	0,446	0,0	5,50

Literatur

- [1] Richter, W.: Potsdam, Päd. Hochschule, Dissertation B 1980
- [2] Richter, W.: Ab-initio-Berechnungen von Polarisierbarkeiten an Molekülen, in Vorbereitung

Walter Richter, Sektion Mathematik/Physik der Pädagogischen Hochschule Potsdam

eingegangen am 3. Juni 1980

ZCM 6709

Neue Fachliteratur

Textures of Liquid Crystals

Von D. Demus und L. Richter; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980; 2., bearbeitete Auflage, 228 Seiten mit 284 Bildern und 15 Tabellen; Format $16,5 \times 23 \text{ cm}$; Ln. mit Schutzumschlag 170,— M
Bestell-Nr.: 541 447 7

Den Autoren ist es in dieser Monographie gelungen, die wissenschaftliche Dokumentation für die Chemie der Flüssigkristalle mit graphisch-koloristischem Arbeitsmaterial zu ergänzen. Die erste Auflage des Buches ist international sehr gut aufgenommen worden. Das Echo auf „Textures of Liquid Crystals“ ist eine volle Zustimmung für die Herausgabe eines solchen Buches. Jeder, der sich heute mit Flüssigkristallen beschäftigt, muß sich mit der Vielfalt der Texturen auseinandersetzen. Das ist schon für den Organiker von Interesse und setzt sich mit viel höheren Ansprüchen in der Phase der Charakterisierung der Verbindungen und der Applikationsforschung fort. Die begrenzte Auswahl an Modellsubstanzen, über die die einzelnen Laboratorien verfügen, beschränkt die Methode des Einarbeitens. Diese materiell bedingte Begrenzung ist ein entscheidender Mangel. Mit dem vorliegenden Buch wird er in ganz ausgezeichnete Weise überwunden.

In den Abschnitten 1 bis 4 wird zu den Problemen der Phasentypen der thermotropen Flüssigkristalle, ihrem inneren Aufbau und den an Strukturtypen gekoppelten Texturen ein theoretischer Vorschau gegeben. Der unmittelbare Bezug auf das Bildmaterial,

dessen Reihenfolge nach den großen praktischen Erfahrungen der Autoren angelegt wurde, stellt die Einheit des Ganzen her und läßt die Abschnitte 5 und 6 nicht nur als Anhang erscheinen. Einer der Autoren (D. Demus) hat die Entwicklung der Flüssigkristall-Chemie durch Beiträge aus dem Halleschen Arbeitskreis mitbestimmt und sich an der Ausbildung fester Kooperationsbeziehungen zu vielen Laboratorien in allen sozialistischen Ländern beteiligt. Das Kommunikationsproblem war dabei von zentraler Bedeutung, und die Erfahrungen daraus haben die Autoren veranlaßt, das Buch in englisch zu schreiben, sicher mit ein Faktor für seine gute internationale Aufnahme.

Herrmann Schubert, Halle

ZCB 6631

Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure

Von K.-H. Näser; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980; 15., bearbeitete Auflage, 439 Seiten mit 133 Bildern; Format $16,5 \times 23 \text{ cm}$; Kld. 22,50 M; Auslandspreis 27,— M; Bestell-Nr.: 540 867 5

Bei der Bearbeitung dieser Auflage ist der Autor erfreulicherweise nicht davon ausgegangen, daß ein derart gut eingeführtes Lehrbuch keiner weiteren Verbesserung bedürfe; die tiefgreifende Überarbeitung zielte nicht nur auf Formales, wie z.B. die vorgenommene konsequente Umstellung der Maßeinheiten auf das internationale Einheitensystem oder die Einhaltung der von IUPAC