

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

З. М. МУЛДАХМЕТОВ, М. Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, С. М. БРАТУХИН,
В. Г. ПАК, В. В. ПОЛИКАРПОВ, О. А. ЯКОВЛЕВА, Т. Б. ШАКИТАЕВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ GROMACS

Представлены результаты компьютерного моделирования кластеров с участием жидкокристаллических соединений. Установлен характер расположения молекул в мезофазе и влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы, происходящие при фазовых переходах.

Поиски подходящих потенциалов межмолекулярного взаимодействия, определяющих существование дальней ориентационной упорядоченности в мезофазе, построены в основном на теории среднего поля. Фактически рассматривается в качестве основного дисперсионное взаимодействие. Обычное семейство Gay-Berne потенциалов [1–4] было получено для молекул, обладающих симметрией одноосных эллипсоидов. В дальнейшем они были обобщены и для двухосных молекул [5–8]. В общем случае эти потенциалы представляют произведение потенциала Леннарда-Джонса и коэффициентов, учитывающих анизотрию молекул [7]. Развитие форм этих потенциалов продолжается [9] для дальнейшего их использования в компьютерном моделировании поведения больших ансамблей мезогенных молекул [10, 11].

Учитывая хорошее согласие результатов такого симулирования с экспериментальными данными [10, 11], можно предположить, что величина межмолекулярного взаимодействия, ответственного за существование мезофазы, должна иметь порядок сравнимый с дисперсионным взаимодействием. В то же время очевидно влияние формы молекул и других физико-химических свойств на процессы в таких системах. Попытка определить общие закономерности взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами мезогенных соединений [12–14] показывает сложность данной проблемы. Использование квантово-химических расчетов, к сожалению, не позволяет учесть межмолекулярного взаимодействия, что важно в системах, где проявляется дальняя ориентационная упорядоченность. В этом смысле интересны методы молекулярной динамики, которые позволяют исследовать поведение всех молекул ансамбля.

Как было показано в [15], применение наряду с этим методом квантово-химических расчетов позволяет проанализировать изменения в структуре, энергетических и других характеристиках молекул, происходящих в результате температурного отжига всего кластера. В то же время было установлено, что под действием температуры кластер приобретает шарообразную форму, что, по-видимому, связано со стремлением к состоянию с наименьшей энергии. Наличие подложки, которая присутствует при экспериментальном исследовании электрофизических и оптических свойств мезогенных соединений, способствовало бы приближению моделирования к реальным условиям.

В настоящей работе представлены исследования поведения ансамбля мезогенных молекул в присутствии подложки при изменении температуры и состава кластера методами молекулярной динамики.

Нематические жидкие кристаллы на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов (АПЭФ) являются перспективным материалом для улучшения температурных характеристик жидкокристаллических устройств [12–14]. Дальнейшее совершенствование мезогенных свойств соединений невозможно без детализации процессов, происходящих в них. Методы статистической теории не позволяют в большинстве случаев вочью увидеть результаты изменений, происходящих в системах многих частиц. Кооперативные черты молекулярных процессов очень часто затушевываются сделанными приближениями.

Для проведения данной работы был использован набор программ под общим названием GROMACS [16, 17], версии 3.2.1 [18], предназначенный для моделирования поведения молекулярных систем при изменении температуры и давления. При расчете были использованы

стандартные параметры расчета GROMOS-96. Данная программа была разработана сотрудниками BIOSON Research Institute, Dept. of Biophysical Chemistry University of Groningen.

В качестве объектов исследований были использованы кластеры, состоящие из молекул с отрицательными значениями анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon < 0$. Это – модельное соединение 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (температура плавления – 294 К, температура просветления – 320 К [19], $\Delta\epsilon = -0,56$ [20]) (МББА), полярные соединения – фенилпропаргиловый эфир п-хлорфенола (температура плавления – 338 К, температура просветления – 390 К, $\Delta\epsilon = -0,81$ [13]) (ФЭХ), фенилпропаргиловый эфир п-йодфенола (температура плавления – 380 К, температура просветления – 410 К, $\Delta\epsilon = -0,52$ [13]) (ФЭЙ), фенилпропаргиловый эфир п-фторфенола (температура плавления – 306 К, температура просветления – 326 К, $\Delta\epsilon = -0,19$ [14]) (ФЭФ) и неполярное соединение – фенилпропаргиловый эфир п-крезола (температура плавления – 333 К, температура просветления – 351 К, $\Delta\epsilon = -0,35$ [14]) (ФЭК). Для уменьшения влияния граничных условий были использованы следующие размеры исследуемого кластера: МББА – (13x13x13 молекул); ФЭХ, ФЭФ и ФЭЙ – (14x14x17 молекул); ФЭК – (13x13x17 молекул).

Учитывая, что исследуемые объекты находятся в жидком агрегатном состоянии, формирование кластера производилось путем размещения его в одной ячейке, что исключало задание периодических граничных условий [16–18]. При этом для его формирования была создана специальная программа, позволявшая учитывать особенности расположения молекул в таком ансамбле.

При построении кластера были учтены все экспериментальные и теоретические результаты исследований [12–15]: учитывалось антипараллельное расположение соседних молекул [21] и характерное расположение уже в кристаллической фазе ЖК молекул (“голова к хвосту” либо “внахлест”) [21], что при наличии трансляционного движения в жидкой фазе может приводить к параллельному расположению бензольных колец соседних молекул. Было также принято расстояние между атомами ближайших молекул $\sim 3\text{--}4 \text{ \AA}$, что характерно для жидкостей [22].

В кластерах были реализованы групповые концепции построения – **T-coupling group** и **Freeze group** [18]. Первой соответствовала основная часть кластера, которая подвергалась температурному воздействию, второй – молекулы подложки (внешняя грань кластера YOX – планарная ориентация, ZXO – гомеотропная, при этом во всех случаях в исходном состоянии продольные оси молекул располагались параллельно оси OY), которые оставались неподвижными во время эксперимента.

Температурное воздействие осуществлялось по схеме Berendsen [23]. При проведении расчетов был использован стандартный набор параметров (input.file) [18], учитывающий кулоновское и дисперсионное взаимодействие (максимальные радиусы взаимодействия, радиусы «отсечки», γ_{coulomb} и γ_{vdw} соответственно).

Кластер после построения представлял собой куб с общим количеством атомов около 100 000. Расчеты осуществлялись с версией программы для двухпроцессорного компьютера. Отжиги проводились последовательным способом с возрастанием температуры, при этом конечный кластер при какой-либо температуре становился исходным для последующего отжига. Время отжига при конкретной температуре составляло 10 пс.

Для получения сведений об упорядоченности молекул в кластере был создан ряд программ [24]. Определялись – количество молекул N , находящихся в определенном телесном угле (10°) относительно оси преимущественного первоначального расположения молекул OY; степень упорядоченности S [19]; функция распределения $D(\alpha)$, соответствующая количеству пар молекул, находящихся при заданном угле α по отношению друг к другу; информационная энтропия S_{inf} [25]; энергия связи $E_{\text{св}}$ кластера.

Помимо созданных программ в самом пакете Gromacs имелась возможность вычислять энергию кластера, объем ячейки, в котором располагался кластер, давление внутри кластера [18].

Был проведен сравнительный анализ результатов исследования изменений объема V , давления P , энергии связи $E_{\text{св}}$, распределения молекул D , величины степени упорядоченности S , информационной энтропии S_{inf} N при последовательных отжигах для кластеров, различающихся составом.

1. Поведение молекул МББА при температурном воздействии.

Для оптимизации условий моделирования мезогенных соединений в случае температурного отжига были использованы в качестве объекта кластеры с молекулами МББА.

Кривая зависимости $V(T)$ при изменении r_{vdw} ($r_{vdw} = 0,85; 2; 3; 4; 5 \text{ nm}$) почти не изменялась, имея перегибы в точках фазовых переходов (они отмечены на кривой, см. рис. 1, А). Отрицательные значения $P(T)$ при всех значениях r_{vdw}

наблюдались только по OZ, т.е. расширение кластера происходило в основном в этом направлении от подложки.

Для кривых $S(T)$, $D(T)$, $N(T)$, $E_b(T)$ характерен спад с ростом температуры, начиная со значений, близких к температуре плавления T_m , а для $S_{inf}(T)$ – возрастание. При варьировании r_{vdw} характер кривых в целом не претерпевает заметных изменений в области плавления, а в области температуры просветления возникают дополнительные перегибы (см. рис. 1–4).

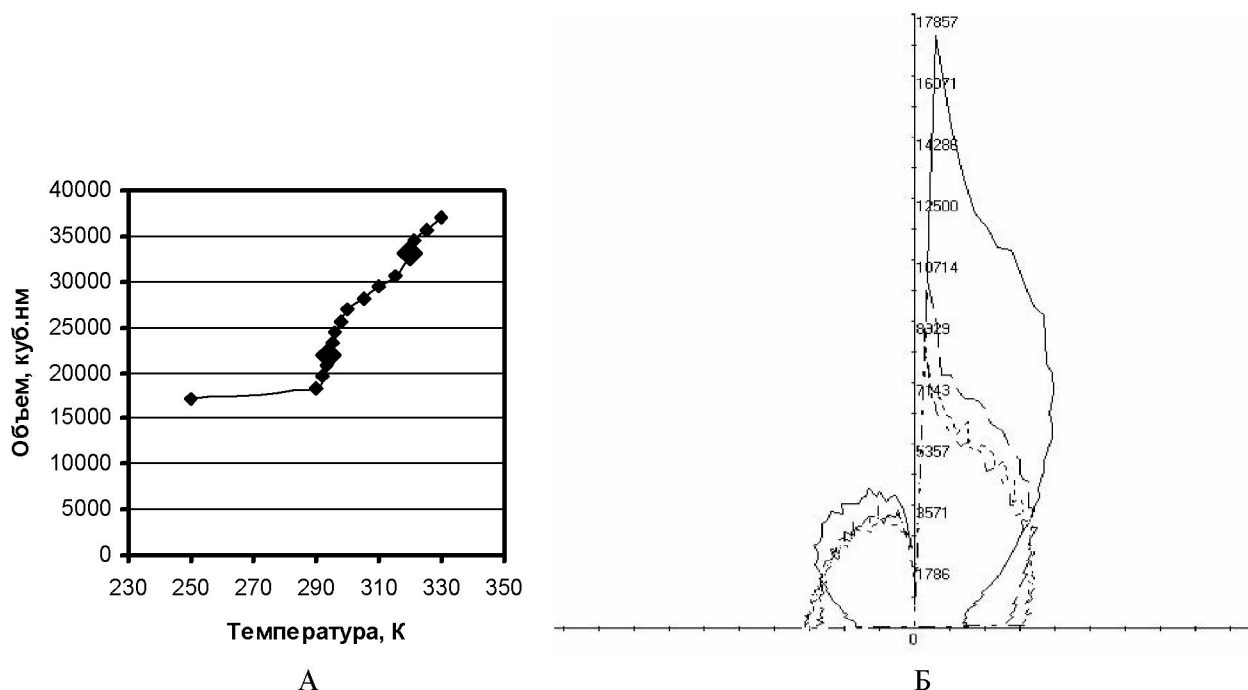


Рис. 1. Температурные зависимости объема ячейки (А), в которой находится кластер молекул МББА ($[V] = 10^{27} \text{ м}^3$) и их функции распределения молекул D (Б) при $r_{vdw} = 0,85 \text{ nm}$. Б – кривые соответствуют кристаллическому состоянию, плавлению, мезофазе и просветлению (фазы указаны в порядке их убывания)

На рис. 2, А при параллельном отжиге, когда один и тот же исходный кластер отжигается при разных температурах, S медленно убывает с ростом температуры по сравнению с последовательным отжигом (кривые $p-p-0,85 \text{ nm}$ и $p-0,85 \text{ nm}$ соответственно). В то же время изменение ориентации подложки также влияет на изменение S : при гомеотропной ориентации подложки (кривая $g-0,85 \text{ nm}$) S также медленнее меняется по сравнению со случаем планарной ориентации (кривая $p-0,85 \text{ nm}$). Влияние ориентации связано с различным межмолекулярным взаимодействием молекул подложки с ближайшими молекулами отжигаемого кластера. В случае гомеотропной ориентации следует ожидать более сильное взаимо-

действие из-за расположения молекул «внахлест». В области просветления (320К) с увеличением r_{vdw} (кривая $p-2 \text{ nm}$ на рис. 2, А и кривые рис. 2, Б) появляется более различимый перегиб. Подобное изменение происходит и при задании зарядового распределения на атомах молекул в соответствии с данными квантово-химических расчетов (MNDO). Как видно на рис. 2Б, наиболее заметные изменения происходят при $r_{vdw} = 2 \text{ nm}$ и 5 nm . Это подтверждают изменения величин $N(T)$, $E(T)$ и S_{inf} от r_{vdw} (см. рис. 3, А, 3, Б и 4, А). При этом, как отмечалось ранее, при задании зарядового состояния атомам молекул в области просветления появляется заметный перегиб кривой (рис. 4, Б).

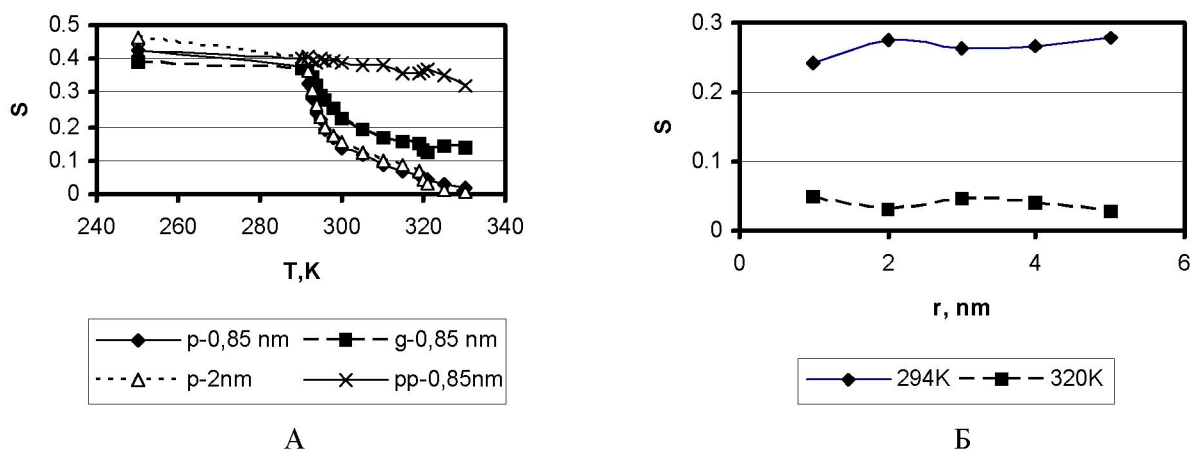


Рис. 2. Температурная (А) и r_{vdw} (Б) зависимости S молекул МББА: р и g – планарная и гомеотропная ориентации, pp – параллельный отжиг при планарной ориентации Б – соответствует последовательному отжигу при планарной ориентации (р)

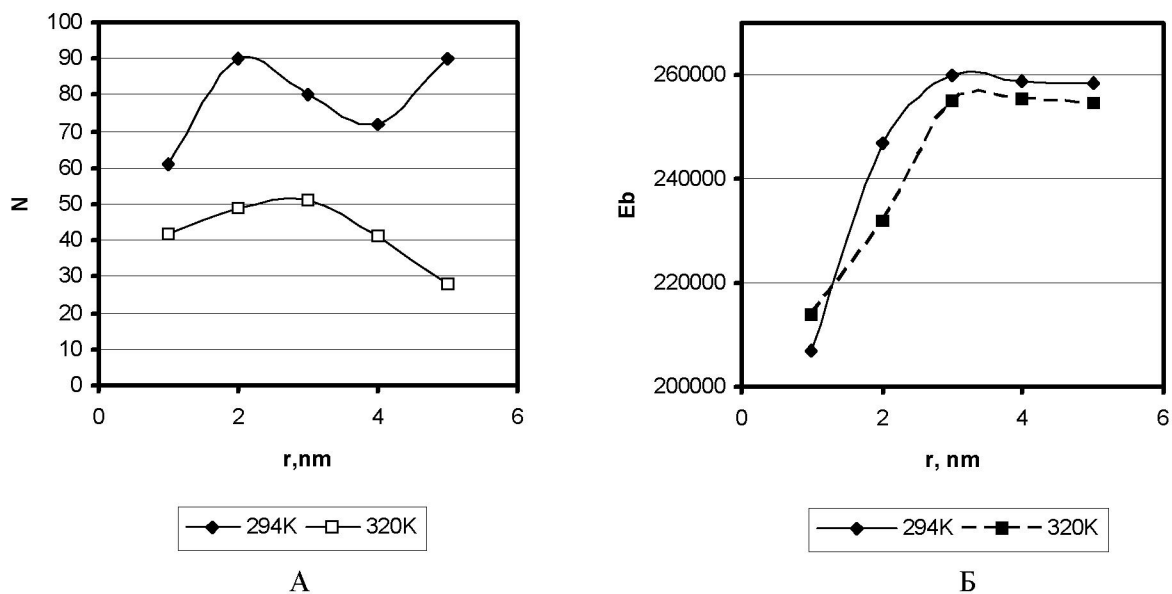


Рис. 3. А – зависимость $N(r_{vdw})$ и Б – $E_b(r_{vdw})$ кластера с МББА при температурах плавления и просветления [E_b] = кДж·моль⁻¹

Для $D(T)$ (см. рис. 1, Б) характерна асимметрия левой и правой части кривой. Представленные кривые соответствуют всем фазовым состояниям, через которые проходит в процессе отжига кластер с молекулами МББА. С ростом температуры уменьшаются особенно сильно значения $D(T)$ при малых углах и происходит уменьшение асимметричности формы кривой с приближением к сферической. Большие значения при малых углах свидетельствуют о расположении основной части молекул кластера относительно оси ОУ «елочкой» с чередующимися антипараллельными слоями. Можно утверждать, что молекулы в

целом сохраняют исходную упорядоченность кластера. Необходимо отметить наличие точек пересечения в левой и правой части кривой. Угловые значения соответствуют величинам в области 45–50 в правой и 135–140 градусов в левой части кривой, т.е. количество пар молекул, между продольными осями которых имеется такой угол, одно и тоже во всех состояниях. Можно предположить наличие кристаллического зародыша, который является каркасом для существования дальней ориентационной упорядоченности.

Следовательно, для наилучшего приближения к экспериментальным результатам моделирование

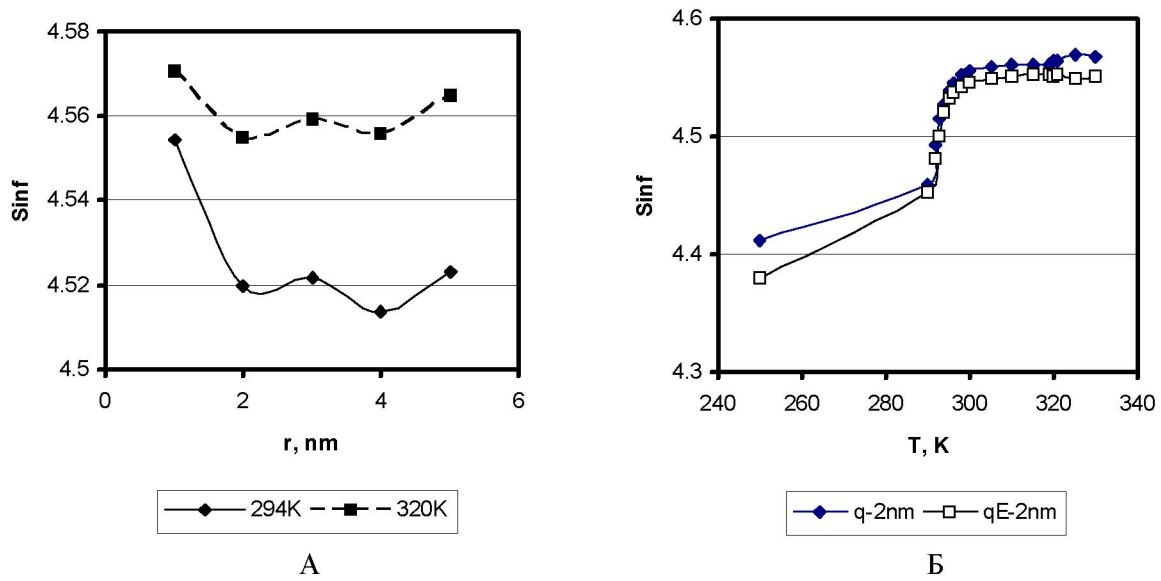


Рис. 4. r_{vdw} (А) и температурная (Б) зависимости S_{inf} кластера с МББА: планарная ориентация, q – заданы зарядовые состояния молекул, qE – заданы зарядовые состояния молекул и внешнее постоянное электрическое поле ($E_z = 1B, E_x = E_y = 0$)

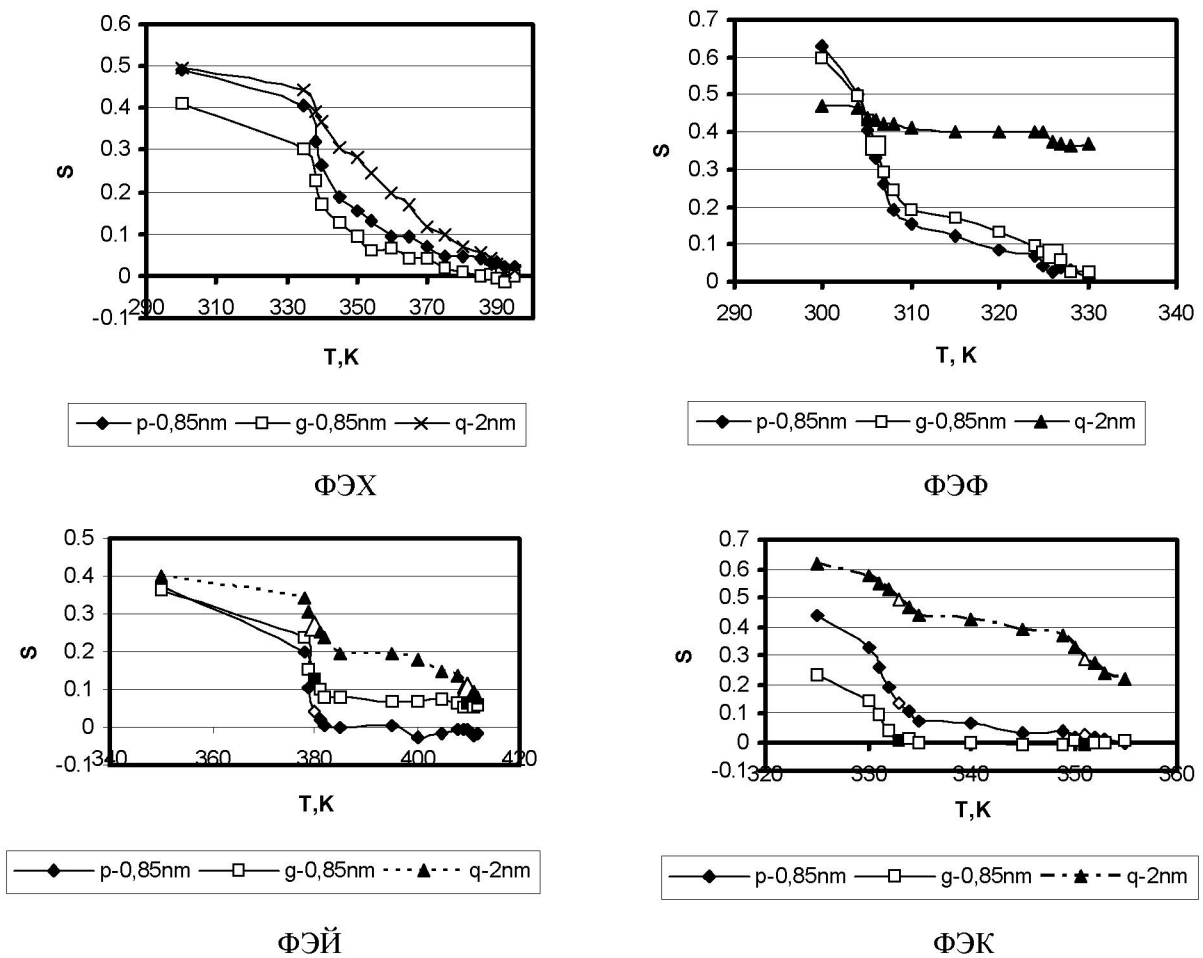


Рис. 5. Температурная зависимость S соединений АПЭФ при планарной (р) и гомеотропной (g) ориентациях с различными значениями r_{vdw} и зарядовыми состояниями (q)

поведения кластера нематических жидких кристаллов с $\Delta\varepsilon < 0$ необходимо проводить при значениях $r_{vdw} = 2$ нм с заданием зарядового состояния.

2. Поведение молекул АПЭФ при температурном воздействии.

Результаты исследований зависимостей $V(T)$ для кластеров с участием молекул АПЭФ – ФЭХ, ФЭК, ФЭЙ и ФЭФ показали, что характер изменения соответствующих кривых схож с поведением кривой на рис. 1, А. Из зависимостей $P(T)$ для этих соединений следует, что они в основном наиболее заметно расширяются в направлении осей OX и OZ .

Увеличение радиуса r_{vdw} до 2 нм приводит к возрастанию степени упорядоченности во всех кластерах исследуемых соединений АПЭФ, как это видно на рис. 5. Влияние ориентации подложки оказалось не столь существенным по сравнению с влиянием радиуса r_{vdw} и различным: для соединений ФЭХ и ФЭК S было большим при планарной ориентации, а для ФЭЙ и ФЭФ – меньшим. По-видимому, это может быть связано с

особенностями межмолекулярного взаимодействия.

Для соединений ФЭХ, ФЭФ и ФЭЙ характерно наличие точки перегиба в области мезофазы: для ФЭХ она наблюдается при температуре 354 К, для ФЭФ – 310 К, для ФЭЙ – 385 К. Перегиб же на кривой для ФЭК наблюдается вблизи области фазовых переходов. Это может быть связано с распадом димеров, образование которых характерно для полярных соединений, учитывая их антипараллельное расположение в исходном кластере. Для достижения лучшего соответствия результатов моделирования экспериментальным данным было изменено расположение молекул соседних слоев в направлении OZ по отношению друг к другу для кластеров, состоящих из ФЭЙ и ФЭК при $r_{vdw} = 2$ нм. При этом значении молекулы ФЭЙ соседних слоев располагались антипараллельно по отношению друг к другу, а молекулы ФЭК – параллельно.

Необходимо отметить, что в случае соединений ФЭЙ и ФЭК увеличение r_{vdw} приводит к

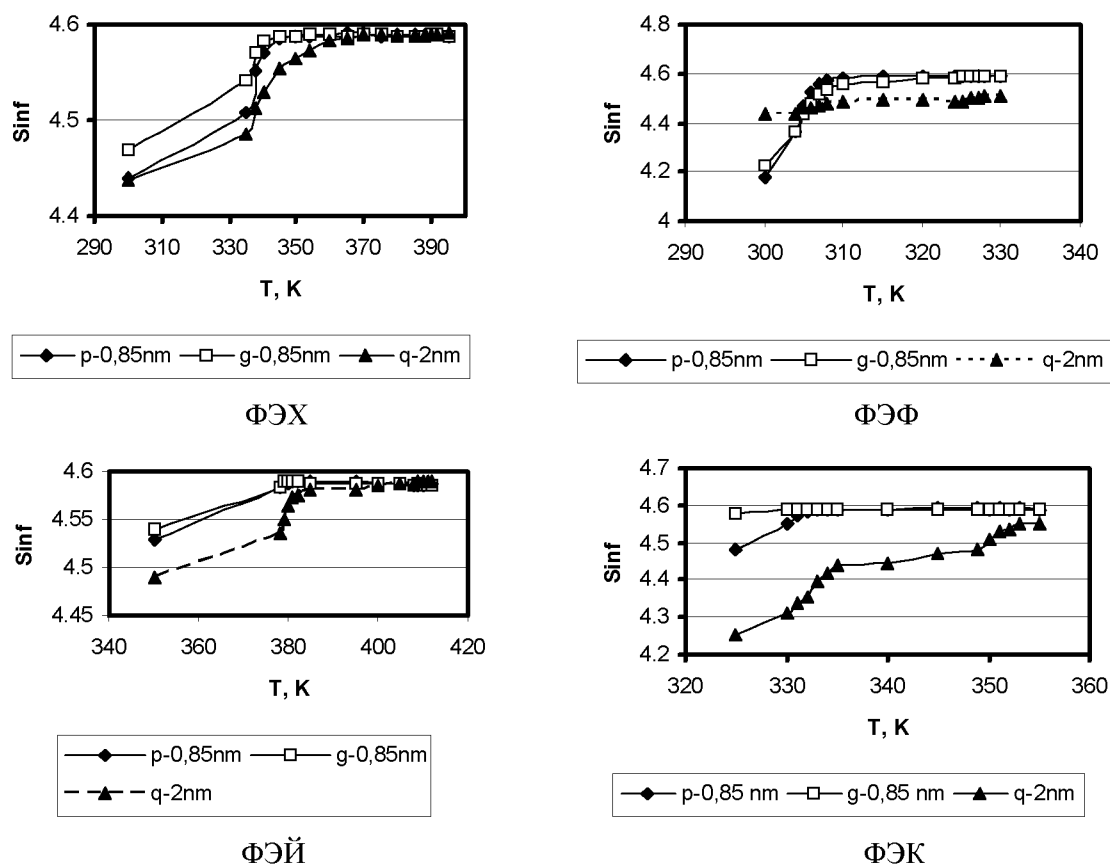


Рис. 6. Температурная зависимость S_{inf} некоторых АПЭФ при планарной (p) и гомеотропной (g) ориентациях с различными значениями r_{vdw} и зарядовыми состояниями (q)

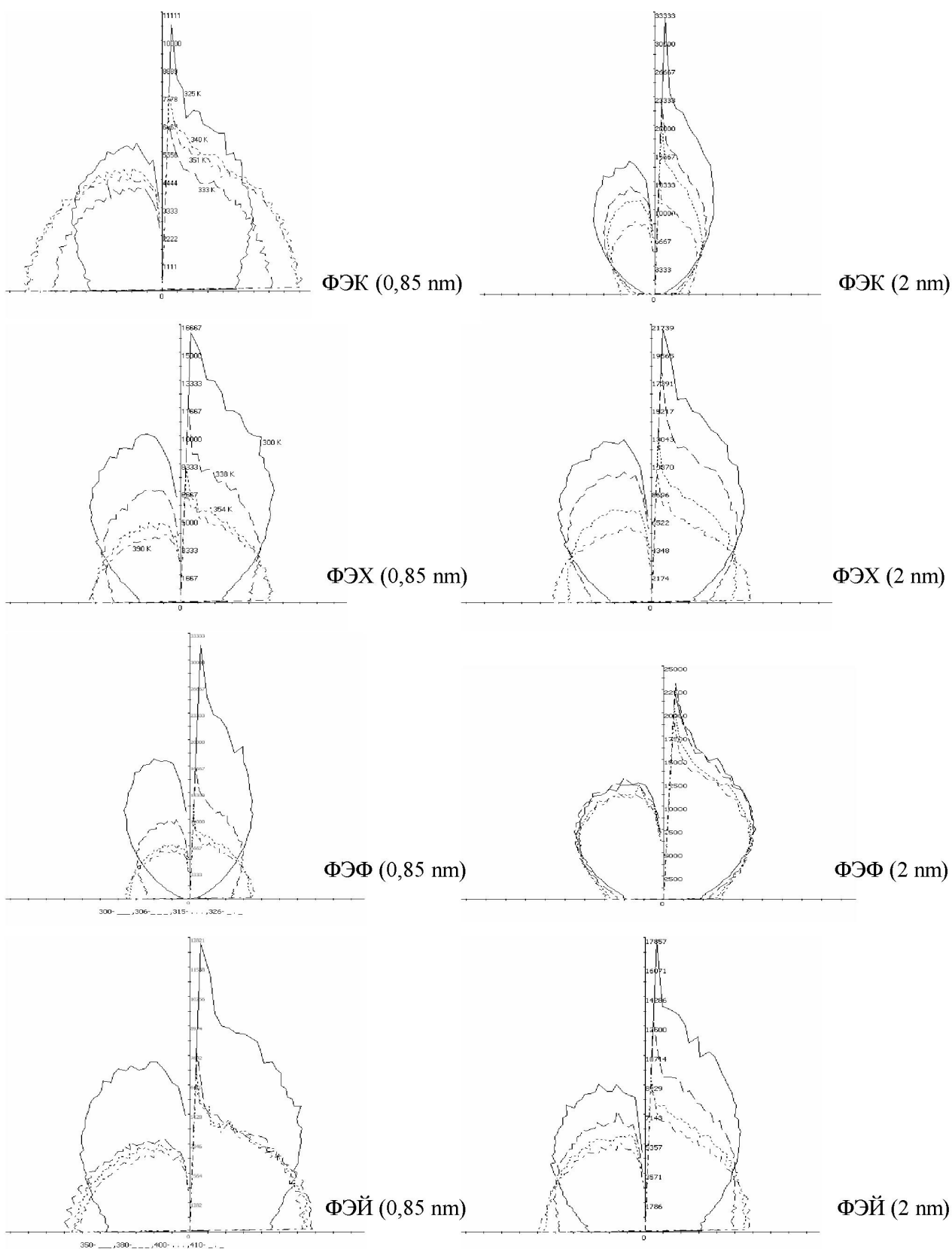


Рис. 7. Температурная зависимость $D(T)$ некоторых АПЭФ при различных γ_{vdw} и фазах: кристалл, плавление, мезофаза и просветление (см. рис. 1, Б)

большему соответствию $S(T)$ с экспериментальными данными [12, 13]. В то же время наблюдается уменьшение в изменении этой величины для ФЭФ.

Исследования $S_{inf}(T)$ (см. рис. 6) подтверждает вывод о том, что наиболее сильное влияние на упорядоченность системы оказывает увеличение r_{vdw} , приводящее к усилению межмолекулярного взаимодействия. Влияние ориентации подложки заметно лишь на начальной стадии отжига.

Это находит свое подтверждение в зависимостях $D(T)$ для этих соединений: при увеличении r_{vdw} происходит увеличение асимметричности формы кривой и наблюдается лучшее разрешение кривых, характерных для различных фазовых состояний (см. рис. 7). При этом растет значение степени упорядоченности (рис. 5). В случае кластера с ФЭФ, как отмечалось выше, степень упорядоченности слабо меняется, не достигая нулевого значения в точке просветления, при этом S_{inf} и S в этой точке имеет выраженный перегиб.

Как и в случае с МВВА, в левой и правой части $D(T)$ всех кривых на рис. 7 наблюдаются общие точки пересечения. Она особенно четко проявляется на кривых, соответствующих наибольшему приближению к экспериментальным данным.

Асимметрия левой и правой части меньше по сравнению с молекулой МВВА. Отношение максимальных значений левой и правой частей этой функции составляет $\sim 1,7$ (ФЭХ, ФЭК) и $\sim 3,9$ (МБВА). При разупорядочении они составляют $\sim 1,4$ и $\sim 2,0$ соответственно. Можно предположить, что наблюдаемая разница обусловлена различием в межмолекулярном взаимодействии за счет особенностей в структуре остова исследуемых соединений [26–29], что подтверждается и данными по энтропии.

Как отмечалось выше, разница между левой и правой частью кривой $D(\alpha)$ обусловлена, по видимому, расположением основной части кластера в виде «елочки» с чередующимися рядами параллельных и антипараллельных молекул. Уменьшение этого соотношения для кластеров с молекулами АПЭФ свидетельствует о более равномерном распределении в пространстве молекул, а значит и о меньшей упорядоченности.

Проведенные эксперименты по компьютерному моделированию поведения нематических жидких кристаллов показывают необходимость

правильного выбора межмолекулярного взаимодействия. Установлено влияние расположения молекул в исходном состоянии на динамику поведения при температурном воздействии. Необходимо отметить, что соединения АПЭФ с фтором с увеличением r_{vdw} становятся инерционными по отношению к температурным воздействиям. Этот результат требует дополнительных исследований, так как влияние фтора часто оказывается определяющим на упорядоченность жидкокристаллических систем [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. Corner J. // Proc. R. Soc. Lond. **A 192**, 275 (1948).
2. Berne B.J., Pechukas P. // J. Chem. Phys. **56**, 4213 (1972).
3. Kushick J., Berne B.J. // J. Chem. Phys. **64**, 1362 (1976).
4. Gay J.G., Berne B.J. // J. Chem. Phys. **74**, 3316 (1981).
5. Berardi R., Fava C., Zannoni C. // Chem. Phys. Lett. **236**, 462 (1995).
6. Cleaver D.J., Care C.M., Allen M.P., Neal M.P. // Phys. Rev. E **54**, 559 (1996).
7. Berardi R., Fava C., Zannoni C. // Chem. Phys. Lett. **297**, 8 (1998).
8. Berardi R., Zannoni C. // J. Chem. Phys. **113**, 5971 (2000).
9. Allen M.P., Germano G. // Mol. Phys. **104**, 3225 (2006).
10. Zannoni C. 9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon, Portugal, July 2-6 (2007). Book Abstracts, KL2.
11. Satoh K. 9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon, Portugal, July 2-6 (2007). Book Abstracts, PF8.
12. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. // Ж. Физ. хим. **73**, 2085 (1999).
13. Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. // Ж. Физ. хим. **76**, 1891 (2002).
14. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. 9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon, Portugal, July 2-6, 2007, Book Abstracts, PF13.
15. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Труды международной научно-теоретической конференции «Молекулярная спектроскопия и квантовая химия органических соединений». Караганда, 15 сентября, 47 (2004).
16. Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. **91**, 43 (1995).
17. Lindahl E., Hess B., van der Spoel D. // J. Mol. Mod. **7**, 306 (2001).
18. D. van der Spoel, Lindahl E., Hess B., A. R. van Buuren, Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., A. L. T. M. Sijbers, Feenstra K.A., R. van Drunen, Berendsen H. J. C. Gromacs User Manual version 3.2 . www.gromacs.org (2004)
19. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.
20. Sinclair E.J., Carr E.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 303 (1976).
21. Брайян Р.Ф. // Ж. Структ. хим. **23** 154 (1982).
22. Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшица Л.В. // Ж. Физ. хим. **74**, 1951 (2000).

23. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., DiNola A., Haak J.R.
// J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
24. Мұлдахметов З.М., Агельменев М.Е., Братухин С.М.
и др. // Изв. НАН РК. Сер. хим. **360**, 49 (2006).
25. Shannon C.E. // The Bell System Tech. Journ. **27**, 379
(1948).
26. Gray G.W., Winsor P.A. Liquid Crystals and Plastic
Crystals. John Wiley and Sons, New York (1974).
27. Thiemann T., Vill V. // Lid.Cryst. **22**, 519 (1997).
28. Kranz H., Vill V., Meyer B. // J. Chem. Inf. Comput.
Sci. **36**, 1173 (1996).
29. Schroder R., Kranz H., Vill V., Meyer B. // J. Chem. Soc.
Perkin Trans. **2**, 1685 (1996).
30. Sasada Y., Monobe H., Ueda Y., Shimizu Y. 9th European
Conference on Liquid Crystals, Lisbon, Portugal, July 2-6, 2007,
Book Abstracts, PA22.

Резюме

Сұйық кристалдардың қосылысымен бірге көрсетілген кластерлердің компьютерлік модельдерінің қорытындысы ұсынылды. Молекулалардың мезофазада орналасуы және молекула аралық әрекеттесуінің фазалық ауысу процестеріне әсерінің сипаты анықталды.

Summary

The results of computer modeling of clusters with participation of liquid crystal compounds are submitted. The character of the arrangement of molecules in mesomorphic phase and influence of intermolecular interaction on the processes occurring at phase transitions are established

Поступила 18.09.07г.