

*М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН,  
В.В. ПОЛИКАРПОВ, М.М. БУКЕНОВ, Г.С. БЕКТАСОВА, Д. ЕРБОЛАТУЛЫ*

(Институт органического синтеза и углехимии, Караганда)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

### **Аннотация**

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения смектических жидких кристаллов, расположенных на поверхности одностенной углеродной нанотрубки. Установлено влияние структуры молекул на процессы, происходящие в системе при воздействии температуры и электрического поля.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, жидкие кристаллы, квантово-химический метод, радиальная функция, мезоморфизм, фуллерен, кластеры, нанотрубки.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, кванттық-химиялық әдіс, радиальды функция, мезоморфизм, фуллерен, кластерлер, нанотүтіктер.

**Keywords:** computer modeling, liquid crystals, quantum-chemical method, radial function, mesomorphism, fullerene, clusters, nanotubes.

Возрастающий интерес к нанокompозитным углеродистым материалам, полученным на основе фуллеренов, нанотрубок и графена, связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности. Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных нанотрубок.

Как показали зарубежные исследования [1-4], добавление углеродных нанотрубок даже в небольших количествах способно существенно изменить физико-химические свойства жидких кристаллов. Например, в работах [5-6] показано, что при введении углеродных нанотрубок жидкий кристалл способен выполнять функции оптического затвора, т.е. на основе одного вида жидкокристаллического соединения реализуется оптоэлектронное устройство. Очевидно, что подобные эффекты во многом определяются межмолекулярным взаимодействием между компонентами системы жидкий кристалл - нанотрубка.

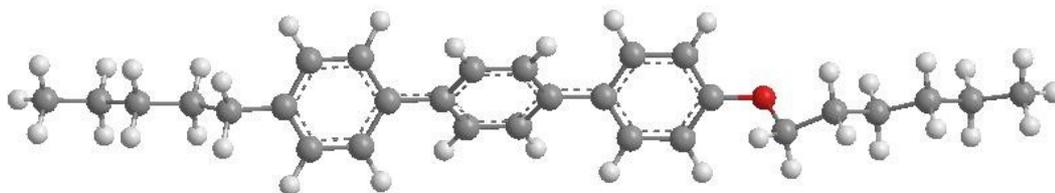
Для решения подобных задач активно используется компьютерное моделирование большого ансамбля частиц методом молекулярной динамики [7-12]. Такой подход позволяет не только проанализировать имеющиеся экспериментальные данные, но и прогнозировать наиболее эффективные способы формирования композитов с заданными

свойствами. Успешная реализация этого метода определяется максимально возможным приближением такого исследования к эксперименту. Как было показано в [13], моделирование поведения нематических жидких кристаллов без граничных условий при временах, рекомендованных в [7-11], приводит к потере корректности постановки самого эксперимента. В то же время, полученные нами результаты позволяют утверждать, что такой эксперимент является вполне корректным для учета жидкого агрегатного состояния жидких кристаллов. Развитый нами метод моделирования показал свою эффективность при исследовании различных видов жидких кристаллов разного состава и строения. В числе исследованных были нематические жидкие кристаллы на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов, впервые синтезированные и экспериментально изученные в нашем институте. Поэтому актуальность исследований в этом направлении заключается в дальнейшем развитии данного метода моделирования с целью изучения процессов, происходящих в композиционных материалах на основе смектических жидких кристаллов (ЖК) и одностенных углеродных нанотрубок (УНТ).

Результаты исследований в области нанотехнологий показывают важность учета не только структурных особенностей соединений, но и их пространственного расположения относительно друг друга, в котором часто проявляются свойства молекул к самоорганизации. В этом смысле показательна работа [14], где проведено экспериментально детальное исследование этих процессов в стержнеобразных жидких кристаллах, имеющих в остове три бензольных кольца, и терминальные алифатические цепи при вариации положения атома фтора в остове молекулы. Показано, что изменение положения атома фтора в молекуле существенно меняют тип мезоморфизма, температуры фазовых переходов и другие физико-химические свойства. При этом выявляется сложная картина влияния строения молекулы на исследуемые свойства. Проведенные нами эксперименты по компьютерному моделированию поведения некоторых из этих соединений показали, что наличие атома фтора приводит к увеличению конформаций, отличающихся углами между остовом и алифатической цепью, а вариации этого угла меньше при отсутствии в молекуле атома фтора. Было показано, что при отсутствии атома фтора объем ячейки с увеличением температуры отжига уменьшается, а при его наличии – увеличивается при планарной и гомеотропной ориентации подложки, что связано в последнем случае с движением всего ансамбля молекул относительно направления электрического поля. Влияние же на процессы самоорганизации таких систем УНТ является интересным с точки зрения их практического применения. Появление течения нематических ЖК на поверхности таких наноструктур, как прямоугольной формы графена – риббона и одностенных УНТ [15, 16], ставит вопрос о возможном появлении течения в смектических ЖК.

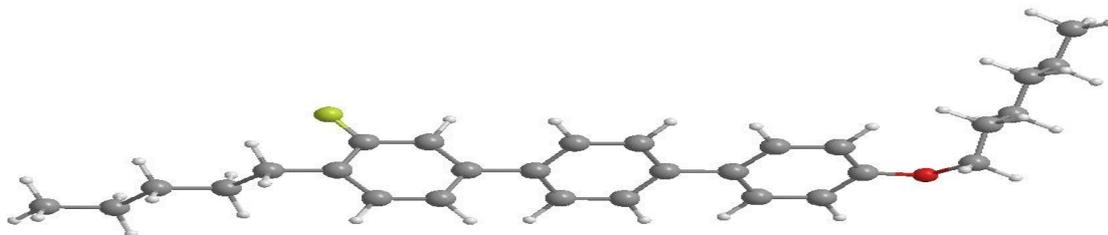
Для решения данной задачи нами был использован метод молекулярной динамики в приближении жидкого агрегатного состояния [13, 17] для моделирования процессов, происходящих при фазовых переходах в таких соединениях.

Геометрия исходных соединений была определена с помощью квантово-химического метода MNDO. Их структуры с экспериментально определенными температурами [14] представлены на рисунке 1.



Cr 478 SmB 489 SmA 501 Iso Liq

1ph



Cr 449 SmA 483 Iso Liq

2ph



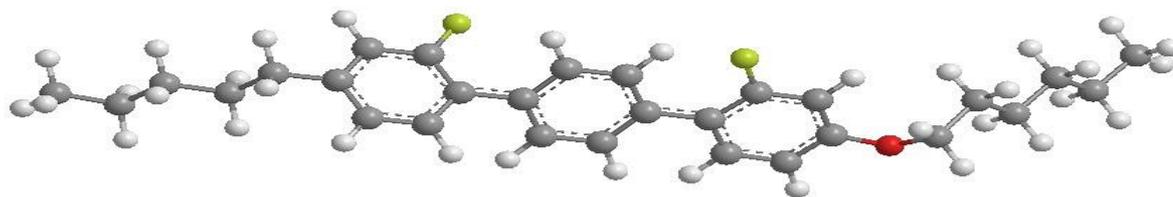
Cr 388 SmC 404 N 439 Iso Liq

3ph



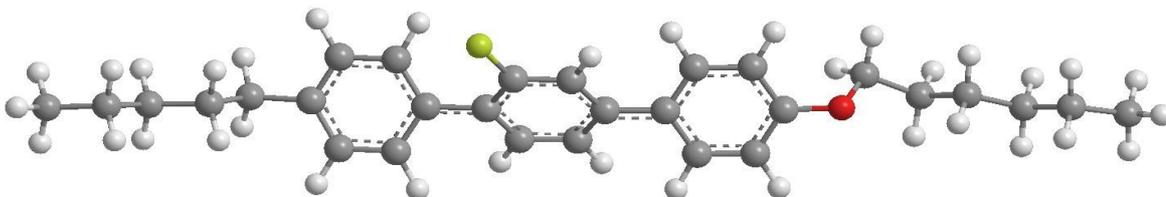
Cr 334 N 395 Iso Liq

4ph



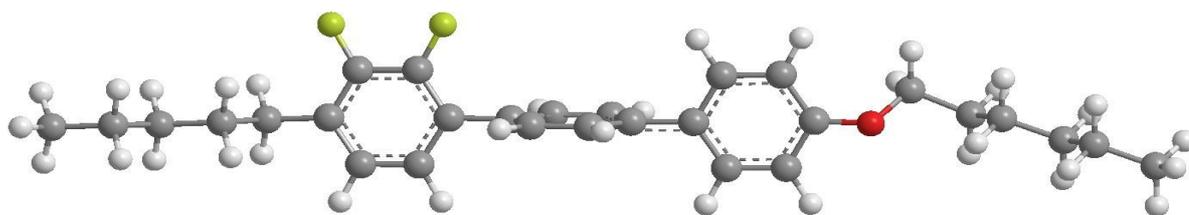
Cr 318 N 404 Iso Liq

5ph



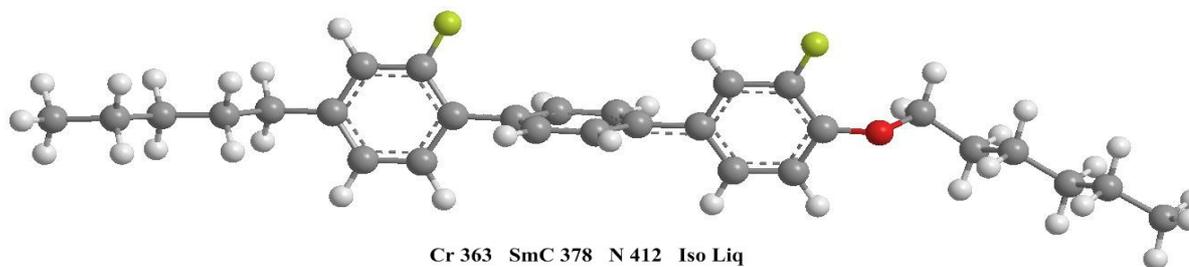
Cr 343 G 351 SmB 363 SmI 366 SmC 391 SmA 388 N 439 Iso Liq

6ph



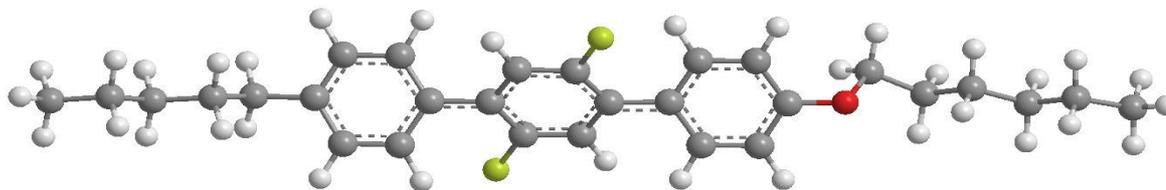
Cr 374 SmC 429 SmA 440 N 444 Iso Liq

7ph



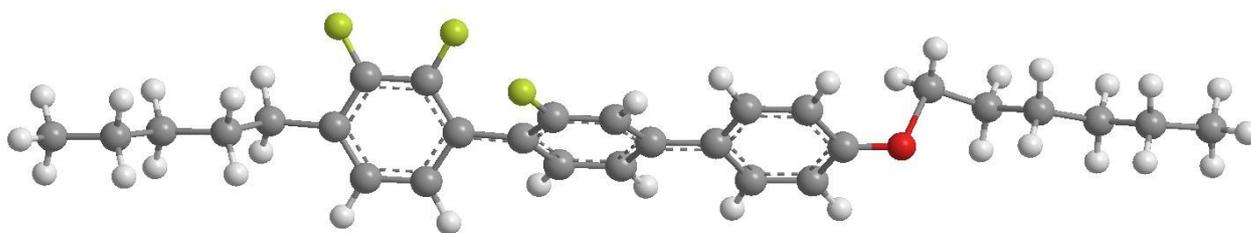
Cr 363 SmC 378 N 412 Iso Liq

8ph



Cr 324 N 390 Iso Liq

9ph



Cr 320 SmC 364 N 382 Iso Liq

10ph

Темно серый – углерод, светло серый – водород, красный – кислород, зеленый – фтор.

Рисунок 1 – Геометрия исследуемых ЖК молекул 6ph, 7ph, 8ph, 9ph, 10ph

Как видно на рисунке 1, присоединение атома фтора в различных положениях приводит к изменению углов между алифатическими цепями, содержащими атом кислорода, и остовом, а также компланарности бензольных колец остова. Это определяет различия дипольных моментов теплот образования и типа мезоморфизма молекул (таблица 1). Как было установлено [14], наличие атома фтора в *орто*-положении по отношению к крайнему бензольному кольцу приводит к отсутствию нематической фазы (молекула 2ph). В тоже время, присоединение атома фтора внутри остова приводит к наличию только нематической фазы (4ph, 5 ph и 9ph). Поэтому самоорганизация исследуемых молекул изменяется с типом мезоморфизма.

Таблица 1 – Теплоты образования, дипольные моменты D, угол между остовом и алифатической цепью молекул

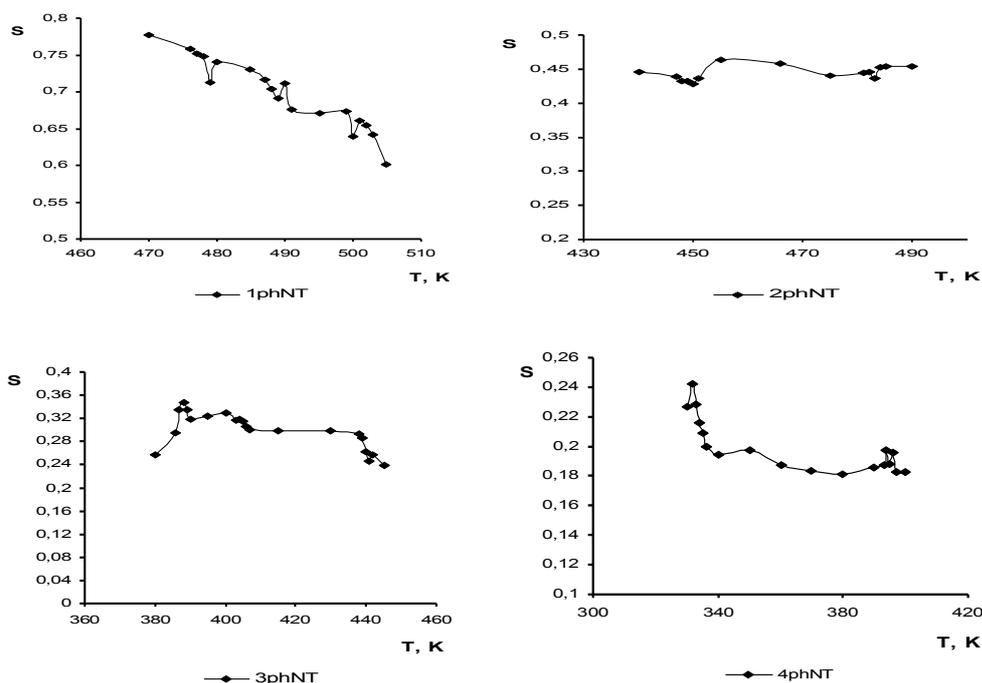
Тип молекулы	Теплота образования, ккал/моль	D, Дебай	Угол, градус
1ph	5.71388	1.736	-143.3
2ph	-65.44475	1.954	-85.6
3ph	-65.49957	0.923	-82.2
4ph	-106.94127	1.559	-81.6
5ph	-103.84668	1.999	-110.8
6ph	-16.49995	2.690	-144.6
7ph	-108.27709	2.735	-155.7
8ph	-109.93644	4.143	-141.0

9ph	-18.62541	2.077	-143.8
10ph	-72.71623	5.085	-147.3

Большие углы между остовом и алифатической цепью приводят к увеличению пространства, занимаемого исходным кластером из трех слоев исследуемых молекул, расположенных вокруг УНТ. Это, в свою очередь, увеличивает количество молекул в кластере (таблица 2).

Тип структуры УНТ соответствовал зигзаг-структуре (12, 0). Длина УНТ составляла – 29,92 нм, радиус трубки – 0,475 нм. Количество молекул ЖК варьировалось от 330 до 620 молекул при трехслойном расположении (таблица 2). Расстояния между плоскостями (OZ) были в пределах от 0,5 нм до 1,1 нм, по OY – от 2 нм до 3 нм, по OX – 0,8 нм. Расстояние C-C в УНТ составляло 1,421 Å. Вариации в расстояниях связаны с различиями 10 видов исследованных ЖК.

Проведенные предварительные эксперименты по моделированию созданных кластеров с использованием УНТ позволили подобрать оптимальные параметры эксперимента. Был создан входной файл для формирования кластера, в котором учитывалось расстояние между молекулами, рядами и слоями кластера в направлениях XYZ. Методика приготовления и проведения эксперимента соответствовала [13, 17].



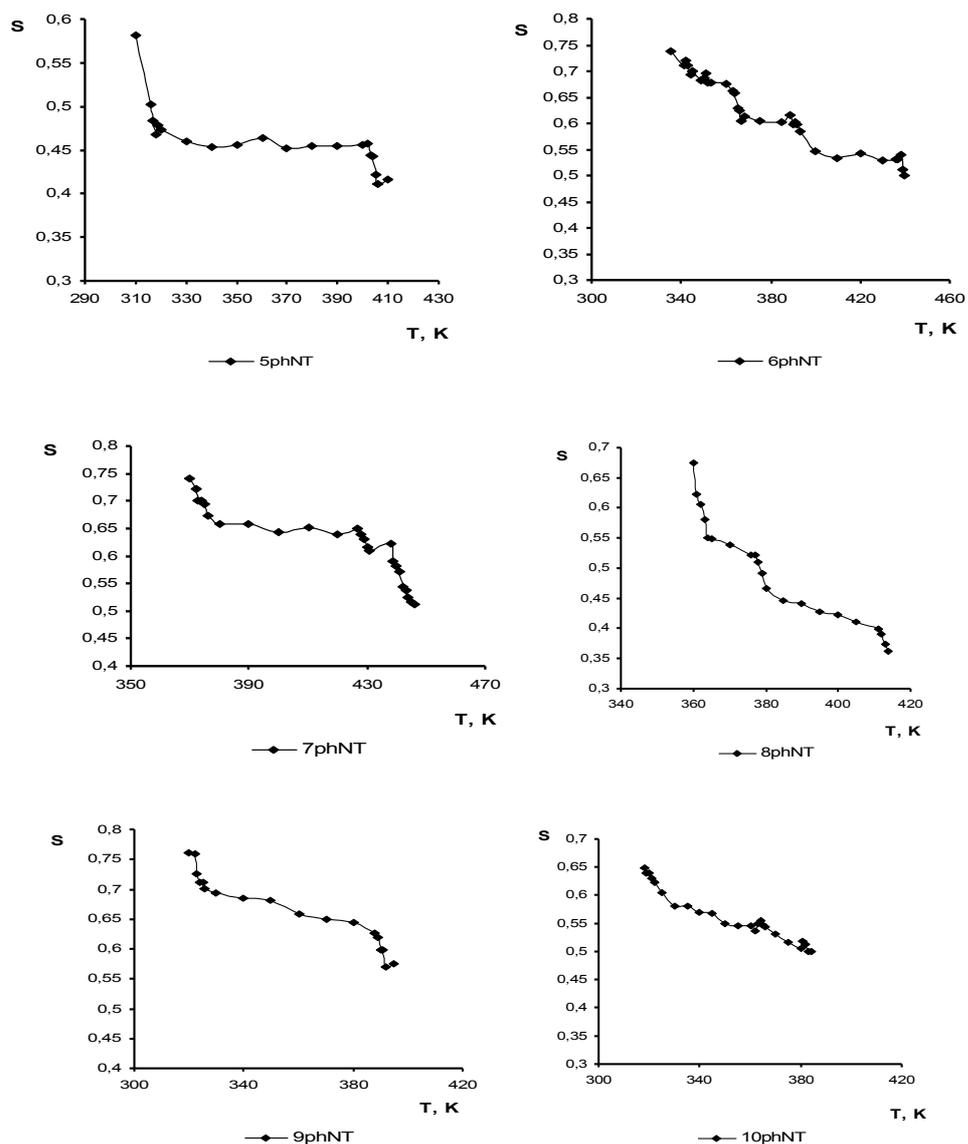


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений

Таблица 2 – Расстояния между молекулами в исходных кластерах и их количество

Тип молекулы	Расстояние по OX	Расстояние по OY	Расстояние по OZ	Количество молекул в кластере
1ph	0,8	3	0,5	330
2ph	0,8	2,5	0,8	390
3ph	0,8	2	1,1	620
4ph	0,8	2	1,1	620
5ph	0,8	2,5	1,1	620

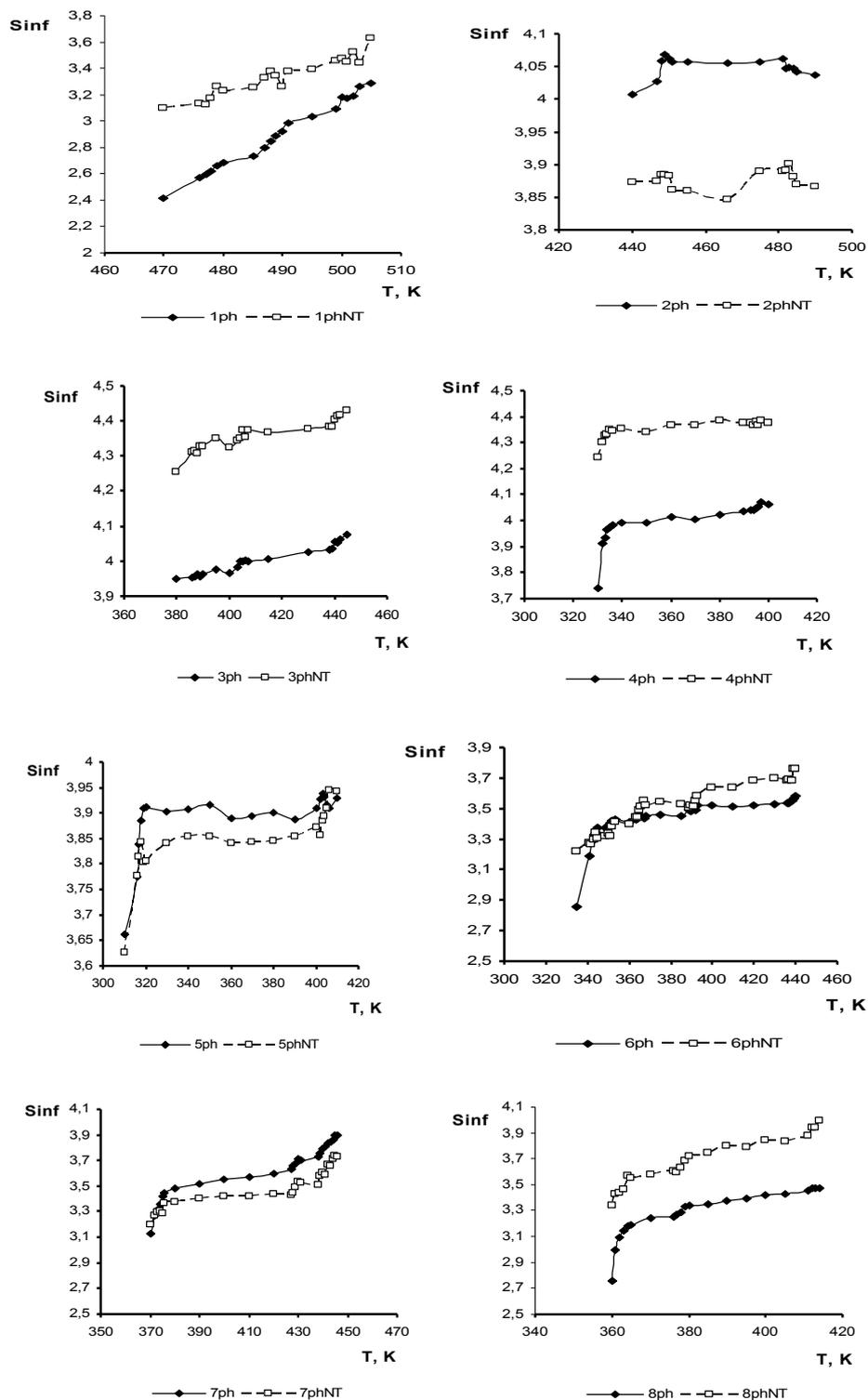
6ph	0,8	3	0,6	330
7ph	0,8	3	0,7	430
8ph	0,8	3	0,7	430
9ph	0,8	3	0,6	380
10ph	0,8	3	0,6	380

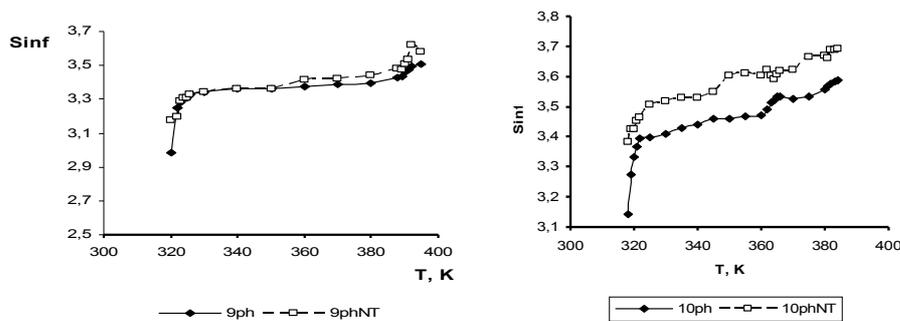
Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [18] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [13, 17]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно боковой поверхности УНТ в присутствии электрического поля, направление которого было в основном параллельно УНТ. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло  $1,0 \cdot 10^7$  В/м.

Как видно на рисунке 2, с ростом температуры степень упорядоченности для различных молекул имеет разный характер изменения.

Для молекулы без атома фтора 1ph в области фазовых переходов (478 К, 489 К, 501,5 К, рис. 1) на кривых  $S(T)$  наблюдаются характерные перегибы, сопровождающиеся уменьшением этой величины с ростом температуры. Однако присоединение атома фтора к молекулам существенно усложняет характер кривых  $S(T)$ . Несмотря на наличие перегибов в области фазовых переходов (рис. 1), в случае атома фтора в *орто*-положении (2ph) степень упорядоченности слабо изменяется, что может быть связано как с ее смектичностью, так и усилением межмолекулярного взаимодействия по сравнению с 1ph за счет наличия атома фтора. Последнее является причиной общего уменьшения степени упорядоченности 2ph относительно 1ph. Появление атома фтора в *мета*-положении на терминальном кольце остова (3ph и 4ph) приводит к общему уменьшению степени упорядоченности по сравнению с 1ph и ее слабому изменению с ростом температуры. Эта тенденция наблюдается для молекулы 5ph, в которой происходит присоединение атома фтора в *мета*-положении к двум терминальным бензольным кольцам. При этом значения степени упорядоченности близко к случаю 2ph. Однако изменение положения атома фтора на одном из колец с *мета*- на *орто*-положение (8ph) приводит к росту степени упорядоченности и появлению монотонного уменьшения этой величины с ростом температуры. Для всех других ситуаций с положением атома фтора (6ph, 7ph, 9ph, 10ph) возрастает упорядоченность и наблюдается ее уменьшение с ростом температуры. Такие различия, по-видимому, обусловлены как взаимодействиями молекул внутри кластера, а также ЖК молекул с УНТ.

Влияние УНТ на упорядоченность исследуемых молекул можно видеть на кривых температурных зависимостей информационной энтропии для случаев без и с УНТ (рис. 3). Ранее нами были исследованы кластеры с данными соединениями размерами 10x10x15 молекул, расположенные на подложке из этих же молекул. К сожалению, из-за движения самого кластера, расчеты степени упорядоченности для некоторых молекул оказались затруднительными. Поэтому для сравнения была выбрана информационная энтропия.





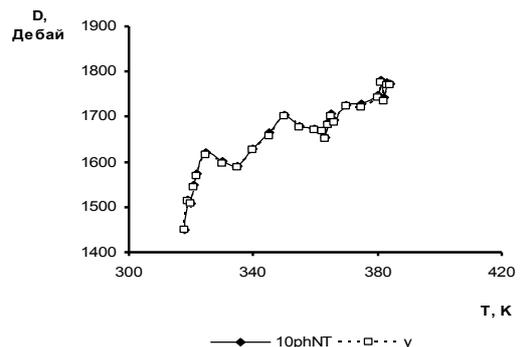
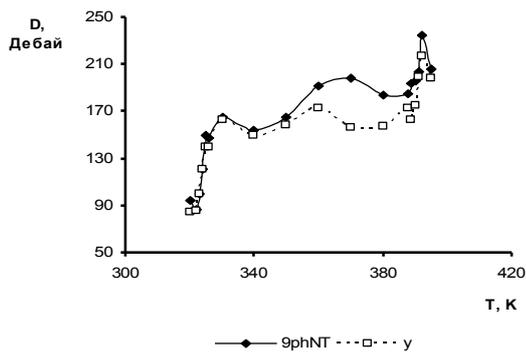
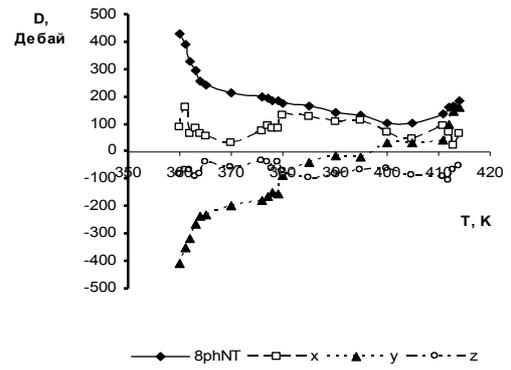
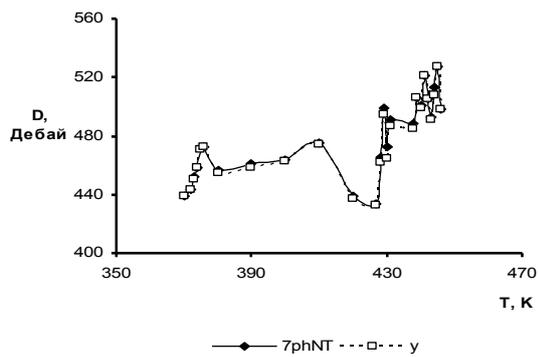
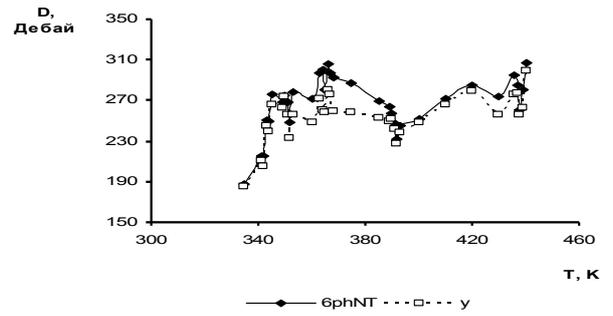
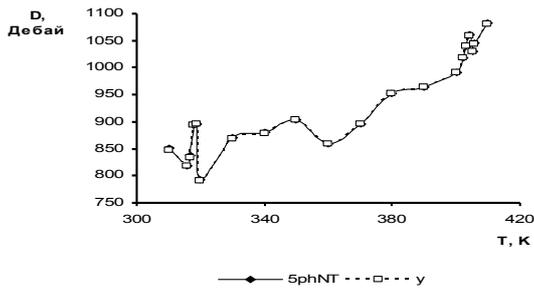
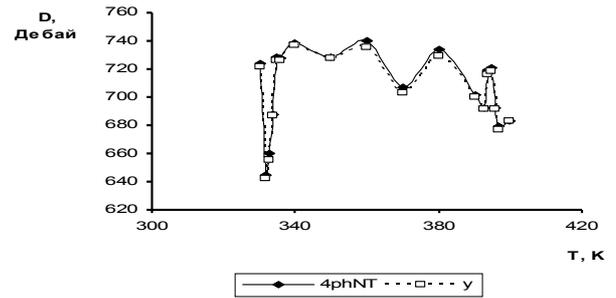
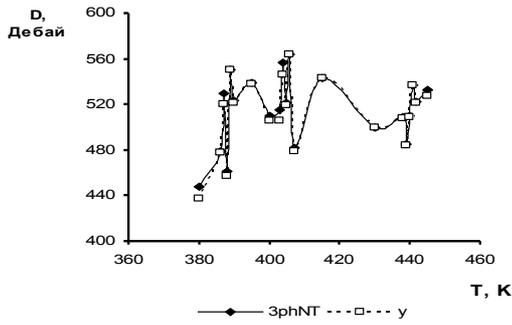
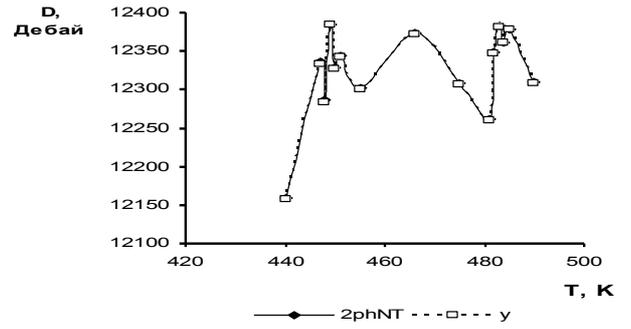
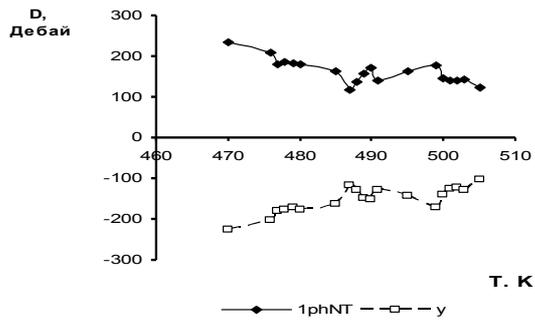
Индекс НТ соответствует случаю наличия УНТ в качестве подложки.

Рисунок 3 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений

при отсутствии и присутствии нанотрубки

Как видно на рисунке 3, УНТ заметно увеличивает энтропию для 1ph, уменьшая упорядоченность молекул кластера. Это влияние незначительно, когда присоединение атома фтора происходит на среднем бензольном кольце (6ph, 9ph), хотя и в этом случае наблюдается незначительное уменьшение упорядоченности. Это можно объяснить, что для них более существенным является межмолекулярное взаимодействие между молекулами кластера. При этом для молекул – 1ph, 6ph, 9ph – наблюдается наличие достаточно малых значений энтропии как в присутствии, так и в отсутствии УНТ. Определяющая роль взаимодействия атомов остова находит свое проявление при анализе кривых зависимостей  $Sinf(T)$  для 7ph и 10ph. Добавление атома фтора к среднему бензольному кольцу (10ph) приводит к увеличению этого взаимодействия, что проявляется в изменении влияния УНТ на упорядоченность этой молекулы по сравнению с 7ph. Как видно на рисунке 3, появление УНТ приводит к росту упорядоченности для молекул 2ph, 5ph и 7ph. Появление дополнительного атома фтора во внутренней части остова 7ph приводит к уменьшению влияния УНТ и росту упорядоченности по сравнению с 2ph. Изменение положения атома фтора на втором крайнем бензольном кольце 5ph приводит к тому, что влияние УНТ становится более значимым, чем в 8ph.

Таким образом, упорядоченность ЖК определяется двумя конкурирующими взаимодействиями – молекул ЖК с УНТ и между самими молекулами. Учитывая, что в данных соединениях варьируется положение атома фтора, влияющего на их полярность, интересным становится динамика изменения суммарного дипольного момента молекул кластера. На рисунке 4 представлена температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых молекул.



$y$  – компонента суммарного дипольного момента по ОУ.

Рисунок 4 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента молекул кластера

и ее составляющей по оси ОУ

Как видно на рисунке 4, изменение суммарного дипольного момента определяется ее  $Y$ -компонентой, которая совпадает с направлением директора в исходных кластерах и направлением оси УНТ. Можно предположить, что при воздействии температуры и электрического поля, которое направлено вдоль оси УНТ, молекулы в основной массе не теряют эту пространственную ориентацию. Стоит отметить, что при отсутствии УНТ изменение суммарного дипольного момента происходит чаще с  $Z$ , иногда с  $X$  составляющими, но ни разу с  $Y$  компонентой. Это, по-видимому, связано с уже упоминавшимся фактом движения всего кластера при температурном воздействии. Эта закономерность не столь очевидна в присутствии УНТ для молекулы  $9ph$ , где все составляющие дают заметный вклад в суммарный дипольный момент, Однако и здесь вклад  $Y$  компоненты является наибольшим по сравнению с другими составляющими.

Анализ температурных зависимостей объема ячейки, в которых находились исследуемые кластеры, показывает их рост с увеличением температуры и наличием характерных перегибов в области фазовых переходов (рис. 1).

Для анализа изменения положения молекул при воздействии температур и электрического поля были рассчитаны радиальные функции распределения молекул относительно геометрического центра исследуемой системы. Он находился на середине оси УНТ. На рисунке 5 и в таблицах 3-11 приведены данные по функции радиального распределения плотности молекул [18] при различных фазовых состояниях.

Радиальная функция распределения (РФР) или функция парной корреляции  $g_{AB}(r)$  между частицами типов А и Б определяется следующим образом:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}$$

(1)

где —  $\langle \rho_B(r) \rangle$  плотность частиц типа Б на расстоянии  $r$  вокруг частиц А, и  $\langle \rho_B \rangle_{local}$  — плотность частиц типа Б, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом  $r_{max}$ .

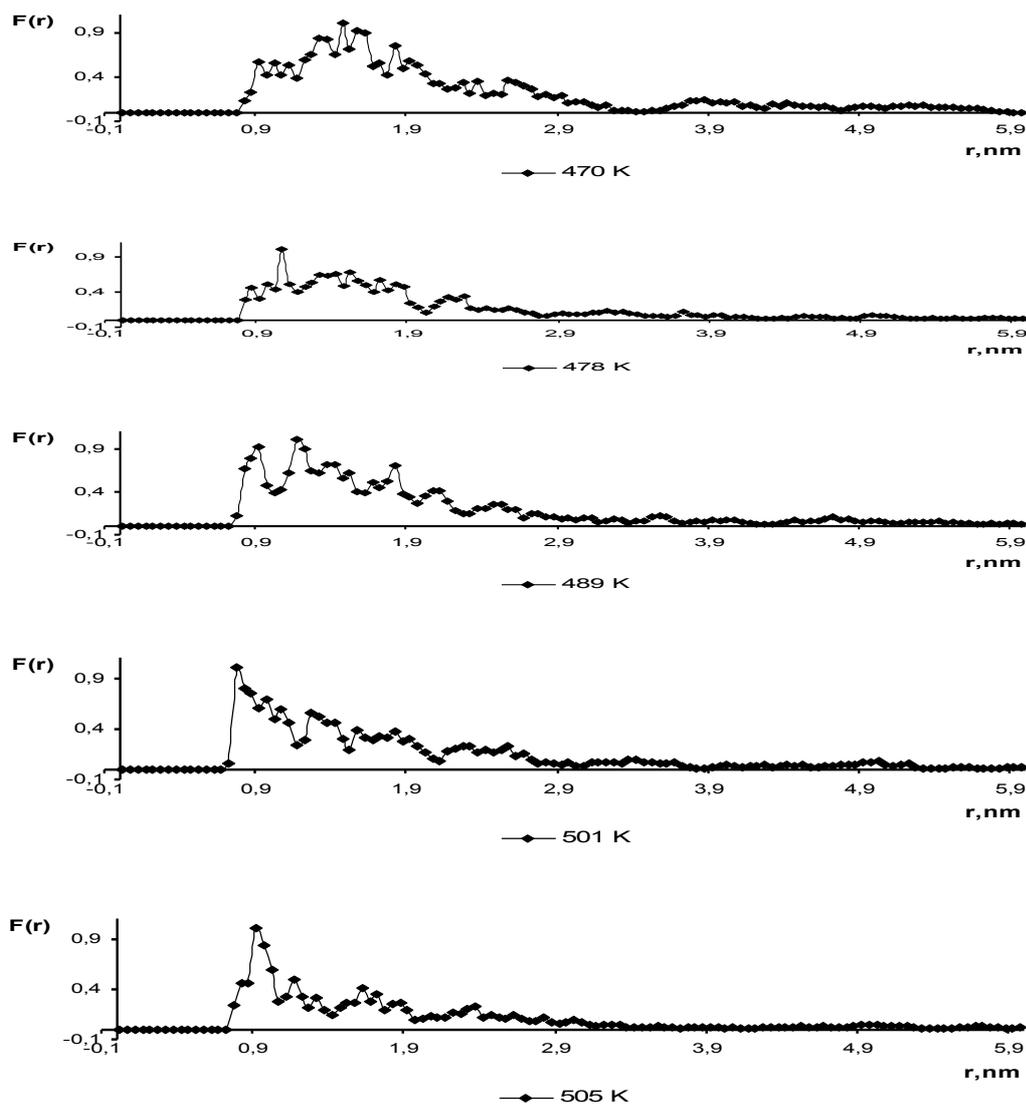


Рисунок 5 – Функции радиального распределения плотности молекулы 1рh при различных фазовых состояниях

Таблица 3 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 2рh при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
440	<b>0,875(1)</b> 1,025(0,93) 1,225(0,68) 1,375(0,64) 2,025(0,71) 2,325(0,49) 2,775(0,36)
449	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,51) 1,025(0,59) 1,325(0,81) 1,475(0,45) 1,575(0,58) 1,875(0,51) 1,975(0,51) 2,225(0,29) 2,625(0,22)
466	<b>0,775(1)</b> 0,925 (0,42) 1,025(0,66) 1,175(0,33) 1,325(0,62) 1,575(0,59)

	1,875(0,41) 1,975(0,43) 2,075(0,54) 2,325(0,25)
483	0,825(0,53) <b>0,925(1)</b> 1,275(0,58) 1,475 (0,77) 1,975(0,49) 2,125(0,55)
490	0,775(0,63) 0,975(0,86) 1,325(0,77) <b>1,525(1)</b> 2,175(0,53) 2,475(0,4)

Таблица 4 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 3рh при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
380	0,975(0,40) 1,875(0,51) 1,975(0,61) 2,325(0,69) 2,425(0,79) 2,825(0,97) <b>3,025(1)</b> 3,275(0,92) 3,925(0,51) 4,075(0,36) 4,275(0,30) 4,625(0,49) 3,775(0,47) 5,125(0,36) 5,275(0,45) 5,725(0,24) 6,225(0,22)
388	0,775(0,79) 0,975(0,55) 1,425(0,82) <b>1,775(1)</b> 1,975(0,75) 2,475(0,70) 2,575(0,63) 2,475(0,38) 3,425(0,33)
405	0,775(0,80) 1,275(0,75) 1,525(0,51) 1,725(0,81) <b>1,875(1)</b> 2,125(0,63)
440	0,825(0,8) 1,175(0,50) 1,475(0,60) <b>1,675(1)</b> 1,875(0,61) 2,225(0,63) 3,175(0,29)
445	0,825(0,81) 1,175(0,3) <b>1,475(1)</b> 1,875(0,47) 2,275(0,54)

Таблица 5 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 4рh при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
330	1,525(0,14) 1,825(0,49) 2,125(0,74) 2,275(0,69) 2,425(0,85) 2,675(0,71) 2,825(0,83) <b>2,925(1)</b> 3,025(0,86) 3,125(0,75) 3,325(0,64) 3,575(0,41) 3,775(0,53) 3,975(0,39) 4,625(0,42) 4,875(0,38) 5,225(0,35) 5,525(0,27)
334	1,025(0,95) 1,225(0,87) 1,275(0,89) 1,425(0,62) 1,675(0,55) 1,875(0,64) <b>2,075(1)</b> 2,225(0,89) 2,425(0,47) 2,625(0,64) 2,875(0,68) 3,225(0,47) 3,525(0,32) 4,375(0,26)
370	0,875(0,47) 1,075(0,62) <b>1,375(1)</b> 1,575(0,46) 1,725(0,61) 1,975(0,48) 2,225(0,66) 2,375(0,54) 2,575(0,45) 2,775(0,46) 2,975(0,46) 3,075(0,48) 3,525(0,23) 4,175(0,21)
395	0,925(0,27) 1,125(0,64) <b>1,325(1)</b> 1,725(0,66) 2,075(0,49) 2,225(0,62) 2,625(0,50) 3,225(0,22)

400	0,825(0,49) <b>1,225(1)</b> 1,625(0,48) 1,825(0,51) 2,075(0,64) 2,625(0,56) 3,075(0,26) 3,375(0,24)
-----	--

Таблица 6 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 5рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
310	1,275(0,60) 1,625(0,64) <b>2,125(1)</b> 2,575(0,78) 2,825(0,74) 2,975(0,69) 3,225(0,43) 3,625(0,35) 3,925(0,31) 4,525(0,37) 5,025((0,30)
318	0,775(0,49) 0,975(0,91) 1,325(0,66) 1,475(0,66) <b>1,825(1)</b> 2,225(0,58) 2,475(0,62) 2,675(0,32) 2,925(0,26)
360	<b>0,775(1)</b> 1,175(0,59) 1,325(0,93) 1,825(0,91) 2,175(0,90) 2,375(0,54) 2,725(0,33) 3,225(0,29)
404	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,640) 1,225(0,49) 1,375(0,46) 1,725(0,81) 2,025(0,62) 2,225(0,52) 3,125(0,24)
410	0,725(0,60) 0,775(0,58) 0,875(0,74) 1,075(0,57) 1,275(0,66) <b>1,775(1)</b> 2,025(0,69) 2,375(0,48) 2,625(0,37) 3,125(0,36) 3,525(0,24)

Таблица 7. Основные пики радиальной функции распределения молекул 6рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
335	<b>1,025(1)</b> 1,175(0,61) 1,375(0,68) 1,525(0,83) 1,625(0,86) 1,975(0,62) 2,075(0,45) 2,225(0,33) 2,375(0,40) 2,675(0,32)
343	<b>0,825(1)</b> 1,225(0,64) 1,525(0,29) 1,725(0,37) 1,825(0,39)
351	<b>0,825(1)</b> 0,975(0,72) 1,125(0,78) 1,325(0,49) 1,675(0,39) 1,875(0,26) 2,325(0,23)
365	<b>0,825(1)</b> 1,025(0,70) 1,225(0,49) 1,325(0,37) 1,625(0,31) 1,825(0,24)
391	<b>0,975(1)</b> 1,075(0,58) 1,325(0,60) 1,575(0,27)
438	<b>0,825(1)</b> 1,375(0,32) 1,725(0,23)
440	<b>0,875(1)</b> 1,225(0,35) 1,425(0,39)

--	--

Таблица 8 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 7рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
370	0,925(0,71) 1,125(0,92) 1,225(0,64) 1,425(0,50) 1,675(0,99) <b>1,875(1)</b> 2,075(0,76) 2,175(0,69) 2,325(0,61) 2,575(0,49) 2,925(0,36) 3,125(0,26)
374	0,925(0,57) 1,075(0,57) <b>1,375(1)</b> 1,725(0,60) 1,975(0,53) 2,175(0,41) 2,675(0,29)
429	<b>0,875(1)</b> 1,275(0,43) 1,475(0,36) 1,775(0,36) 2,225(0,21)
440	<b>0,975(1)</b> 1,325(0,77) 1,425(0,61) 1,625(0,50) 1,825(0,36) 2,025(0,30)
444	0,775(0,79) <b>1,075(1)</b> 1,475(0,75) 1,625(0,71) 2,125(0,40) 2,975(0,29)
446	0,775(0,68) <b>0,975(1)</b> 1,375(0,46) 1,525(0,51) 0,675(0,72) 2,025(0,37) 2,275(0,27)

Таблица 9 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 8рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
360	0,975(0,62) 1,225(0,74) <b>1,375(1)</b> 1,575(0,86) 1,675(0,71) 1,775(0,96) 1,875(0,86) 2,025(0,86) 2,475(0,76) 2,725(0,68) 2,925(0,50) 3,175(0,31) 4,425(0,24) 5,175(0,21)
363	0,925(0,65) <b>1,175(1)</b> 1,475(0,62) 1,625(0,64) 1,875(0,69) 2,225(0,570) 2,475((0,42) 2,675(0,30)
378	0,975(0,36) <b>1,175(1)</b> 1,375(0,64) 1,775(0,38) 1,875(0,52) 2,225(0,57)
412	0,775(0,47) <b>1,075(1)</b> 1,375(0,47) 1,525(0,47) 1,625(0,48) 1,775(0,56) 2,375(0,39)
414	0,875(0,78) <b>0,975(1)</b> 1,375(0,47) 0,475(0,46) 1,675(0,85) 1,875(0,48) 2,325(0,32) 2,525(0,46) 2,875(0,24) 3,275(0,23)

Таблица 10 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 9рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
320	<b>1,075(1)</b> 1,725(0,64) 1,975(0,64) 2,125(0,56) 2,275(0,42) 2,475(0,33) 2,625(0,37)
324	0,875(0,27) <b>1,075(1)</b> 1,375(0,47) 1,475(0,26) 1,575(0,39) 1,775(0,49) 2,125(0,46)
360	1,075(0,99) <b>1,325(1)</b> 1,525(0,92) 1,675(0,75) 1,875(0,54) 1,975(0,50) 2,225(0,63) 2,425(0,30) 2,625(0,23) 2,925(0,29)
390	<b>0,825(1)</b> 1,025(0,34) 1,175(0,38) 1,325(0,72) 1,575(0,79) 1,675(0,59) 1,875(0,32) 2,025(0,29) 2,275(0,32) 2,675(0,23)
395	0,775(0,88) 0,975(0,62) <b>1,175(1)</b> 1,375(0,82) 1,615(0,66) 1,825(0,38) 2,225(0,51) 2,675(0,27) 2,975(0,21) 3,125(0,24)

Таблица 11 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 10рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
318	0,925(0,25) 1,075(0,89) 1,175(0,78) 1,375(0,92) 1,525(0,88) <b>1,725(1)</b> 1,925(0,61) 2,075(0,61) 2,175(0,70) 2,425(0,72) 2,925(0,25) 3,925(0,23)
320	0,775(0,58) <b>0,875(1)</b> 1,225(0,37) 1,425(0,58) 1,775(0,46) 2,375(0,26) 2,775(0,21)
364	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,67) 1,325(0,43) 1,675(0,22) 1,875(0,22)
382	<b>0,775(1)</b> 1,425(0,29)
384	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,72) 1,325(0,48) 1,825(0,28)

Полученные значения нормированы по самому высокому значению плотности, которые в таблицах выделены жирным шрифтом. Приведенные для молекулы 1рh кривые (рис. 5) показывают общую тенденцию изменения функции радиального распределения при воздействии температуры. В кристаллическом состоянии – 470 К – максимальная плотность находится на расстоянии 1,475 нм от центра трубки. С учетом радиуса УНТ

(0,475 нм), от поверхности УНТ эта величина будет составлять 1 нм. Это означает, что после процедуры минимизации энергии исходного кластера и последующего при этой температуре отжига наибольшая плотность наблюдается на расстоянии в 2 раза больше, чем расстояние между слоями в исходном кластере по OZ (таблица 2). Помимо этого пика имеются пики на расстояниях 0,925 нм (0,57) 1,375 нм (0,82) 1,575 нм (0,91) 1,825 нм (0,75) 1,925 нм(0,58), не считая пиков, плотность которых не превышает 0.50. Мы видим наличие молекул и на расстояниях, близких к расстояниям в исходном кластере 0,925 нм (~0,5 нм от поверхности УНТ), 1,375 нм (0,9 нм – второй слой от УНТ), 1,925 нм (~1,5 нм третий слой от УНТ). Имеются в наличии небольшие уширенные пики на расстояниях 2,575 нм; 3,875 нм; 2,375 нм. Поэтому можно утверждать, что при этой температуре помимо сохранения периодичности слоев ЖК исходного кластера, наблюдается расширение исходного кластера.

Однако уже при плавлении – 478К – происходит смещение наибольшей плотности – 1,075(1) – к УНТ. Как видно из рисунка 5, наблюдаются пик 0,875(0,46), широкая полоса с максимумом 1,525(0,67), простирающаяся до значений 1,9; 2,275(0,34) и мелкие полосы до 3,9.

При температуре – 489К – фазового перехода из SmB в SmA максимум плотности смещается на 1 Å от УНТ, при этом наблюдаются пики 0,925(0,92) 1,425(0,72) 1,825(0,69) с мелкими полосами в районе 2,125; 4,725. По-видимому, большая выраженность периодичности связана с изменением типа смектичности. Известно [19], что SmA относится к неструктурным слоям, в которых центры масс молекул в слоях расположены хаотично. При этом длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям. Фаза SmB относится к структурным слоям. В ней центры масс молекул в слоях расположены в узлах гексагональной гранецентрированной решетки, а директор направлен перпендикулярно слоям. В результате этого перехода происходит смещение молекул в основном относительно оси OY, что, по-видимому, улучшает их подвижность и качество периодичности.

При температуре 501К, близкой температуре просветления 501,5К (рис. 1), максимум плотности сдвигается к значению 0,775. Как видно на рисунке 5, перегибы на этой полосе 0,975; 1,275; 1,575; 1,825; 2,325 показывают существенное ослабление периодичности.

И, наконец, в области изотропной жидкости – 505К – максимум сдвигается на 1,5 Å от стенки УНТ. Остальные пики – 1,175(0,5) 1,625(0,41) 1,725(0,325) 1,875(0,23) 2,375(0,23) – демонстрируют, как при просветлении, что наибольшая плотность в кластере наблюдается около поверхности УНТ.

Как видно в таблице 3, в случае молекулы 2ph сохраняется тенденция смещения максимума плотности к УНТ по мере увеличения температуры. При этом максимум одинаково расположен и при плавлении и в мезофазе. При дальнейшем росте температуры – просветлении и изотропной жидкости – происходит сдвиг максимума от УНТ с уменьшением количества пиков по сравнению с более низкими температурами. С учетом расстояния в исходном кластере (таблица 2), молекулы кластера при отжигах приближаются к стенкам УНТ.

Для соединения 3ph (таблица 4) сохраняется общая тенденция смещения максимума плотности при переходе от кристаллического состояния к плавлению. Однако в силу того, что она при различных температурах обладает смектической SmC и нематической фазами (рис. 1), наблюдаются различия в последующем смещении этого максимума. Действительно, SmC, как и SmA, обладает неструктурными слоями, но имеет ненулевой угол между директором и нормалью к слою. Поэтому появляется возможность движения не только вдоль директора, но и вдоль осей OX и OZ. По-видимому, этим можно объяснить и сдвиг максимума плотности на  $1 \text{ \AA}$  к УНТ в мезофазе относительно плавления и некоторое перераспределение плотности между пиками. Это также приводит к тому, что в дальнейшем с ростом температуры максимум плотности уже смещается к УНТ. Это различие 2ph обусловлено с ранее упоминавшимся фактом, что орто-положение атома фтора в 2ph приводит только к смектическому мезоморфизму. Поэтому для более подвижных молекул 3ph максимум смещается к стенкам УНТ.

Как видно в таблице 5, для 4ph с ростом температуры максимум смещается к стенкам УНТ. Она в отличие от 3ph, обладает только нематическим мезоморфизмом, а значит большей подвижностью.

Молекула 5ph, как 4ph, обладает только нематическим мезоморфизмом (рис. 1). Однако иное расположение атомов фтора меняет характер поведения максимума плотности. При всех фазовых состояниях наблюдаются пики, которые находятся ближе (таблица 6), чем в случае 4ph. Параметры исходных кластеров для этих молекул одинаковы (таблица 2), поэтому причиной различий является разница в их структурах. Учитывая большие углы между алифатической цепью и остовом молекулы, можно предположить, что смещение максимума плотности на 1 нм от стенки УНТ в изотропной жидкости связано с ослаблением межмолекулярных сил. Однако часть молекул по-прежнему располагается близко к УНТ.

Более высокая подвижность нематических ЖК 4ph, 5ph, приводит к наличию большего количества пиков в кривых функции радиального распределения. Это различие видно в таблице 7, где для молекулы 6ph максимумы плотности для всех фазовых состояний соответствуют наблюдаемым ближайшим расстояниям относительно стенки УНТ и их количество меньше по сравнению с 4ph, 5ph. По-видимому, это связано с проявлением смектических фаз со структурными слоями SmB и SmI. Положение максимума после кристаллического состояния остается практически неизменным, сдвигаясь на  $1,5 \text{ \AA}$  от стенки УНТ при фазовом переходе SmC-SmA. Однако уже при следующей температуре положение занимает прежнее место 0.875 нм. Оно ближе к УНТ, чем расстояние в исходном кластере (таблица 2).

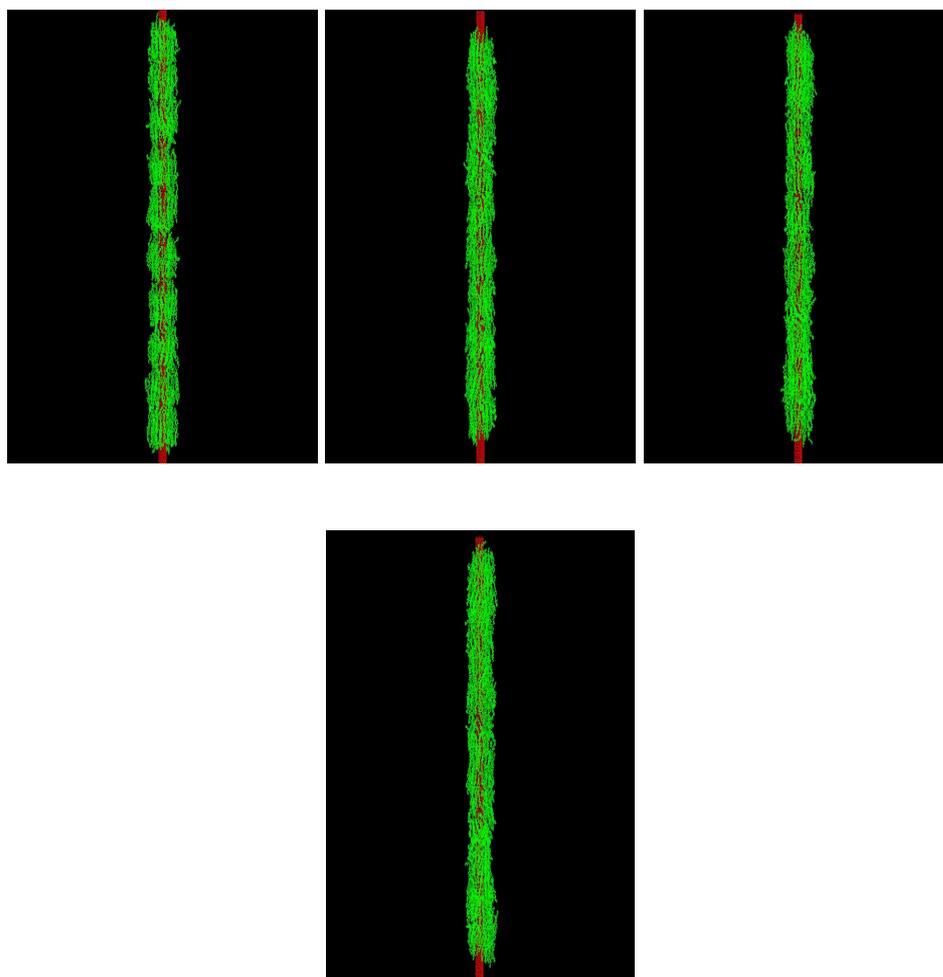
Расстояние максимума плотности относительно УНТ в случае 7ph (таблица 8) уменьшается с ростом температуры до момента фазового перехода SmC-SmA, где оно возрастает до 0,975 нм. При просветлении это расстояние вначале возрастает на  $1 \text{ \AA}$ , а в изотропной жидкости уменьшается на эту величину. При этом необходимо отметить, что помимо этого пика имеется пик при 0,775 нм, который находится ближе к стенке УНТ, а также пики на расстояниях больших максимумов.

Расстояния максимума плотности до УНТ для 8ph (таблица 9) уменьшаются с ростом температуры, как и в случае 4ph.

Наличие только нематического мезоморфизма у 9ph (таблица 10) делает схожим характер изменения распределения плотности с наблюдаемыми в молекулах 4ph, 5ph. Сохраняется достаточно большое количество пиков даже в случае изотропной жидкости.

Появление возможности обладать и смектической фазой SmC, как это происходит в 10ph (таблица 11), приводит к уменьшению количества пиков, особенно относительно кристаллического состояния. При этом положение максимумов функции распределения практически не меняется после него.

Анализ температурных зависимостей энергии связи и конформаций оказался малоинформативным. На рисунке 6 представлены снимки кластеров при температурах различных фаз в соответствии с данными рисунка 1. Они представляют проекции в плоскости XOY.

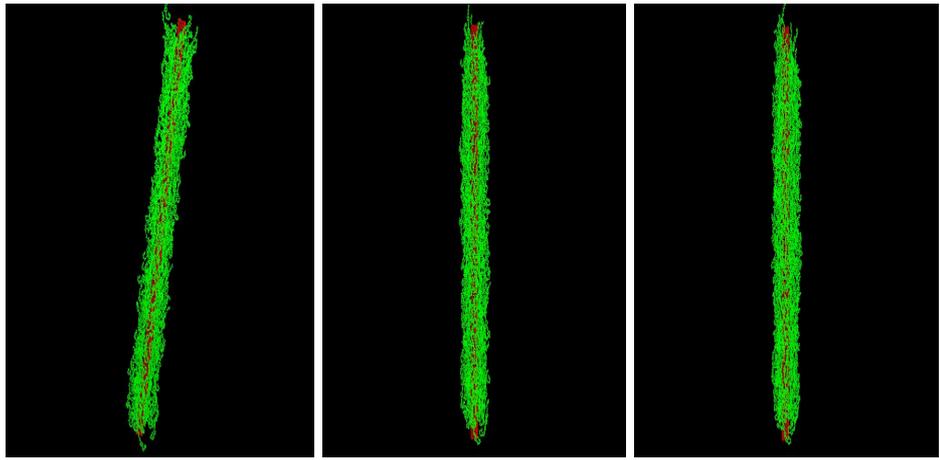


1ph  
501K

470K

438K

489K

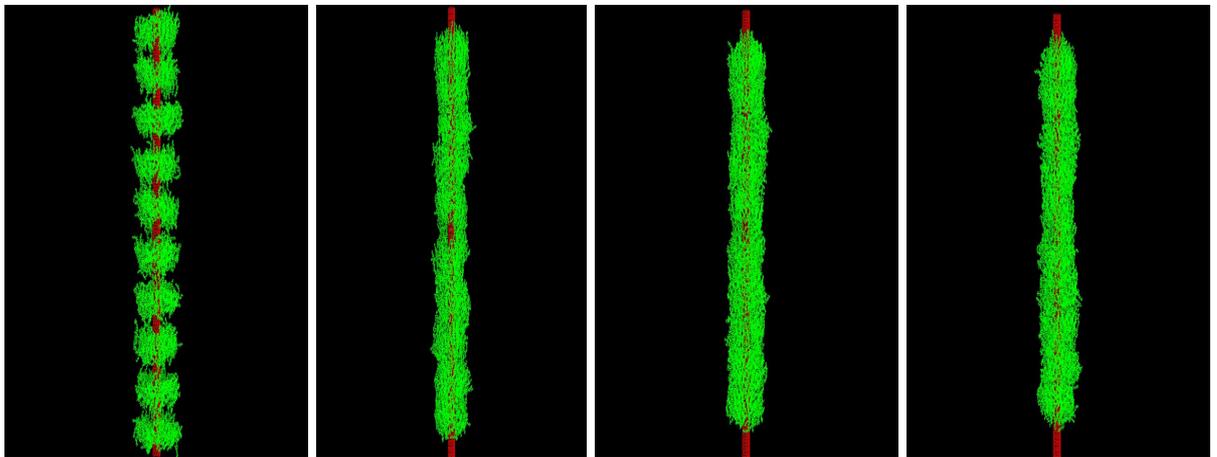


2ph

440K

449K

483K

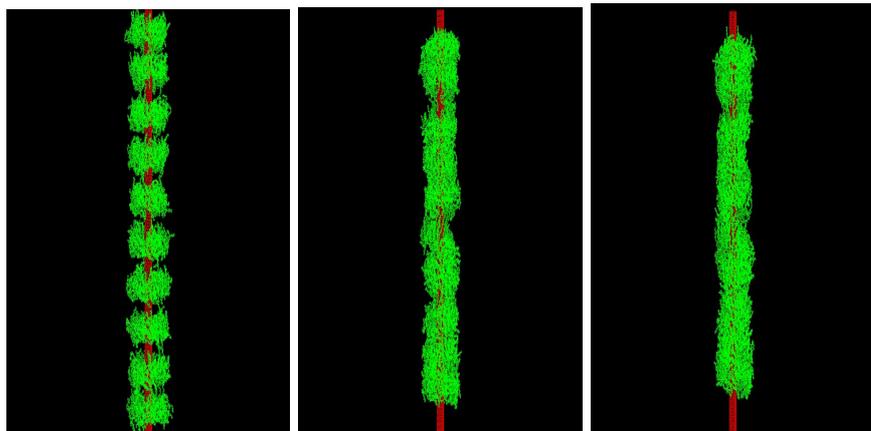


3ph  
440K

380K

388K

404K

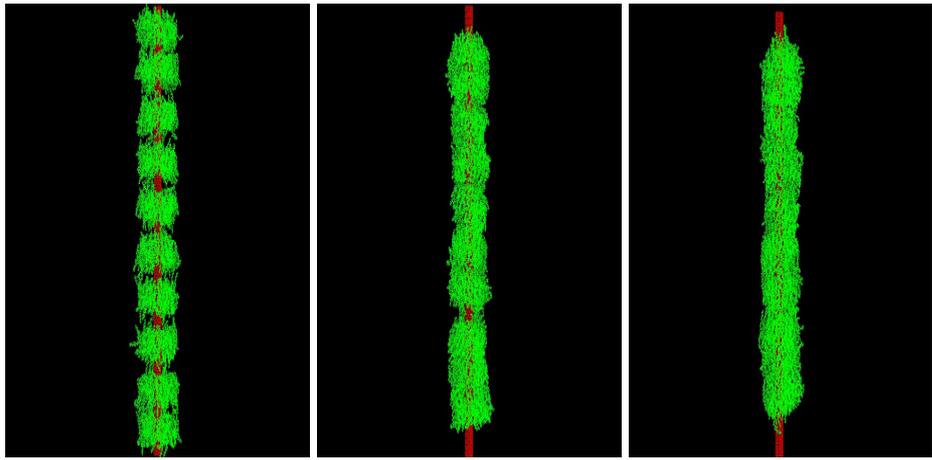


4ph

330K

334K

395K

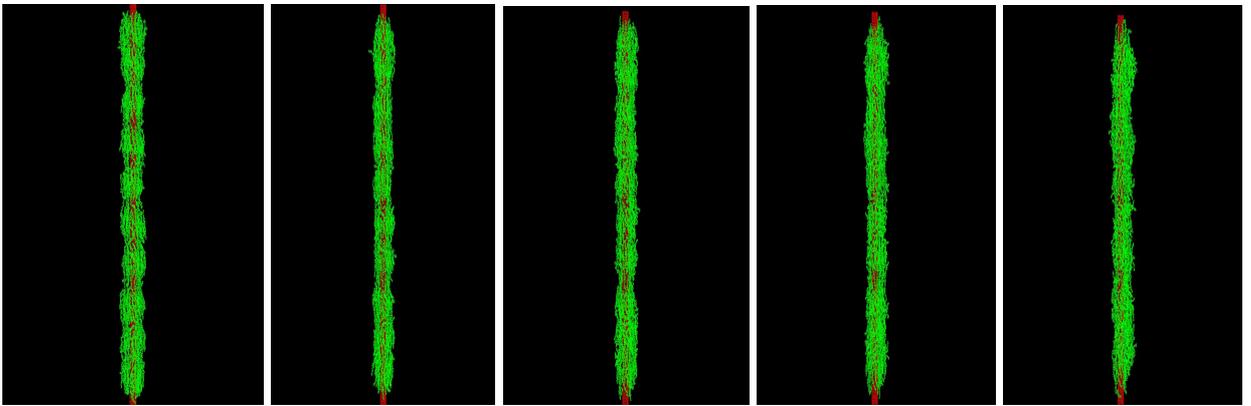


5ph

310K

318K

404K



6ph

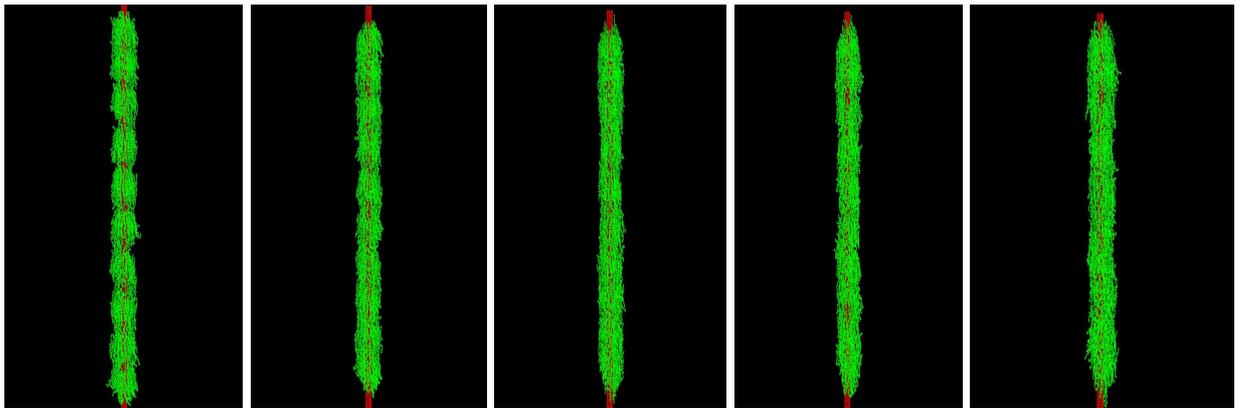
335K

343K

365K

391K

438K



7ph

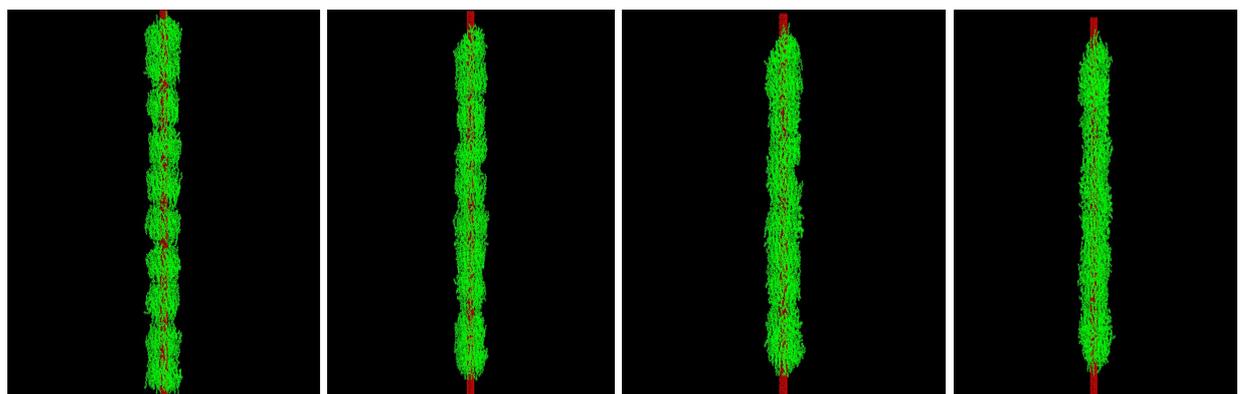
370K

374K

429K

440K

444K

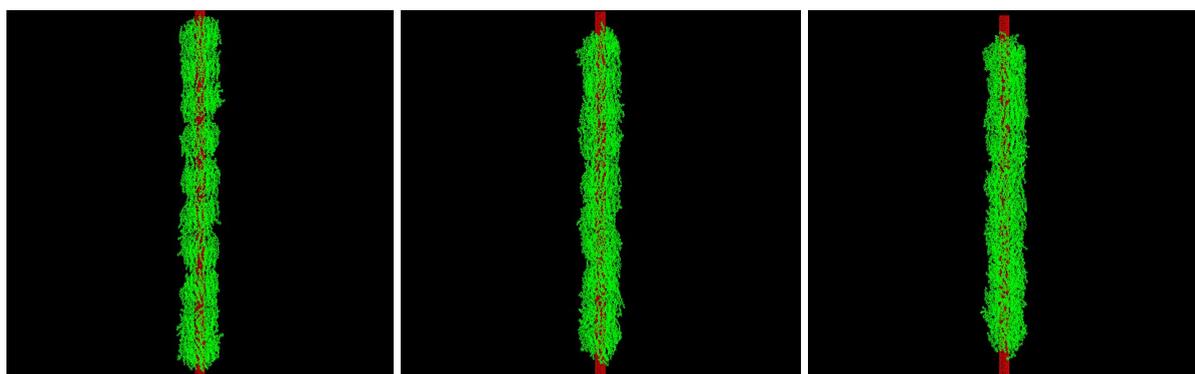


8ph  
412K

360K

363K

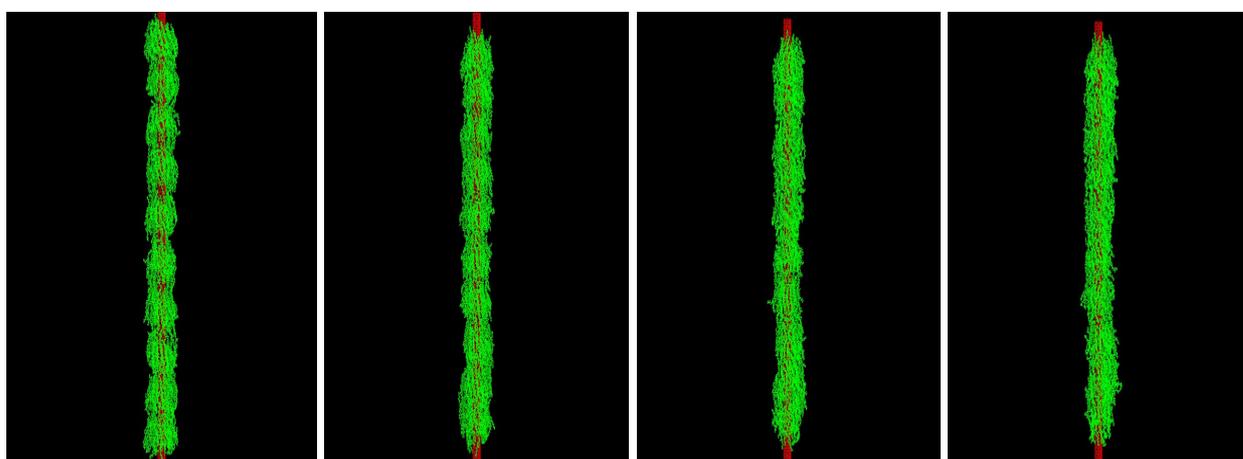
378K



9ph  
390K

320K

324K



10ph  
382K

318K

320K

364K

Рисунок 6 – Снимки кластеров исследуемых соединений при различных температурах

Первые значения температур на рисунке 6 соответствуют кристаллическим состояниям исследуемых молекул. Как видно после отжига исходного кластера,

наблюдается разбиение кластеров на диски, «нанизанные» на УНТ. Наиболее четко это разбиение наблюдается для молекул 3ph, 4ph и 5ph, а ее отсутствие – на 2ph. Нетрудно заметить, что четкое разбиение соответствует ситуации, когда алифатические цепи имеют заметный изгиб по отношению к остову молекул. Поэтому их исходные кластеры имеют наибольшее количество молекул (таблица 2). С ростом температуры эти диски сливаются, при этом в большинстве молекул оголяются концы УНТ. Это не происходит только для молекулы 2ph. Наиболее неравномерно слияние дисков происходит в 3ph, 4ph и 5ph.

Таким образом, на основании проведенных исследований получены температурные зависимости степени упорядоченности, энтропии, энергии связи, функции распределения молекул, суммарного дипольного момента молекул кластеров, распределения конформаций. Установлено, что самоорганизацию в исследуемых соединениях определяет конкуренция двух взаимодействий ЖК молекул – между собой и с УНТ. Показано, что наличие атома фтора, присоединенного к среднему бензольному кольцу, уменьшает влияние УНТ на упорядоченность ЖК. Обнаружено, что пространственное распределение молекул относительно УНТ зависит от типа мезоморфизма, и наибольшее разнообразие положений наблюдается для нематической фазы. Обнаружено, что смещение к УНТ максимума плотности в функции радиального распределения происходит после кристаллического состояния.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Basu R., Iannacchione G., Nematic anchoring on carbon nano tubes // J. Appl. Phys Lett. – 2008. – Vol.93. – P.183105-08.
- 2 Baik I.S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.A., Jeong S.H., An. K.H. et al. Electrical field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell // J. Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol.87. – P.263110-14.
- 3 Russuell J.M., Oh S., LaRue I., Zhou O., Samulski E.T. Alignment of Nematic Liquid Crystals Using Carbon Nanotube Films // Thin Solid Films. – 2006. – Vol.509. – P.53-57.
- 4 Van der Schoot P.P.A.M., Popa-nita V., Kralj S. Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals // J. Phys. Chem. – 2008. – Vol. B112. – P.4512-4518.
- 5 Vijayakumar V.N., Madhu Mohan M.L.N. Experimental evidence of an optical shuttering action in cholesteric phase of a double Hydrogen bonded ferroelectric liquid crystal // J. Optoelectr. and Adv. Materials. – 2009. – Vol.11, N8. – P.1139-1146.
- 6 Tomylko S., Kovalchuk O., Yaroshchuk O., Maschke U. Dielectric and electro-optical properties of liquid crystals doped by diamond nanoparticles // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol.541. – P.35-43.
- 7 Mark R. Wilson. Progress in computer simulations of liquid crystals // Intern. Rev. in Phys. Chem. – 2005. – Vol. 24, № 3-4. – P.421-455.

8 Berardi R., Muccioli L., Zannoni C. Can nematic transitions be predicted by atomistic simulations a computational study of the odd  $\pm$  even effect? // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – Vol. 5. – P.104-111.

9 Care C.M., Cleaver D.J. Computer simulation of liquid crystals // *Rep. Prog. Phys.* – 2005. – Vol. 68. – P.2665-2700.

10 Ilnytskyi J.M., Wilson M.R. Molecular models in computer simulation of liquid crystals // *J.Molecular Liquids.* – 2001. – Vol. 92. – P.21-28.

11 Zannoni C. Molecular design and computer simulations of novel mesophases // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P.2637-2646.

12 Gwizdała W., Gorny K., Gburski Z. Molecular dynamics and dielectric loss in 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) mesogene film surrounding carbon nanotube – Computer simulation // *Journal of Molecular Structure.* – 2008. – Vol. 887. – P.148-151.

13 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т.84, №7. – С.1280-1284.

14 Goodby J.W., Saez I.M., Cowling S.J., Gasowska J.S., MacDonald R.A., Sia S., Watson P., Toyne K.J., Hird M., Lewis R.A., Lee S.-E., Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // *Liquid Crystals.* – 2009. – Vol.36, № 6-7. – P. 567-605.

15 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The Influence of the Nano Substrate on the Nematic Liquid Crystals Behaviour // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol.545, №1. – P.36-43.

16 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Иргашева О.Б., Айткенова Г.Т. Влияние на поведение нематических жидких кристаллов сочетания 2-х нано структур различного рельефа // *Известия НАН РК. Серия хим. и технол.* – 2011. – №6. – С.8-13.

17 Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, №1. – P. 190-203.

18 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D. P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., GROMACS User Manual version 3.3.1 , [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)

19 Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.

## REFERENCES

1 Basu R., Iannacchione G. *J. Appl. Phys Lett.* **2008**, 93, 183105-08 (in Eng.).

- 2 Baik I.S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.A., Jeong S.H., An. K.H. et al. *J. Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 263110-14 (in Eng.).
- 3 Russuell J.M., Oh S., LaRue I., Zhou O., Samulski E.T. *Thin Solid Films.* **2006**, 509, 53-57(in Eng.).
- 4 Van der Schoot P.P.A.M., Popa-nita V., Kralj S. *J. Phys. Chem.* **2008**, B112, 4512-4518 (in Eng.).
- 5 Vijayakumar V.N., Madhu Mohan M.L.N. *J. Optoelectr. and Adv. Materials.* **2009**, 11, 8, 1139-1146 (in Eng.).
- 6 Tomylyko S., Kovalchuk O., Yaroshchuk O., Maschke U. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 541, 35-43 (in Eng.).
- 7 Mark R. Wilson. *Intern. Rev. in Phys. Chem.* **2005**, 24, 3-4, P.421-455 (in Eng.).
- 8 Berardi R., Muccioli L., Zannoni C. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, 5, 104-111 (in Eng.).
- 9 Care C.M., Cleaver D.J. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 2665-2700 (in Eng.).
- 10 Ilnytskyi J.M., Wilson M.R. *J.Molecular Liquids.* **2001**, 92, 21-28 (in Eng.).
- 11 Zannoni C. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2637-2646 (in Eng.).
- 12 Gwizdała W., Gorny K., Gburski Z. *Journal of Molecular Structure.* **2008**, 887, 148-151 (in Eng.).
- 13 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratuhin C.M., Polikarpov V.V. *J. Phys. chem.* **2010**, 84, 7, 1280-1284 (in Russ.).
- 14 Goodby J.W., Saez I.M., Cowling S.J., Gasowska J.S., MacDonald R.A., Sia S., Watson P., Toyne K.J., Hird M., Lewis R.A., Lee S.-E., Vaschenko V. *Liquid Crystals.* **2009**, 36, 6-7, 567-605 (in Eng.).
- 15 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 545, 1, 36-43 (in Eng.).
- 16 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Irgasheva O.B., Aitkenova G.T. *Izvestiy NAN RK ser chem.* **2011**, 6, 8-13 (in Russ.).
- 17 Agelmenev M.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 545, 1, 190-203 (in Eng.).
- 18 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., *GROMACS User Manual version 3.3.1* , [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org) (in Eng.).
- 19 Sonin A.C. *Vvedenie v fiziku zhidkikh crystallov.* M.: Nauka, **1983**, 320 (in Russ.).

*М.Е. Агелменев, З.М. Молдахметов, С.М. Братухин,  
В.В. Поликарпов, М.М. Бөкенов, Г.С. Бектасова, Д. Ерболатұлы*

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

## БІР ҚАБЫРҒАЛЫ КӨМІРТЕКТИ НАНО ТҮТІКТЕРДІҢ ӘРТҮРЛІ СМЕКТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДЫҢ ТӘРТІБІНЕ ЫҚПАЛЫН ЗЕРТТЕУ

Жұмыс барысында бір қабырғалы көміртекті нанотүтіктердің бетінде орналасқан нематикалық сұйық кристалдардың тәртібін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. Температура және электр өрісінің әсерінен жүйедегі болған үдерістерге молекула құрылымының ықпалы бар екендігі анықталған.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, кванттық-химиялық әдіс, радиальды функция, мезоморфизм, фуллерен, кластерлер, нанотүтіктер.

### Summary

*M.E. Agelmenev, Z.M. Muldakhmetov, S.M. Bratukhin,  
V.V. Polikarpov, M.M. Bukenov, G.S. Bektasova, D. Erbolatuly*

(Institute of organic synthesis and coal chemistry, Karaganda)

## THE STUDY OF THE EFFECT OF CARBON SINGLE-WALLED NANOTUBES ON THE BEHAVIOR OF VARIOUS SMECTIC LIQUID CRYSTALS

In this paper the results of the compute modeling of the behavior of smectic liquid crystals located on the surface of single-walled carbon nanotube were presented. The influence of the molecular structure on the processes occurring in the system under the influence of temperature and electric field was found.

**Keywords:** computer modeling, liquid crystals, quantum-chemical method, radial function, mesomorphism, fullerene, clusters, nanotubes.

*Поступила 06.02.2013 г.*