

(Институт органического синтеза и углехимии, г. Караганда, Казахстан)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОСКОСТЕЙ,  
СОСТОЯЩИХ ИЗ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>,  
НА ПОВЕДЕНИЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

**Аннотация**

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения нематических жидких кристаллов (ЖК) в присутствии молекул фуллеренов C<sub>60</sub>. В процессе исследования влияния морфологии слоев молекул фуллеренов C<sub>60</sub> и их расположения в кластере обнаружены случаи течения ЖК молекул по поверхности этих слоев. Необходимо отметить, что в основном это ситуации, когда слои замораживаются. Однако при изменении рельефа слоя течение не наблюдается. Оно не наблюдается и в случае, когда молекулы фуллерена не заморожены.

**Ключевые слова:** молекулы, фуллерен, кристаллы, кластер.

**Тірек сөздер:** молекулалар, фуллерен, кристалдар, кластер.

**Keywords:** molecules, фуллерен, crystals, cluster.

Наиболее интенсивно изучаются вопросы течения в углеродных нанотрубках (УНТ) [1]. При этом большое количество работ посвящено течению воды [2-5]. Так, в [2] установлено, что влияние поверхности трубки на поведение молекул воды пренебрежимо при диаметре трубы больше 10 нм. Молекулы в УНТ образуют 2 противоположно поляризованные цепи из молекул воды [3-4]. Плотность воды около стенок трубки ниже по сравнению с плотностью в центре [5]. Результаты [5] показывают присутствие тонкого пограничного слоя воды, чья структура и толщина зависит от расстояния между ограничивающими слоями УНТ и графеновыми плоскостями.

Все это показывает важность понимания характера взаимодействия компонентов нанокompозитных материалов с поверхностью УНТ. Ранее нами было установлено, что ЖК на поверхности УНТ и графенах при воздействии температуры способны растекаться [6-7]. Зная, что молекулы фуллерена C<sub>60</sub> склонны к образованию кубической структуры [12-16], можно ожидать при создании нанокompозитных поверхностей, существование плоских поверхностей из таких соединений. Обнаруженное течение ЖК молекул на

поверхности графена позволяет предположить возможность такого течения на поверхности из молекул C60. Целью исследований, представленных в данной работе, было выяснение особенностей поведения жидких кристаллов на поверхностях, состоящих из молекул C60.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [8] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [9-11]. 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 подложки в присутствии электрического поля. 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.

В качестве объектов были выбраны фенилпропаргиловый эфир *n*-фторфенола (PEF) [17] и слои молекул фуллеренов C60 различной конфигурации.

Исходные кластеры составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – 14x14x16. Молекулы одной из граней XOY представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,4 нм, по OY – 1,6 нм, по OX – 0,8 нм.

Таблица 1. Условия проведенных экспериментов.

№	Описание экспериментов	Наличие течения
1	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, <b>заморожен</b> . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	есть
2	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, <b>заморожен</b> . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=1.1$ нм. Соседние ряды в замороженном слое смещены друг от друга по OZ, на 0,5 нм. Поэтому подложка имеет волнообразный профиль	есть
3	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, <b>заморожен</b> . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. Слой молекул фуллерена заморожен и находится между молекулами ЖК и подложки из ЖК	есть
4	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь	есть

	первым слоем в кластере, <b>заморожен</b> . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. Каждый второй ряд слоя повернут на 90 градусов по y	
5	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, <b>незаморожен</b> перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=1.1$ нм. Соседние ряды в слое молекул C60 смещены друг от друга по OZ на 0,5 нм. Поэтому подложка имеет первоначально волнообразный профиль. Слой вместе с молекулами кластера симулируется в течение первой пс, после чего <b>замораживается</b>	нет
6	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, <b>незаморожен</b> . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
7	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, <b>незаморожен</b> перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. После проведения моделирования при первой температуре, слой молекул C60 замораживается	нет
8	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, <b>незаморожен</b> перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. После проведения моделирования при первой температуре, слой молекул C60 замораживается	нет
9	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь восьмым слоем в кластере, <b>незаморожен</b> и подвергается моделированию вместе с кластером. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
10	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь верхним слоем в кластере, <b>незаморожен</b> и подвергается моделированию вместе с кластером. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
11	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, <b>заморожен</b> один атом каждого фуллерена. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм	нет
12	16 молекул C60 размещены в кластере в положениях: 5x5x3, 5x9x3, 9x5x3, 9x9x3, 5x5x7, 5x9x7, 9x5x7, 9x9x7, 5x5x11, 5x9x11, 9x5x11, 9x9x11, 5x5x15, 5x9x15, 9x5x15, 9x9x15 со смещением относительно молекул кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов <b>не заморожены</b>	нет
13	16 молекул C60 размещены в кластере в положениях: 5x5x3, 5x9x3, 9x5x3, 9x9x3, 5x5x7, 5x9x7, 9x5x7, 9x9x7, 5x5x11, 5x9x11, 9x5x11, 9x9x11, 5x5x15, 5x9x15, 9x5x15, 9x9x15 со смещением относительно молекул	нет

	кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов <b>заморожены</b>	
1 4	16 молекул C <sub>60</sub> размещены в кластере в положениях: 3x3x2, 3x6x2, 3x9x2, 3x12x2, 6x3x2, 6x6x2, 6x9x2, 6x12x2, 9x3x2, 9x6x2, 9x9x2, 9x12x2, 12x3x2, 12x6x2, 12x9x2, 12x12x2 со смещением относительно молекул кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов лежат в одной плоскости на подложке кластера и <b>заморожены</b>	нет
1 5	Подложка кластера создана из молекул фенилпропаргилового эфира <i>n</i> -хлорфенола и она заморожена	нет

Смещение молекул в соседних рядах составляло по OY – 0,7 нм и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Расстояние C-C в фуллерене составляло 1,421 Å. Направление электрического поля совпадало с OZ, а направление директора – с OY. Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана [9-11]. Были рассмотрены 14 вариантов, при которых была исследована возможность течения ЖК. Геометрия ЖК кластера в исходном состоянии соответствовала вышеупомянутым размерам и была неизменной.

В таблице 1 описаны условия вариантов эксперимента. Как видно из нее, что только в 4 случаях наблюдается течение ЖК молекул при воздействии температуры и электрического поля (рисунок 1).

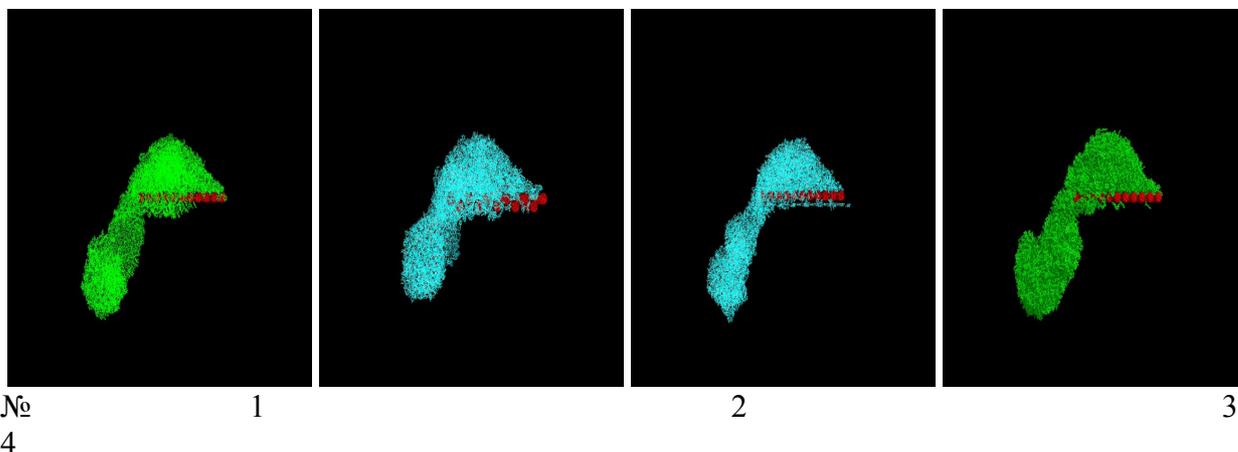


Рисунок 1 – Снимки кластеров в плоскости XOZ при T-315K в эксп.№1-4

Очевидно, что течение определяется присутствием молекул фуллерена. Так, в эксперименте 15, когда подложка и моделируемые молекулы кластера представляют разные соединения, но при этом соблюдаются условия экспериментов 1 и 4, течение отсутствует. Пространственно распределенные по объему молекулы фуллеренов в независимости от морфологии своего расположения также не способствуют появлению течения (эксперименты 12-14, таблица 1). Для появления течения необходимо «замораживание» всей молекулы фуллерена (эксперимент 11). Расположение подложки в центре и верхней части кластера, подвергаемой моделированию вместе с молекулами

кластера, не приводит к появлению течения ЖК (эксперименты 9-10). Частичная вовлеченность слоя молекул фуллерена в процесс моделирования также не способствует течению (эксперименты 5-8). «Замораживание» слоя фуллерена с начала эксперимента приводит к появлению течения (сравним эксперименты 2 и 5). Это условие отличает эксперименты 1-4 от экспериментов 5-11.

Некоторые результаты исследований экспериментов № 1-4 (таблица 1) представлены на рисунках 2-5.

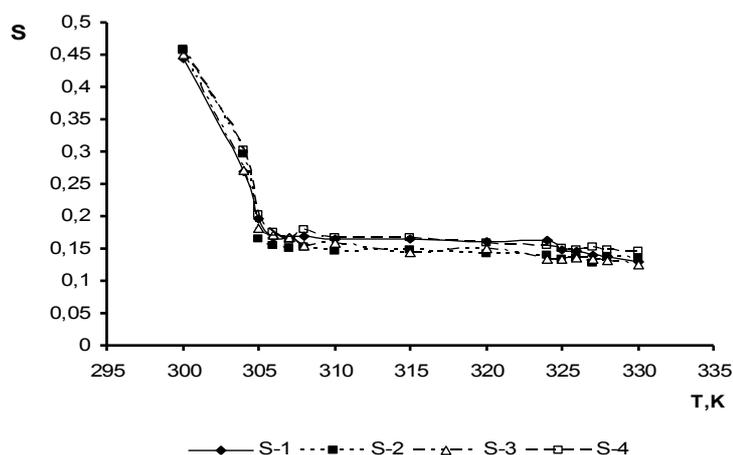


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности ЖК

Как видно на рисунке 2, на кривой степени упорядоченности  $S(T)$  имеются перегибы, при этом в области мезофазы она мало меняется. Анализ этой зависимости для других случаев (таблица 1) показывает, что значения  $S$  выше по сравнению с №1-4 и кривая  $S(T)$  в области мезофазы монотонно убывает с ростом температуры.

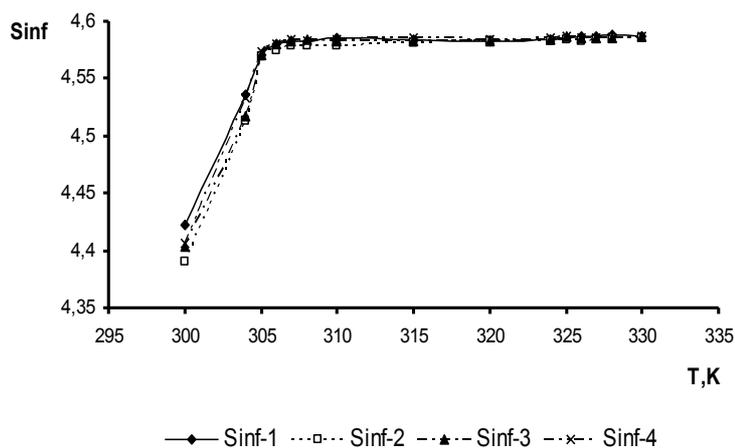


Рисунок 3 – Температурная зависимость информационной энтропии ЖК

Температурная зависимость информационной энтропии (рисунок 3) согласуются с изменением степени упорядоченности.

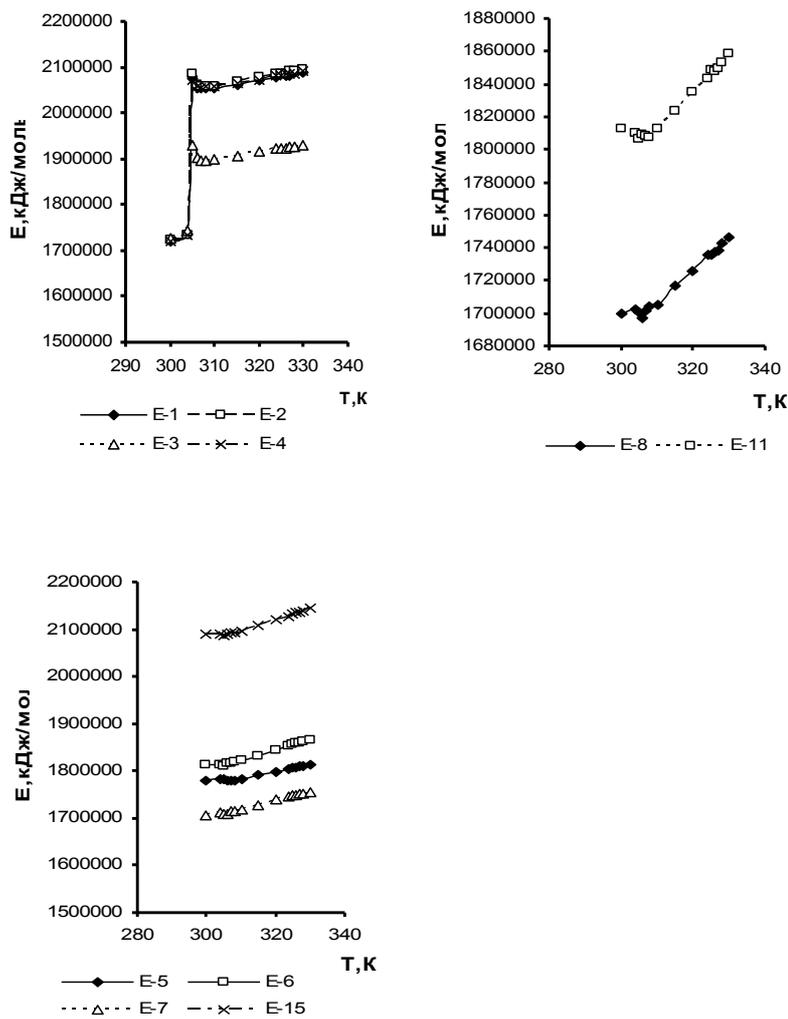


Рисунок 4 – Температурная зависимость полной энергии исследуемой системы

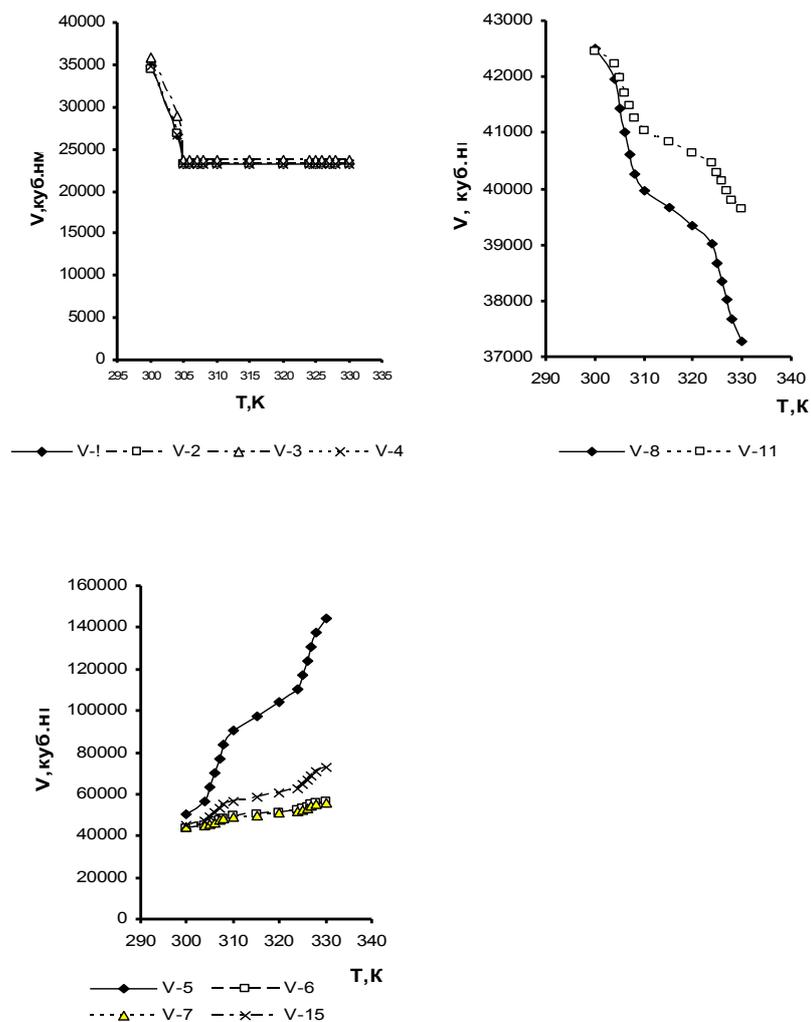


Рисунок 5 – Температурная зависимость объема ячейки, в которой размещена исследуемая система

Как видно на рисунке 4, с ростом температуры полная энергия систем, в которых происходит течение (№1-4), в мезофазе меняется медленнее по сравнению с другими экспериментами. В экспериментах №8 и 11, где молекулы ЖК с ростом температуры заполняют всю подложку, полная энергия при начальных температурах меняется более медленно. Во всех остальных экспериментах, как и в системах без фуллеренов (№15), кривая зависимости  $E(T)$  представляет собой монотонно возрастающую с ростом температуры.

Эти различия находят свое соответствие с изменениями в температурной зависимости объема ячейки, в которой размещена исследуемая система. Как видно на рисунке 5, в экспериментах с наличием течения (№1-4) объем практически не меняется в мезофазе, а в №8, 11 объем уменьшается. В остальных экспериментах объем увеличивается.

Подобные изменения, по-видимому, связаны с тем, что течение способствует более плотной упаковке молекул при росте температуры.

Как показывают проведенные исследования, при создании нанокомпозитов на основе ЖК и молекул фуллеренов, течение возможно при пассивном присутствии фуллеренов. «Замораживая» молекулы фуллеренов в исходном состоянии, исключается симуляция их

при воздействии температуры. Плотность расположения этих соединений в нашем случае слой по-видимому, усиливает интенсивность воздействия на ЖК молекулы. Еще одним условием наличия течения является подложка в виде плоскости, содержащих циклические структуры, как бензольные кольца.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что течение ЖК в присутствии молекул фуллеренов возможно при их плотном расположении в виде слоя и пассивном участии в процессе температурного воздействия.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Holt J.K. Carbon nanotubes and nanofluidic transport // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol.21, №35. – P.3542-3550.

2 Thomas M., McGaughey A.J.H., Kuter-Arnebeck O. Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation // *Intern. J. Therm. Scien.* – 2010. – Vol.49, №2. – P.281-289.

3 Mukherjee B., Maiti P.K., Dasgupta C., Sood A.K. Single-file diffusion of water inside narrow carbon nanorings // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4, №2. – P.985-991.

4 Wan R., Lu H., Li J., Bao J., Hu J., Fang H. Concerted orientation induced unidirectional water transport through nanochannels // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11, №42. – P.9898-9902.

5 Cicero G., Grossman J.C., Schwegler E., Gygi F., Galli G. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol.130, №6. – P.1871-1878.

6 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.

7 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.

8 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)

9 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – Vol.494. – P.339–352.

10 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.

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

- 12 Керл Р.А. “Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза” (нобелевские лекции по химии –1996) // УФН. – 1998. – Т.168, №3. – С.331-342,
- 13 Смолли Р.Е. Открывая фуллерены//УФН. – 1998. – Т.168, №3. – С.323-330.
- 14 Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены // УФН. – 1993. – Т.163, № 2. – С. 33-58.
- 15 Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структура углерода. // УФН. – 1995. – Т.165, № 9 – С. 976-1009.
- 16 Cataldo F., Iglesias-Groth S., Manchado A. On the Molar Extinction Coefficient and Integrated Molar Absorptivity of the Infrared Absorption Spectra of C60 and C70 Fullerenes// Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. –Vol.20 – P. 191-199.
- 17 Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Влияние атомов галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений // Ж. физ. хим. – 2002. – Т. 76, № 10. – С.1891-1893

## REFERENCES

- 1 Holt J.K. Carbon nanotubes and nanofluidic transport // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol.21, №35. – P.3542-3550.
- 2 Thomas M., McGaughey A.J.H., Kuter-Arnebeck O. Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation // *Intern. J. Therm. Scien.* – 2010. – Vol.49, №2. – P.281-289.
- 3 Mukherjee B., Maiti P.K., Dasgupta C., Sood A.K. Single-file diffusion of water inside narrow carbon nanorings // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4, №2. – P.985-991.
- 4 Wan R., Lu H., Li J., Bao J., Hu J., Fang H. Concerted orientation induced unidirectional water transport through nanochannels // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11, №42. – P.9898-9902.
- 5 Cicero G., Grossman J.C., Schwegler E., Gygi F., Galli G. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol.130, №6. – P.1871-1878.
- 6 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.
- 7 Agel'menev M.E., Muldahmetov Z.M. Bratuhin S.M., Polikarpov V.V., Irgasheva O.B., Ajtkenova G.T. Vliyanie na povedenie nematicheskikh zhidkih kristallov sochetaniya 2-h nano struktur razlichnogo rel'efa // *Izvestija NAN RK. Serija him. i tehnol.* – 2011. – №6. – S.8-13.

8 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

9 Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol.494. – P.339–352.

10 Agel'menev M.E., Muldahmetov Z.M., Bratuhin S.M., Polikarpov V.V. Modelirovanie mezogennoj sistemy v zhidkom agregatnom sostojanii // Zh. fiz. him. – 2010. – T. 84, № 7. – С. 1280-1284.

11 Agel'menev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 190-203.

12 Kerl R.A. “Istoki otkrytija fullerenov: jeksperiment i gipoteza” (nobelevskie lekicii po himii –1996) // UFN. – 1998. – T.168, №3. – S.331-342,

13 Smolli R.E. Otkryvaja fullereny//UFN. – 1998. – T.168, №3. – S.323-330.

14 Eleckij A.V., Smirnov V.M. Fullereny // UFN. – 1993. – T.163, № 2. – S. 33-58.

15 Eleckij A.V., Smirnov B.M. Fullereny i struktura ugleroda. // UFN. – 1995. – T.165, № 9 – S. 976-1009.

16 Cataldo F., Iglesias-Groth S., Manchado A. On the Molar Extinction Coefficient and Integrated Molar Absorptivity of the Infrared Absorption Spectra of C60 and C70 Fullerenes// Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. –Vol.20 – P. 191-199.

17 Agel'menev M.E., Bazhikov K.T., Muldahmetov Z.M., Sizyh M.Ju. Vlijanie atomov galogena na mezomorfizm acetilenovyh soedinenij // Zh. fiz. him. – 2002. – T. 76, № 10. – S.1891-1893

*Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.*

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ. Қазақстан)

**С60 ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАРЫНАН ҚҰРЫЛҒАН ЖАЗЫҚТЫҚТАРДЫҢ  
НЕМАТТЫҚ**

**СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРҒА ТИГІЗЕТІН ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**Резюме**

C60 фуллерен молекулалары бар нематтық сұйық кристалдардың (СК) әрекетін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. C60 фуллерен молекулалар қабаттары пішіндерінің және олардың кластердегі орналасуының әсерін зерттеу үдерісінде СК молекулалардың осы қабаттардың бетіндегі ағуы байқалды. Негізінде осы процесстер молекулалар қабаттарының пассивті үлгілеу жағдайларында өтендігін белгілеу қажет. Дегенмен, ағу үдерісі молекулалар қабаттарының пішінін өзгерткен кезде және фуллерен молекулаларының белсенді үлгілеу кезінде байқалмайды.

**Тірек сөздер:** молекулалар, фуллерен, кристалдар, кластер.

*Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.*

STUDIES OF THE EFFECT OF THE PLANES CONSISTING OF FULLERENE C60  
MOLECULES  
ON THE BEHAVIOR OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS.

**Summary**

The following work presents the results of a computer simulation of the behavior of nematic liquid crystals in the presence of fullerene C60 molecules. Studying the effect of the morphology of layers of fullerene C60 molecules and their location in the cluster identified some cases of the flowing of LC molecules on the surface of these layers. It needs to be clarified that these processes occurs when the layers are frozen. However, there is no flow when the relief layer is constant and fullerene molecules are not frozen.

**Keywords:** molecules, фуллерен, crystals, cluster.

*Поступила 4.10.2013 г.*