

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

(Институт органического синтеза и углехимии, Караганда)

**ПОВЕДЕНИЕ НЕПЛОСКИХ
НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

Аннотация

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения нематических жидких кристаллов. Обнаружено, что при наличии 2-х электроотрицательных заместителей в нематических арилпропаргиловых эфирах фенолов присутствие фуллерена приводит к невозможности проведения моделирования. При увеличении молекул фуллерена в фенилпропаргиловом эфире о-нитрофенола происходит стабилизация положения максимума плотности функции распределения при изменении температуры.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, кристалл, эфиры фенолов, фуллерен, кластеры, молекулярная динамика.

Кілт сөздер: компьютерлік үлгілеу, кристалл, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, молекулалық динамика.

Keywords: computer modeling, crystal, ethers of phenols, fullerene, clusters, molecular dynamics.

Известно [1–8], что введение фоточувствительных компонентов в ЖК матрицу является одним из способов увеличения скорости переключения электрооптических ячеек. Эти компоненты представляют собой комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону 2.3-2.65 эВ. Обладая повышенным дипольным моментом [9], новый комплекс приводит к увеличению поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. В [10] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом достигнуто уменьшение на 2 порядка времени переключения структур.

В таких системах обычно используют нематические жидкие кристаллы (НЖК). Как известно [11], знак анизотропии диэлектрической проницаемости таких соединений определяет тип эффекта, который будет наблюдаться на конкретных НЖК при воздействии электрического поля. В случае НЖК на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов положительные знаки были достигнуты путем присоединения нитро- группы в

орто- положении к остову молекул [12]. Это привело к тому, что бензольные кольца потеряли компланарность между собой. Для этих молекул характерна склонность к комплексообразованию [13-14]. Поэтому становится интересным изучение влияния молекул фуллерена на поведение таких НЖК. Целью данной работы явилось исследование влияния на поведение НЖК, имеющего неплоскую структуру, молекулы фуллерена C₆₀. В качестве такого нематического ЖК был выбран фенилпропаргиловый эфир *o*-нитрофенола (PEoN) [12], а также фенилпропаргиловый эфир *para*-нитрофенола (PEN) [15], который имеет протяженную структуру. Вторым объектом отличается местом присоединения и удобен для анализа полученных результатов. Также были выбраны в качестве неплоских ЖК фенилпропаргиловый эфир *o*-нитро *n*-фторфенола (PEoF), фенилпропаргиловый эфир *o*-нитро *n*-хлорфенола (PEoC) [12].

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [16] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [17-18]. 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, направление которого было перпендикулярно подложке. 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 этой работе исследованы кластеры с молекулами PEoN, PEN, PEoF, PEoC, с 1 фуллереном и 8 фуллеренами в виде прямоугольного параллелепипеда (рис.1).

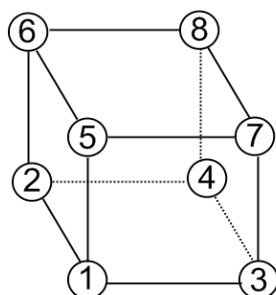


Рисунок 1 – Расположение молекул фуллерена в кластере в случаях, когда их восемь

Линии, соединяющие молекулы фуллеренов 1-2, 3-4, 5-6, 8-7, совпадают с осью OY и направлением директора в исходном кластере. Исходные кластеры ЖК молекул составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – 13x13x17 молекул. Молекулы одной из граней XOY были заморожены и представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,5 нм для всех молекул; по OY – 1,6 нм (PEoN, PEN), 2 нм (PEoF, PEoC); по OX – 0,8 нм (PEoN, PEN) и 1 нм (PEoF, PEoC). Смещение молекул в соседних рядах составляла по OY – 0,7 нм (PEoN, PEN); 1 нм (PEoF, PEoC) и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Направление электрического поля совпало с OZ, а направление директора – с OY. Фуллерен

располагался на расстоянии 0,7 нм (по оси OZ) и 1 нм от соседней молекулы в случае РЕоF, РЕоС; в случае РЕоN, PEN – 0,7 нм по OZ и 0,8 нм по OX. В случае 1 фуллерена он находился в центре кластера (7x7x9). Радиус фуллерена C60 $r = 0.357$ нм [19-20].

При 8 фуллеренах в кластерах с РЕоN расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 3,2 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 1,4 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 3,6 нм (нумерация молекул фуллерена указана на рисунке 1). Координаты в исходном кластере относительно молекул с РЕоN следующие: 1 фуллерен – 5x6x7, 2 – 5x8x7, 3 – 9x6x7, 4 – 9x8x7, 5 – 5x6x9, 6 – 5x8x8, 7 – 9x6x9, 8 – 9x8x9.

Необходимо отметить, что моделирование кластеров с РЕоF, РЕоС было неудачным. Расчеты останавливались, происходил разрыв кластеров. По-видимому, причина может быть связана с наличием 2 электроотрицательных заместителей в этих соединениях. Этот результат требует проведения дополнительных работ по подготовке кластера.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана в [17-18].

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 2-8.

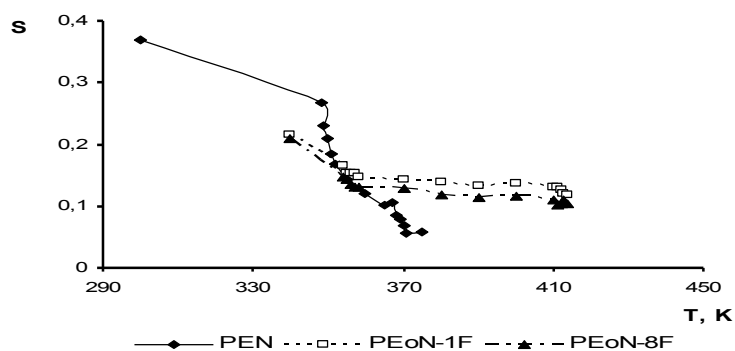


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений

Как видно на рисунке 2, при наличии 1 фуллерена степень упорядоченности сильнее уменьшается для протяженной молекулы PEN с ростом температуры, чем для неплоской молекулы РЕоN. Это, по-видимому, связано со склонностью к агрегации молекул РЕоN, обнаруженной экспериментально и подтвержденной результатами компьютерного моделирования [13,14]. Этим объясняются трудности при моделировании подобных соединений с участием фуллеренов. Увеличение молекул фуллерена в системе РЕоN-8F уменьшает степень упорядоченности.

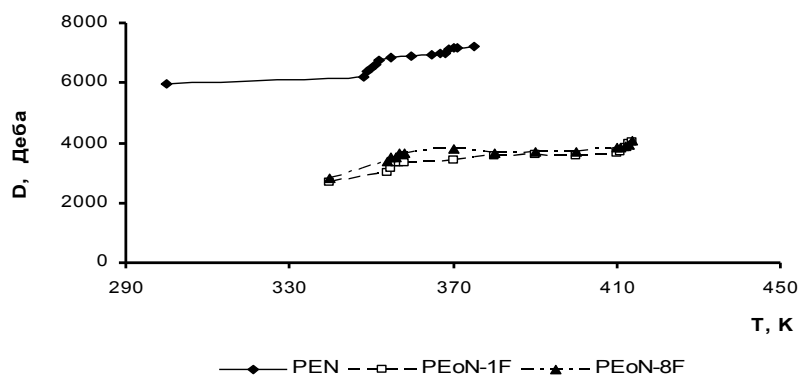


Рисунок 3 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых соединений

Протяженность молекулы PEN, по-видимому, способствует лучшей самоорганизации в росте суммарного дипольного момента (рис. 3). Изменение количества фуллеренов незначительно изменяет эту величину.

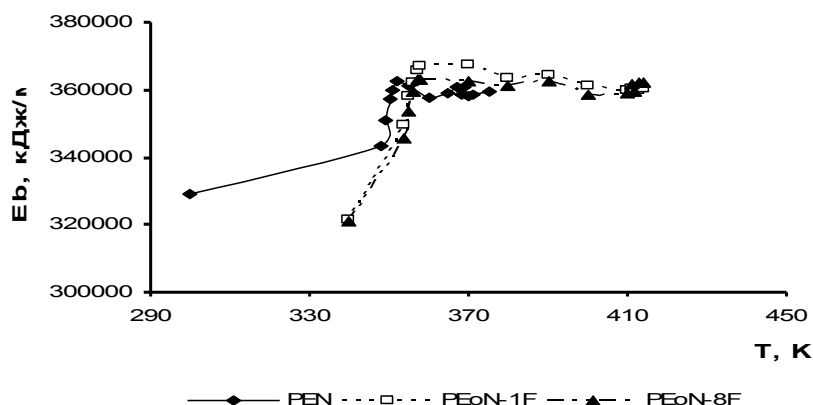


Рисунок 4 – Температурная зависимость энергии связи исследуемых соединений

Энергия связи в указанных соединениях близка друг другу (рис.4).

На рисунках 5-6 представлены снимки кластеров исследуемых молекул с одним фуллереном в проекции YOZ при кристаллическом состоянии, плавлении, мезофазе, просветлении.

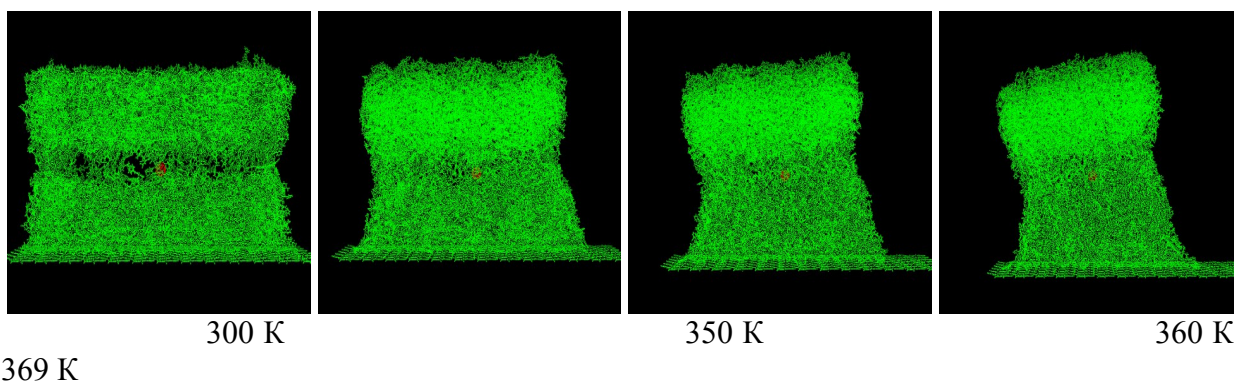


Рисунок 5 – Снимки кластеров с молекулами PEN и молекулой фуллерена

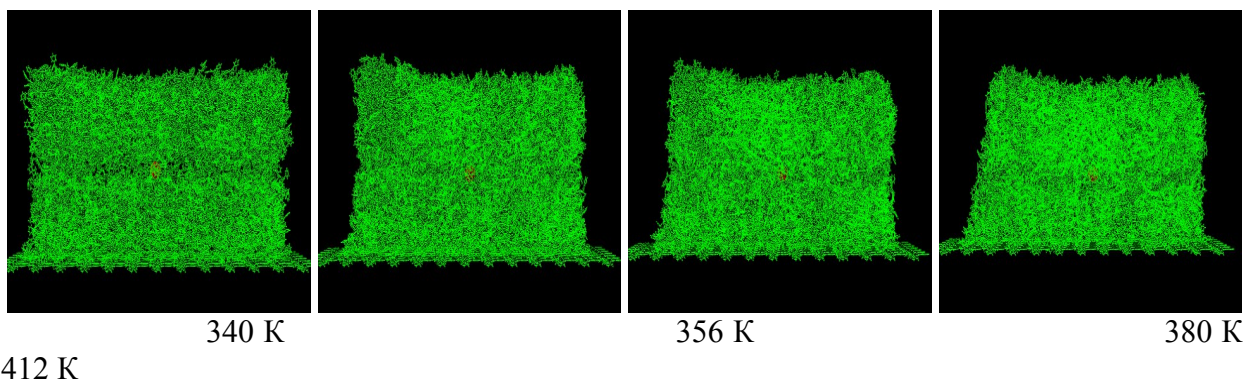


Рисунок 6 – Снимки кластеров с молекулами PEoN и молекулой фуллерена

Как видно на снимках, наличие фуллерена приводит к появлению «трещины» на уровне его нахождения в кластере. При этом она сохраняется во всех фазовых состояниях у обеих молекул. С ростом температуры форма кластера особенно сильно меняется у молекулы PEN, вытягиваясь вверх. Это связано с меньшим межмолекулярным

взаимодействием в кластере PEN по сравнению с молекулой PEO_n. Это находит свое отражение в температурной зависимости объема ячеек, в которых находятся эти кластеры. Если объем ячейки с PEN растет с увеличением температуры, то в случае с PEO_n – падает.

На рисунке 7 представлены температурные зависимости самодиффузии фуллерена при его одном количестве в кластере.

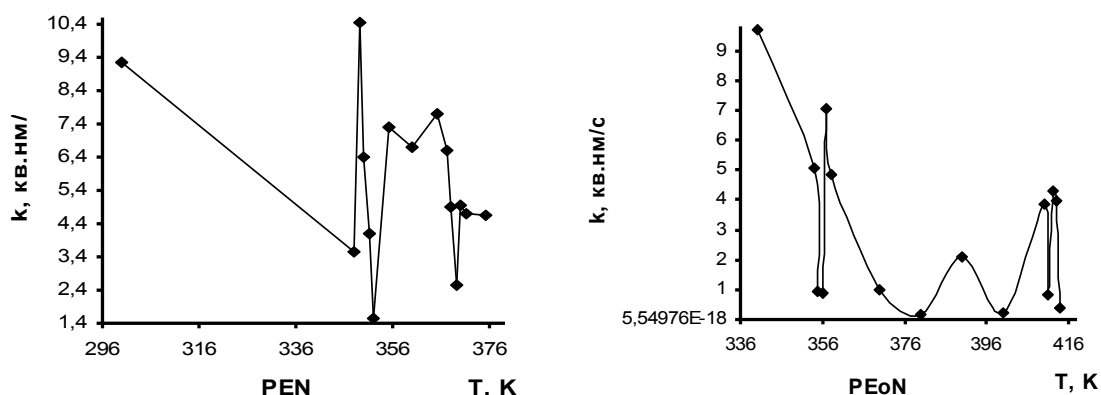


Рисунок 7 – Температурная зависимость коэффициента самодиффузии фуллерена в кластерах исследуемых молекул

Как видно, резкое увеличение диффузии фуллерена происходит при плавлении. С дальнейшим ростом температуры наблюдается значительная подвижность фуллерена в кластере с PEN, тогда как молекулы PEO_n замедляют подвижность фуллерена. Это хорошо согласуется с высокой степенью этих молекул к образованию комплексов.

На рисунке 8 представлены кривые функции радиального распределения плотности расположения ЖК молекул при наличии 1 (PEO_n-1F) и 8 (PEO_n-8F) фуллеренов. Кривые соответствуют кристаллическому состоянию, плавлению, мезофазе, просветлению.

Радиальная функция распределения или функция парной корреляции $g_{AB}(r)$ между частицами типов А и В определяется следующим образом [9]:

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

(1)

где – $\langle \rho_B(r) \rangle$ плотность частиц типа В на расстоянии r вокруг частиц А, и $\langle \rho_B \rangle_{local}$ – плотность частиц типа В, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом r_{max} . В качестве частицы А был выбран центр исходного кластера, в качестве частицы В – заместитель ЖК. В случае одной молекулы фуллерена центр кластера совпадал с ее положением.

Как видно на рисунке 8, увеличение фуллеренов приводит к существенному уменьшению широкой полосы, которая присутствует в системах протяженные нематические ЖК – фуллерены.

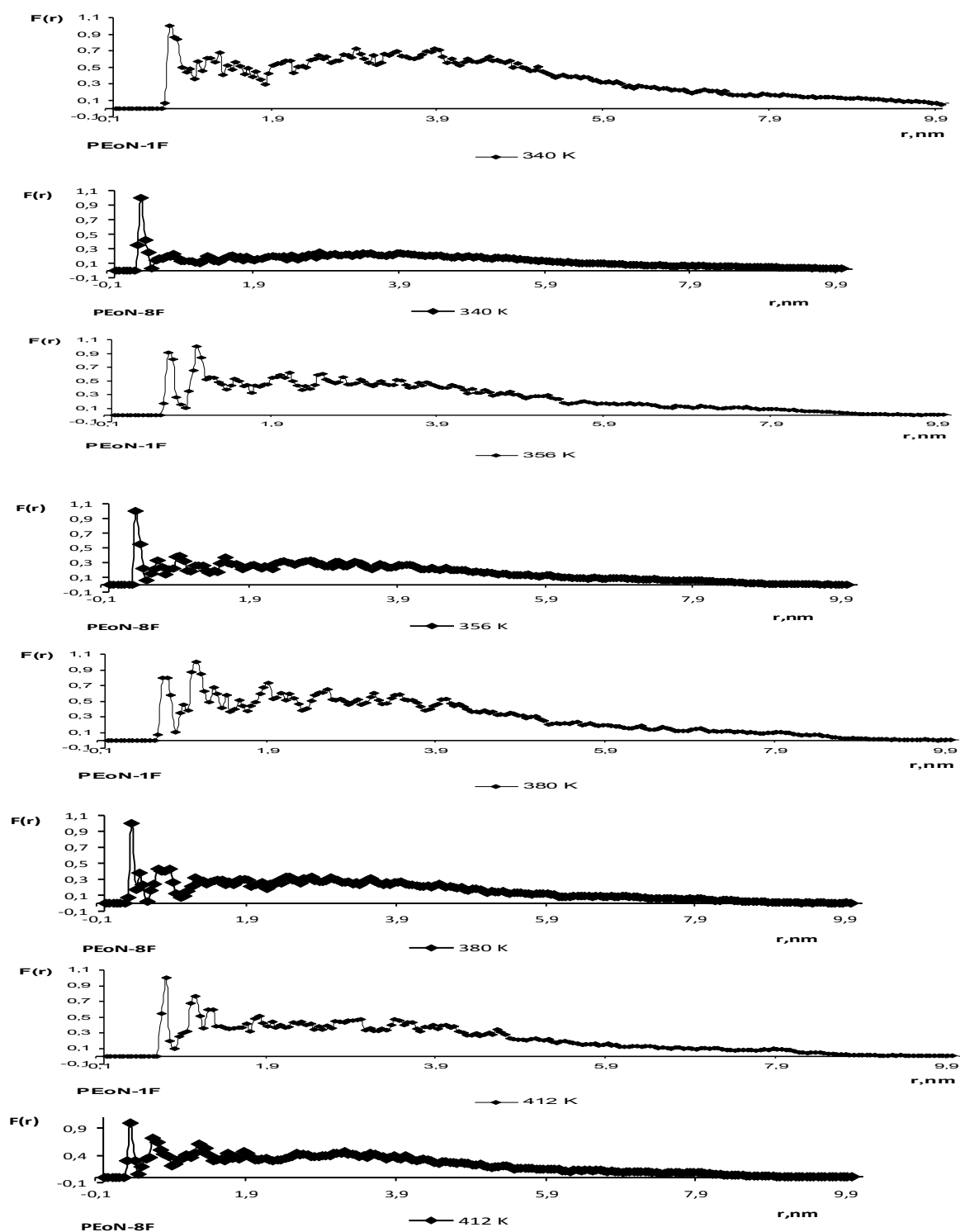


Рисунок 8 – Функция радиального распределения плотности расположения молекул PEoN при различных температурах и количестве фуллеренов

Происходит стабилизация положения максимума плотности при вариации температуры ($r = 0,375$ нм). При одном 1 фуллере максимум плотности с ростом температуры занимает следующие положения 0,675 нм; 0,675 нм; 1,075 нм; 0,725 нм.

Обнаружено, что при наличии 2-х электроотрицательных заместителей в нематических ЖК на основе АПЭФ присутствие фуллерена приводит к невозможности проведения моделирования.

ЛИТЕРАТУРА

1 *Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K.* Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes] // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Pt. 2. Vol.36. № 3B. P.L372-L375.

2 *Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H.* Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(*N*-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. Vol. 101, № 26. P.5118-5123.

3 *Kamanina N.V.* Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model // *Opt. Commun.* 1999. Vol. 162, № 4-6. P.228-232.

4 *Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al.* Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // *Molecular Materials.* 2000. Vol. 13, № 1-4. P.275-280.

5 *Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al.* Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate // *Polymer.* 1999. Vol. 40. P.2863-2867.

6 *Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al.* Fullerene-doped π -conjugated organic systems under infrared laser irradiation // *Opt. Commun.* 2001. Vol. 194, № 4-6. P.367-372.

8 *Каманина Н.В.* Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 6. С. 960-964.

9 *Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И.* Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллеренсодержащих π -сопряженных органических систем // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 1. С.5-7.

9 *Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al.* Optical limiting in the near infrared: a new approach // Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. P.69.

10 *Каманина Н.В.* Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физ.наук.* 2005. Т.175, №4. С.445-454.

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

12 *Агельменев М.Е.* Инверсия знака величины анизотропности диэлектрической проницаемости мезогенных ацетиленилсодержащих пропаргиловых эфиров // *Известия НАН РК, серия хим.* 2002. №5. С.20-26.

13 *Агельменев М.Е.* Влияние функциональной группы NO₂ на свойства жидких кристаллов на основе ацетиленилсодержащих пропаргиловых эфиров // *Известия НАН РК. Сер.хим.* 2002. №5.– С.35-38.

14 Агельменов М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Поведение неплюских арилпропаргиловых эфиров фенолов при температурном воздействии в присутствии электрического поля // Известия НАН РК, серия хим. 2009. №4. С.40-45.

15 Мулдахметов З.М., Агельменов М.Е., Советов Е.С. Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений // Ж. физ. хим. 1999. Т. 73, № 11. С. 2085-2086.

16 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

17 Агельменов 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.

18 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.

19 Wong-ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. A simulation study of fullerene translocation through lipid membranes // Nature Nanotechnology. – 2008. Vol.3. P.363-368.

20 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

REFERENCES

1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, Pt. 2, 36, 3B, 372-L375 (in Eng.).

2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. *J. Phys. Chem. B.* , **1997**, V. 101, 26, 5118-5123(in Eng.).

3 Kamanina N.V. *Opt. Commun.* **1999**. 162, 4-6, 228-232 (in Eng.).

4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. *Molecular Materials.* **2000**, 13, 1-4, 275-280 (in Eng.).

5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. *Polymer*, **1999**, 40, 2863-2867 (in Eng.).

6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. *Opt. Commun.* **2001**, 194, 4-6, 367-372 (in Eng.).

8 Kamanina N.V. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 6. 960-964 (in Russ.).

9 Kamanina N.V., Sizov V.N., Staselko D.I. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 1, С.5-7(in Russ.).

- 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. *Optika I spektroskopiy*, (Italy), **2000**, 69 (in Eng.).
- 10 Kamanina N.V. *Uspehi chemiy phiz.nauk*, **2005**, 175, 4, 445-454 (in Russ.).
- 11 Sonin A.S. M.: Nauka, **1983**. 320 (in Russ.).
- 12 Agelmenev M.E *Izvestiy NAN RK ser. chem.*, **2002**, 5. 20-26 (in Russ.).
- 13 Agelmenev M.E *Izvestiy NAN RK ser. chem.*, **2002**, 5, 35-38 (in Russ.).
- 14 Agelmenev M.E, Muldakhmetov Z.M., Bratuhin C.M., Polikarpov V.V. *Izvestiy NAN RK ser chem.* **2009**, 40-45 (in Russ.).
- 15 Muldakhmetov Z.M., Agelmenev M.E., Sovetov E.S. *J. Phiz. chem.* **1999**, 73, 11, 2085-2086 (in Russ.).
- 16 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 (in Eng.).
- 17 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratuhin C.M., Polikarpov V.V. *J. Phiz. chem.* **2010**, 84, 7, 1280-1284 (in Russ.).
- 18 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. *Mol. Crys. Liq. Cryst.* **2008**, 494, 339-352 (in Eng.).
- 19 Wong-ekkkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. *Nature Nanotechnology.* **2008**, 3, 363-368 (in Eng.).
- 20 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

Резюме

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

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

С60 ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАРЫ БАР ЖАҒДАЙЫНДАҒЫ ЖАЗЫҚ ЕМЕС СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ТӘРТІБІ

Жұмыс барысында нематикалық сұйық кристалдар тәртібін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. Нематикалық арилпропаргил эфирлерінде 2 электр теріс орынбасарлардың бар болған жағдайында, оның фуллеренмен қатынасқанда үлгіленуі мүмкін еместігі анықталған. Фуллерен молекулалары санын арттырғанда, температура

өзгеруі әсерінен фенилпропаргил о-нитрофенол эфирінде үлестіру функциясы тығыздығының максимумы тұрақтандырылатындығы анықталған.

Кілт сөздер: компьютерлік үлгілеу, кристалл, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, молекулалық динамика.

Summary

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

(Institute of organic synthesis and coal chemistry, Karaganda)

THE BEHAVIOR OF NON-PLANAR NEMATIC LIQUID CRYSTAL IN THE PRESENCE OF C₆₀ MOLECULES

In this paper the results of the computer modeling of the behavior of nematic liquid crystals were presented. It was found that in the presence of 2-electronegative substituent in the nematic arylpropargyl ethers of phenols the fullerene presence makes it impossible to conduct the simulation. It was found that the increasing of the fullerene molecules in the phenylpropargyl ether of o-nitrophenol at the temperature change brings to the stabilization of the position of distribution functions' density maximum.

Keywords: computer modeling, crystal, ethers of phenols, fullerene, clusters, molecular dynamics.

Поступила 08.02.2013 г.