

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

(Институт органического синтеза и углехимии, г. Караганда)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Аннотация

Представлены результаты компьютерного моделирования поведения смектических жидких кристаллов (Жк) в присутствии молекул фуллеренов. Установлено незначительное влияние молекул фуллеренов на упорядоченность ЖК.

Ключевые слова: жидкий кристалл, молекулы фуллеренов, компьютерное моделирование.

Кілт сөздер: сұйық кристалл, фуллерен молекулалары, компьютерлік үлгілеу.

Key words: liquid crystal, the fullerene molecules, computer simulation.

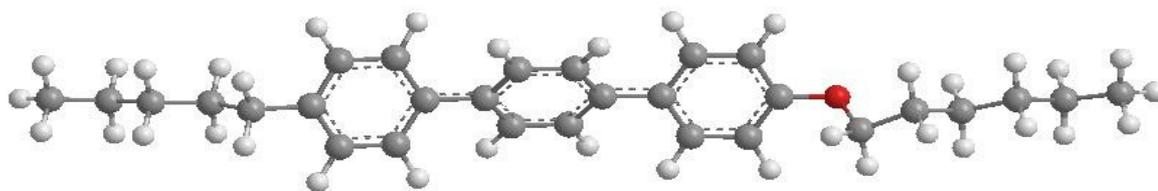
Ориентирующая способность жидких кристаллов (ЖК) используется при создании электрооптических ячеек. В [1] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации нематической ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом достигнуто уменьшение на 2 порядка времени переключения структур. Каковы же перспективы создания подобной системы на основе смектических жидких кристаллов? Для этого необходимо понимание влияния молекул фуллерена на поведение смектических жидких кристаллов при воздействии температуры и электрического поля.

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 [2], 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.

Поэтому целью настоящей статьи явилось исследование влияния на поведение смектических ЖК молекул фуллерена путем компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. В качестве ЖК были использованы некоторые из смектических жидких кристаллов, экспериментально исследованных [2].

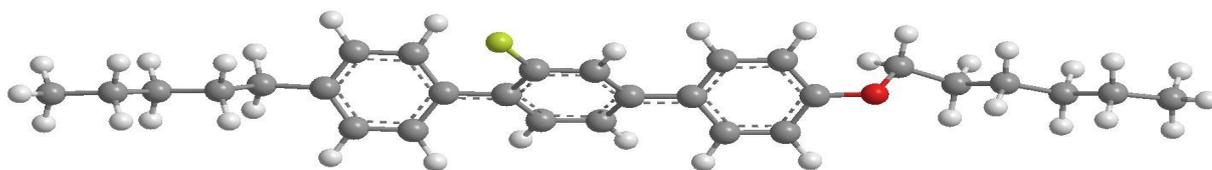
Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [3] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [4-5]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействий составляли 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.

Геометрия исходных соединений была определена с помощью квантово-химического метода MNDO. Их структуры с экспериментально определенными температурами [2] представлены на рисунке 1.



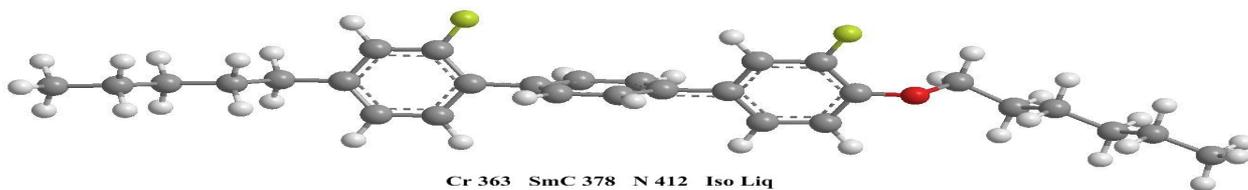
Cr 478 SmB 489 SmA 501 Iso Liq

1ph



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

2ph



Cr 363 SmC 378 N 412 Iso Liq

3ph

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

Рисунок 1 – Геометрия исследуемых молекул

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). Поэтому самоорганизация исследуемых молекул изменяется от типа мезоморфизма.

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

Тип молекулы	Теплота образования, ккал/моль	D, Дебай	Угол, градус
1ph	5.71388	1.736	-143.3
2ph	-16.49995	2.690	-144.6
3ph	-109.93644	4.143	-141.0

В этом разделе исследованы кластеры с молекулами 1ph, 2ph, 3ph с наличием 1 фуллерена и 8 фуллеренов в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 2).

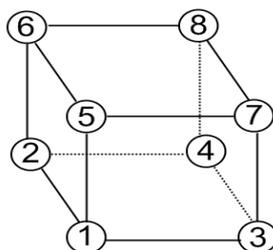


Рисунок 2 – Расположение молекул фуллерена в кластере в случаях, когда их восемь

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 – 10x10x15 молекул. Молекулы одной из граней XOY были заморожены и представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,5 нм; по OY – 3,0 нм (это направление совпадает с

направлением директора); по ОХ – 0,8 нм. Соседние молекулы располагались параллельно по отношению друг другу. Направление электрического поля совпало с ОZ, а направление директора – с ОУ. Радиус фуллера C60 $r = 0.357$ нм [6-7].

В случае 8 фуллеренов ряд, в котором находились фуллерены, был смещен относительно соседних рядов на 0,6 нм по оси ОZ (1ph, 2ph), на 0,8 нм – 3ph.

При 8 фуллеренах в кластерах с 1ph, 2ph расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 9 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 1,2 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 1,6 нм (нумерация молекул фуллера указана на рисунке 2). Координаты в исходном кластере следующие: 1 фуллерен – 5x4x7, 2 – 5x7x7, 3 – 7x4x7, 4 – 7x7x7, 5 – 5x4x9, 6 – 5x7x9, 7 – 7x4x9, 8 – 7x7x9. В случае 8 фуллеренов в кластерах с 2ph расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 9 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 1,6 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 1,6 нм.

В исходном кластере при одном фуллере его координаты составляют 5x6x8. Для 1ph, 2ph расстояние до нижнего слоя равно 0,6 нм, до верхнего – 0,5 нм; а для 3ph это расстояние одинаково и составляет 0,8 нм.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана в [4-5].

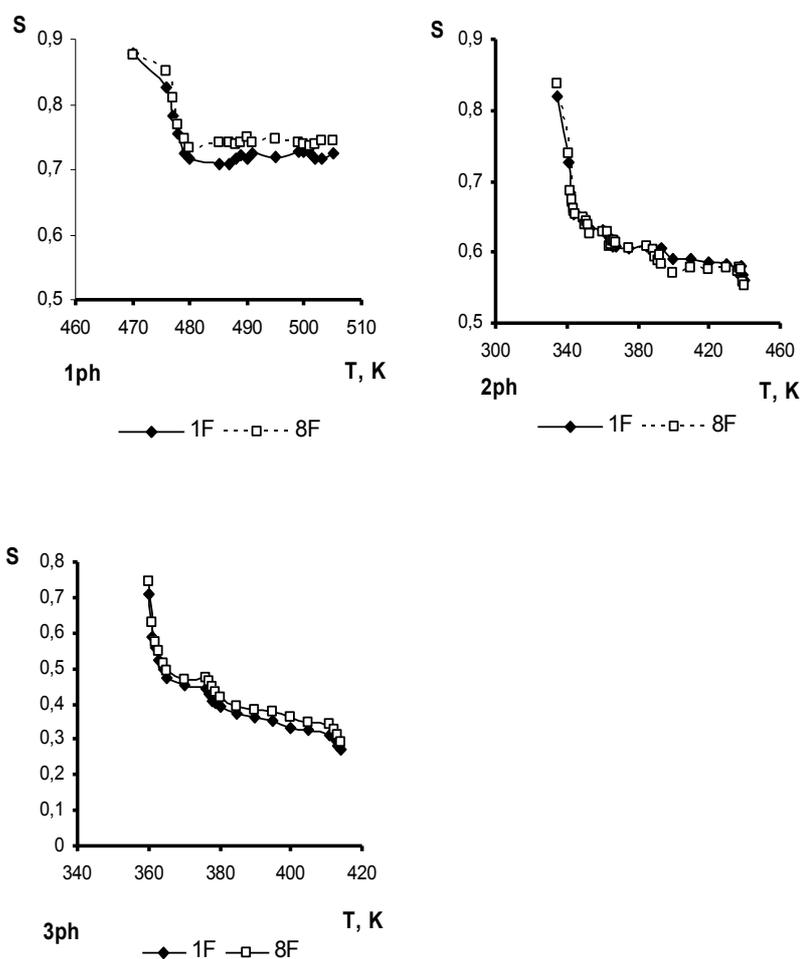


Рисунок 3 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений

Как видно на рисунках 3-4, влияние количества фуллеренов на степень упорядоченности и информационной энтропии незначительно. Это, по-видимому, связано

с большей протяженностью молекул СЖК и сильным межмолекулярным взаимодействием.

Также незначительно влияние количества фуллеренов на изменение суммарного момента дипольного момента молекул исследуемых кластеров (рис.5).

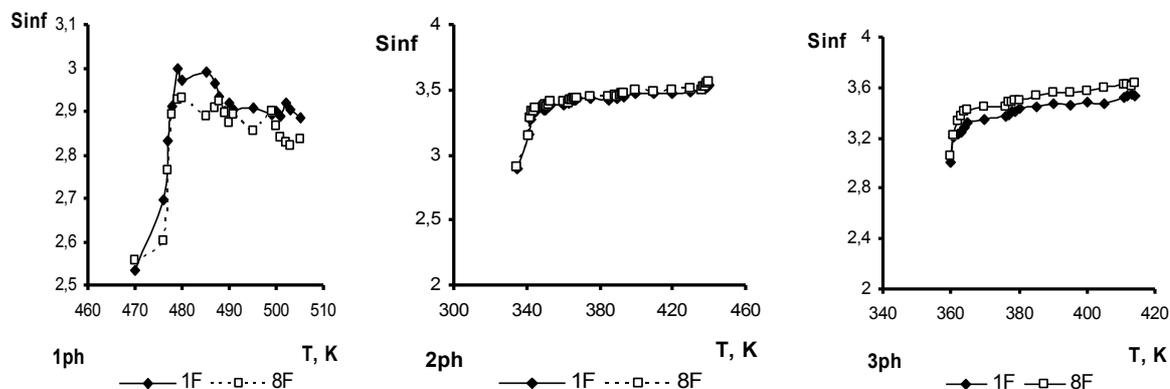


Рисунок 4 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений

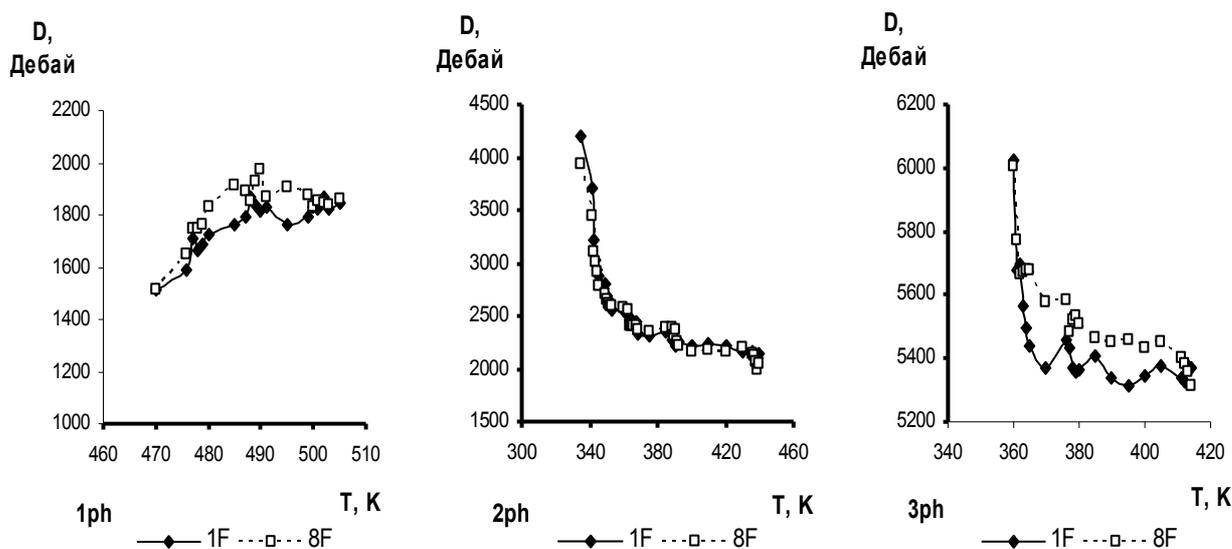


Рисунок 5 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых соединений

Анализ температурных зависимостей коэффициента самодиффузии фуллеренов в исследуемых системах показывает, что его значения после плавления не превышают 6-7 $\text{нм}^2/\text{с}$.

На рисунках 6-8 представлены температурные зависимости расстояний между фуллеренами. Обозначения находятся в согласии с рисунком 2. Тип рисунка 1ph(1),

2ph(1), 3ph(1) соответствует длинам сторон, совпадавшим с направлением директора для случая 8 фуллеренов; 1ph(2), 2ph(2), 3ph(2) – сторонам, параллельным нормали подложки; 1ph(3), 2ph(3), 3ph(3) – сторонам, перпендикулярным директору.

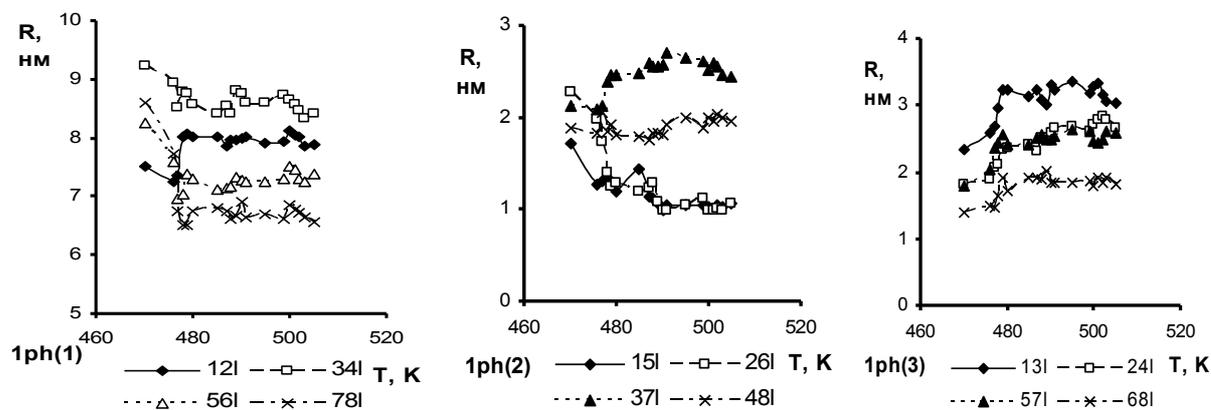


Рисунок 6 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с 1ph

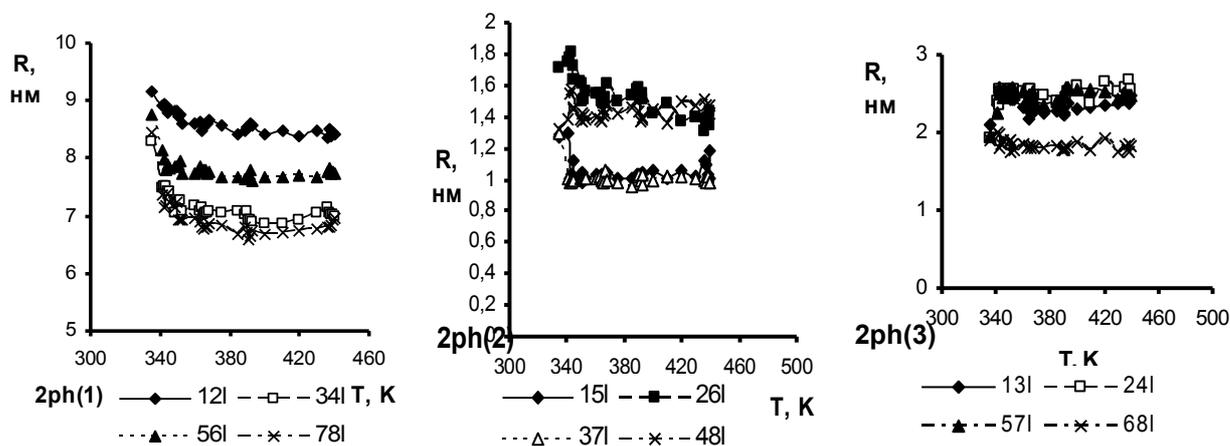


Рисунок 7 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с 2ph

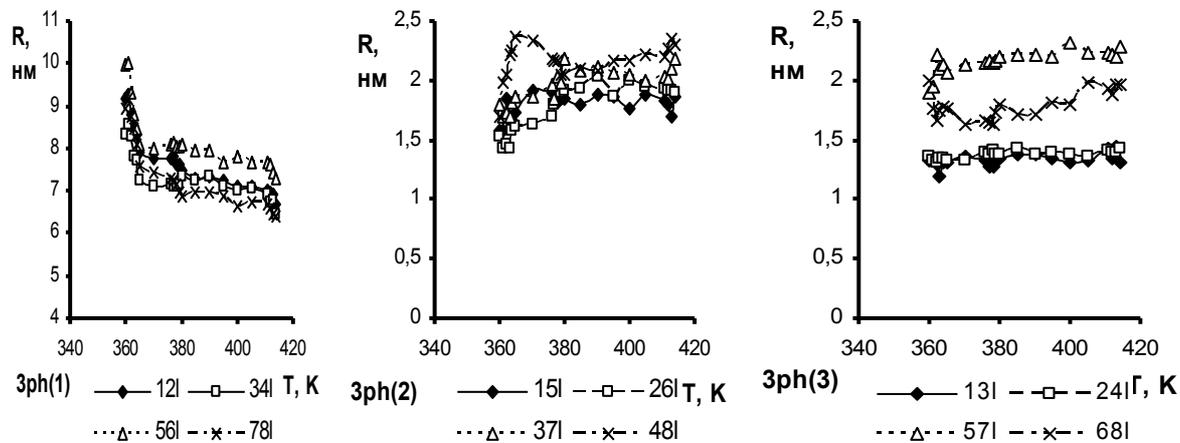


Рисунок 8 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с 3ph

Как видно из кривых температурных зависимостей длины сторон, совпадающие с директором, с ростом температуры заметно уменьшаются только в случае 3rh. На других же сторонах длина мало изменяется при росте температуры. Имеющаяся разница в длинах сторон образовалась при первоначальном отжиге исходного кластера.

Как видно из результатов проведенных исследований, влияние фуллеренов на динамику смектических ЖК незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

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

2 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. and Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // Liquid Crystals. – 2009. – Vol.36, №6-7. – P.567-605.

3 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

4 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.

5 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.

6 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.

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

REFERENCES

1 Kamanina N.V. Fullerene-dispersed nematic liquid crystal structures: dynamic characteristics and processes of self-organization // Success fiz.nauk. - 2005. - T.175, № 4. - p.445-454.

2 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. and Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // Liquid Crystals. – 2009. – Vol.36, №6-7. – P.567-605.

3 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

4 Agelmenev M.E., Muldahmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. Simulation of mesogenic systems in the liquid state // J. Phys. Chem. - 2010. - T.84, № 7. - p. 1280-1284.

5 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.

6 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.

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

Резюме

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

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

С60 ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАРЫНЫҢ КЕЙБІР СМЕКТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ТӘРТІБІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыс барысында смектикалық сұйық кристалдардың фуллерен молекулалары қатысуындағы тәртібінің компьютерлік үлгілеу нәтижелері көрсетілген. Фуллерен молекулалардың сұйық кристалдардың тәртібіне шамалы әсер ететіндігі анықталған.

Кілт сөздер: сұйық кристалл, фуллерен молекулалары, компьютерлік үлгілеу.

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 STUDY OF THE EFFECT OF THE C60 FULLERENE MOLECULES
ON THE BEHAVIOR OF SOME SMECTIC LIQUID CRYSTALS

In this work the results of the computer modeling of the behavior of smectic liquid crystals (LCs) in the presence of fullerene molecules were presented. The fullerene molecules small impact on the ordering of the LC was found.

Keywords: liquid crystal, the fullerene molecules, computer simulation.

Поступила .01.2013 г