

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ,
С.М. БРАТУХИН, В.В. ПОЛИКАРПОВ

ДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ КЛАСТЕРА РАЗВЕРНУТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

В работе представлены результаты моделирования нового вида смектических жидкых кристаллов на основе производных ферроцена. Показано, что при использовании в качестве исходной молекулы с геометрией «развернутых» цепей происходит распад кластера на многочисленные фрагменты.

Как было показано в [1], в кластере мезогенные молекулы 1,1'-бис ферроцена представляют конформеры с различными значениями углов в ферроценном фрагменте. Это обуславливает разнообразие мезоморфизма, наблюдаемого экспериментально. Показано, что переход из одного кристаллического состояния в другое обусловлен усилением кооперативности межмолекулярного взаимодействия в результате роста температуры.

В то же время авторы [2] предлагают для объяснения проявления многочисленных форм мезоморфизма в этом соединении наличие сочетания конформеров данного соединения. Во многом это обусловлено многослойной структурой с различной упаковкой, обнаруженной по результатам рентгеноструктурных и поляризационно-микроскопических исследований. Определение геометрии этого соединения [1] потребовало использования трех различных методов, что связано с ограниченностью их применения. Обнаруженные конформеры предполагают возможность их образования путем вращения цепей относительно атома железа. Как было установлено, минимум теплоты образования молекулы соответствует свернутой форме, когда цепи направлены в одну сторону [1]. Нельзя однако исключить и возможность образования коформеров из положения развернутых цепей.

Для выяснения этого вопроса в настоящей работе были проведены исследования по моделированию поведения кластера с исходными молекулами, имеющие развернутые цепи. Геометрия исходной молекулы была определена аналогично [1], только время минимизации на последнем этапе соответствовала 1 пс (в [1] – 5 нс)

при 300К. Установлено, что полная энергия исходной молекулы составляла 1611.9 кДж/моль, где вклад потенциальной – 1584.6 кДж/моль, кинетической – 34.3 кДж/моль.

Моделирование производилось в присутствии электрического поля при гомеотропной и планарной ориентациях.

Методики построения кластера и исследований описаны в [1, 3-4].

В последующем из полученной молекулы был построен кластер, где они располагались параллельно друг другу в соответствии с данными экспериментальных исследований [2].

При проведении компьютерного моделирования были проведены последовательные отжиги [3-4]. Размер исходного кластера имел следующие размеры – 10x5x13 молекул и включал 650 молекул. При построении исходного кластера длинная ось молекулы была направлена вдоль оси OY (направление директора). Плоскости, в которых располагались молекулы, были параллельны плоскости OXZ.

Упаковка исходного кластера имела следующие параметры:

X=1,4 nm (расстояние по x от начала одной молекулы до начала следующей)

Y=5,2 nm (расстояние по y от начала одной молекулы до начала следующей)

Z=2,1 nm (расстояние по z от начала одной молекулы до начала следующей)

DX=DY=0 (без смещения)

Первый слой молекул (50 молекул) считался неподвижным (подложка) и в моделировании не участвовал. Молекулы были ориентированы относительно подложки планарно и гомеотропно [3-4].

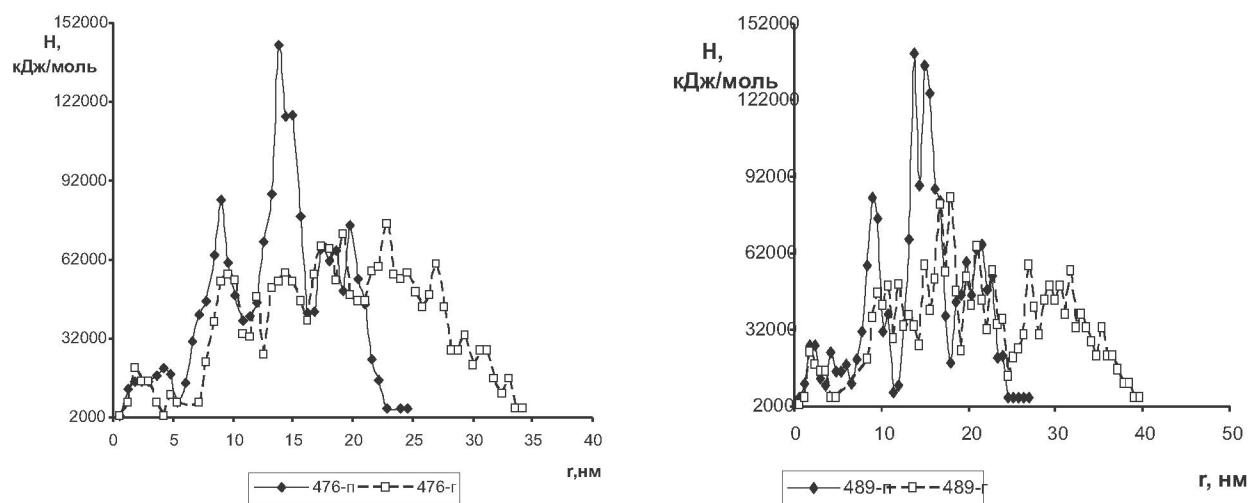


Рис. 1. Распределение суммарной теплоты образования молекул сегмента по расстоянию от центра кластера при смектической (476 К) и нематической фазе (489 К). Использована планарная (п) и гомеотропная (г) ориентация подложки

Время отжига при одной температуре составляло 10 пикосекунд. Вектор напряженности электрического поля был направлен перпендикулярно подложке, а его значение составляло $1,0 * 10^7$ В/м.

Анализ результатов моделирования был проведен для двух случаев, когда в качестве направляющих молекулы выбирались атомные пары на обоих цепях (рис.1). Качественная картина полученных данных полностью совпала. Поэтому в дальнейшем будут приведены результаты анализа для одной из выбранных направляющих.

Анализ распределения молекул по значениям теплот образование [5] от расстояния до центра кластера, соответствовавший суммарной энергии всех молекул, находящихся в данном сегменте, показал наличие нескольких пиков (рис.1).

Как показывает анализ поведения функции $H(r)$, в данном случае наблюдается существенное увеличение размеров кластера по сравнению со случаем, рассмотренным в [1]. Там максимум кривых наблюдается в области 6 нм и область определения функции ограничена радиусом 12,5 нм при планарной и 14,5 нм при гомеотропной ориентациях. Увеличение области определения при гомеотропной ориентации наблюдается и в этом случае: область определения существенно увеличивается и происходит смещение максимумов в область больших радиусов. Увеличение области определения функции $H(r)$ также

происходит с ростом температуры при двух случаях ориентации подложки. Подобное влияние гомеотропной ориентации во многом связано с появлением возможности смещения молекул вдоль обоих направлений оси OZ.

Значительное увеличение области определения функции $H(r)$ по сравнению с [1] свидетельствует о значительном уменьшении плотности в кластере, а значит и существенном уменьшении упорядоченности. Действительно, анализ температурной зависимости степени упорядоченности в кластере свидетельствует об уменьшении этой величины до нуля уже при второй температуре отжига, соответствующей еще кристаллическому состоянию. Подобная тенденция подтверждается и температурной зависимостью информационной энтропии при обеих ориентациях подложки.

Особенно наглядно это видно на кривых температурных зависимостей функции распределения $D(\theta)$ пар молекул, продольные оси молекул которых находятся под углом θ (см.[1,3-4]) по отношению друг другу. Форма кривых теряет характерную асимметрию уже после второй температуры отжига и область определения $D(\theta)$ охватывает интервал значений угла от 0° до 180° , тогда как в [1] – только от 0° до 90° при всех температурах отжига. Как видно на рис.2, изменилась и картина распределения конформационных форм, отличающихся между собой углами между цепями относительно атома железа, по сравнению с [1].

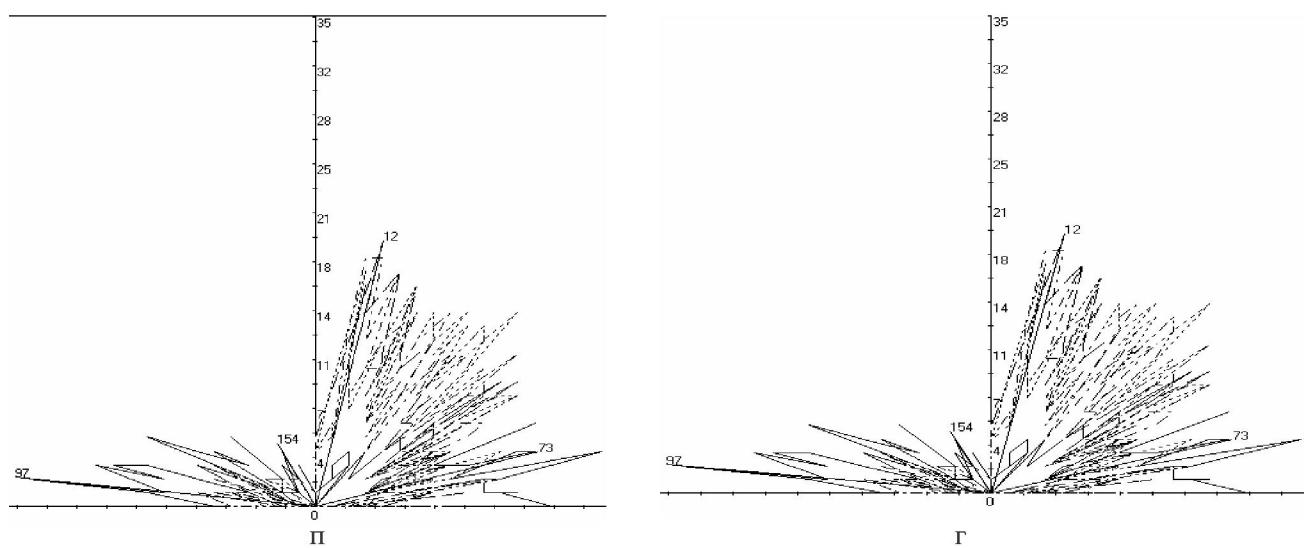


Рис. 2. Распределение молекул по углу между цепями при различных температурах (при температурах плавления 476К (непрерывная линия) и фазового перехода Sm-N 489К (прерывистая линия)) и ориентациях (π, г) подложки

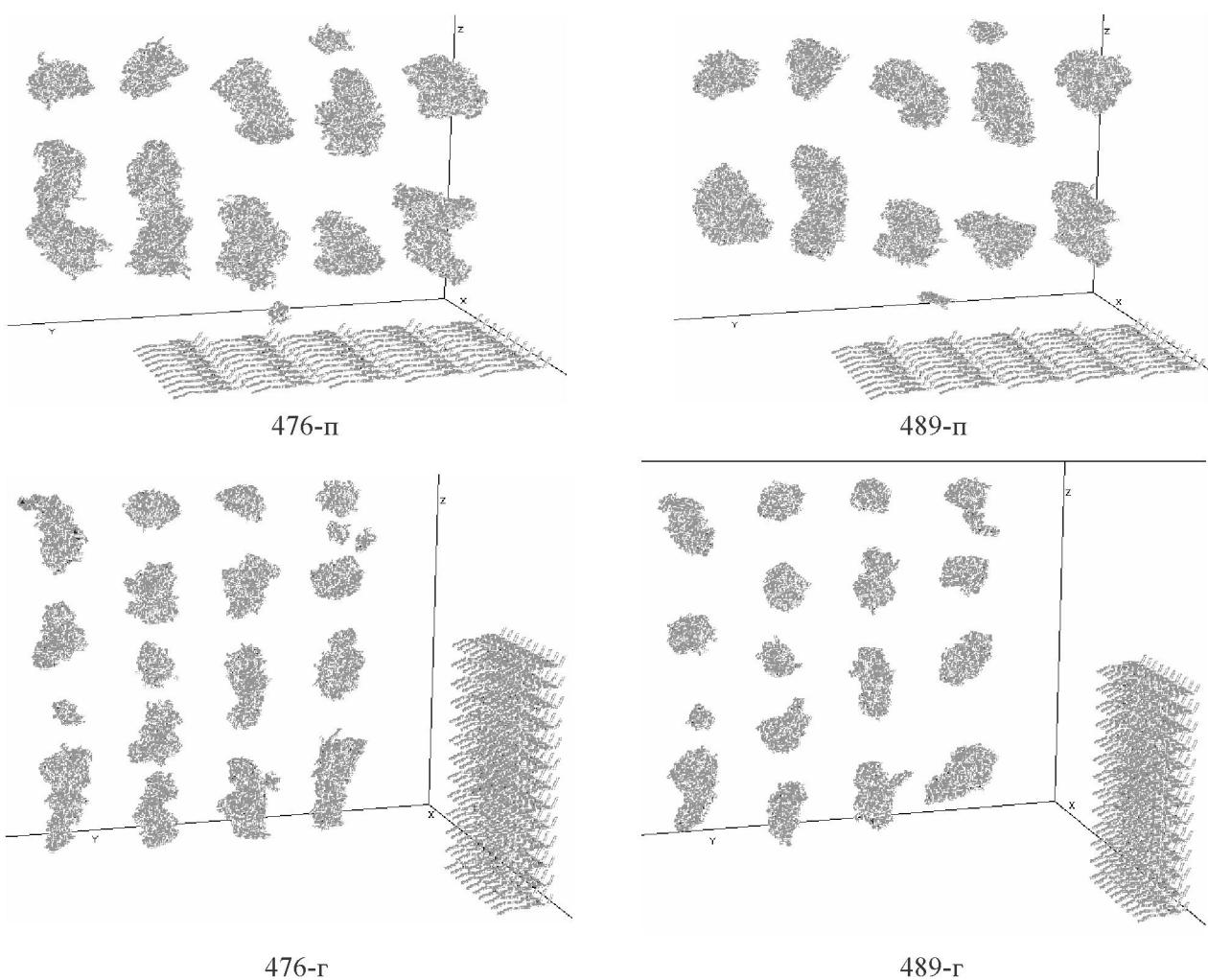


Рис. 3. Вид кластера при температурах плавления (476К) и фазового перехода Sm-N (489К) при двух ориентациях подложки (п, г)

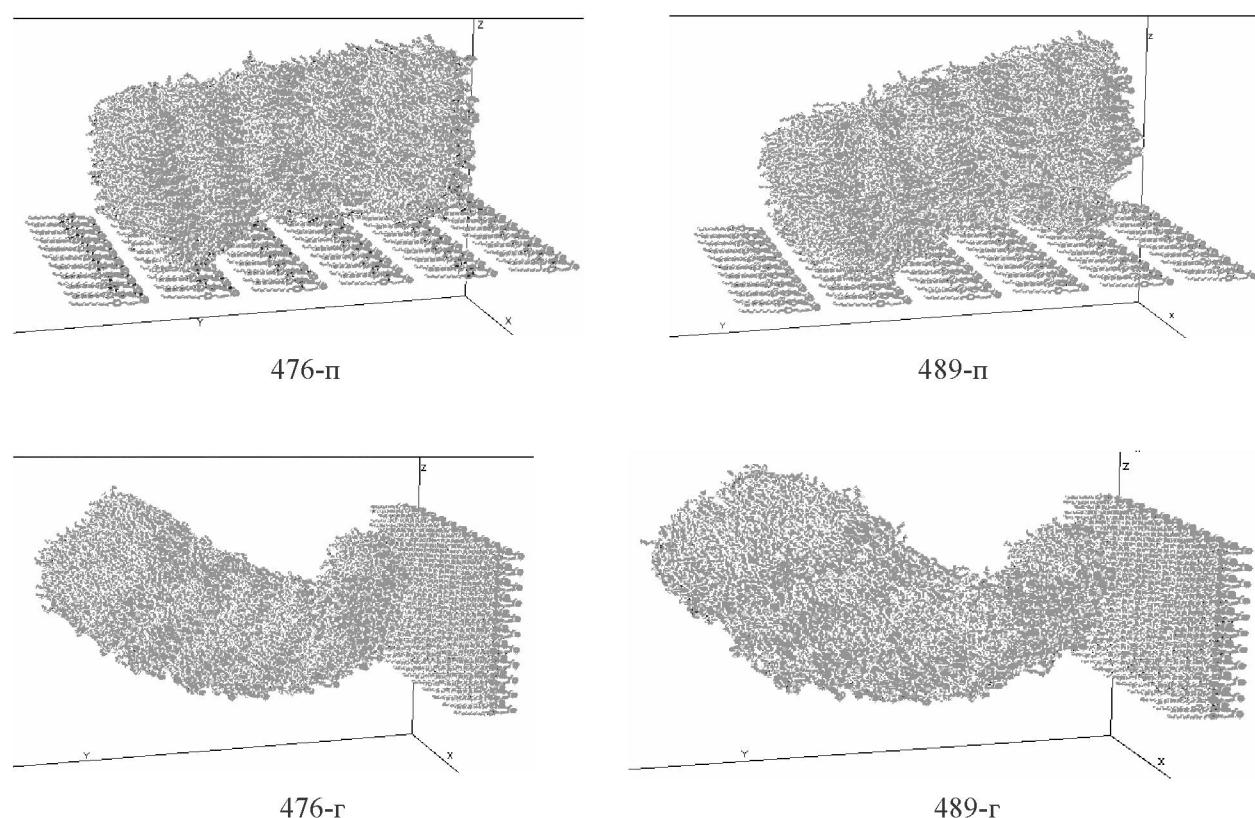


Рис. 4. Вид кластера, исследованного в [1], при температурах плавления (476К) и фазового перехода Sm-N (489К) при двух ориентациях подложки (п, г)

В кластере присутствуют самые разнообразные конформации, которые имеют углы между цепями от 10° до 154° . Это говорит о том, что на температурное воздействие особенно динамично реагирует ферроценная часть молекул, барьер вращения которого незначителен, что приводит к стремлению развернутых в исходном положении молекул к «свертыванию» цепей. Учитывая, что молекулы в исходном кластере имели директор вдоль оси ОY, можно ожидать, что расстояние между молекулами вдоль этого направления будет увеличиваться за счет стремления цепей одной молекулы друг другу.

Как показывает анализ температурной зависимости коэффициента самодиффузии центральной молекулы, подвижность молекулы возрастает при гомеотропной ориентации. В целом значения этой величины превышают аналогичные в [1].

Визуализация состояния кластера при температурах плавления и фазового перехода из смектического в нематическое состояние (рис.3) показывает, что высокая подвижность цепей от-

носительно атома железа приводит к распаду кластера на отдельные фрагменты. При этом в силу большей подвижности в случае гомеотропной ориентации подложки количество фрагментов больше.

Как видно на рис.4, поведение кластера с молекулами, имеющие «свернутые» цепи [1], совершенно иное. Мы видим целостное состояние кластера при обеих температурах и ориентациях подложки. Несмотря на некоторое отклонение формы кластера от первоначального прямоугольного параллелепипеда, на поверхности видны повторяющиеся линии. Они свидетельствуют о высокой степени упорядоченности.

Таким образом, проведенные исследования показывают необходимость определения точной геометрии исходной молекулы. Это позволит избежать энергетических потерь при проведении компьютерного моделирования их поведения. В противном случае часть энергии будет «уходить» на минимизацию энергии молекул. Это приводит к разрыву кластера на отдельные фрагменты и

исчезновению упорядоченности в целом. При этом количество конформационных форм резко увеличивается. Полученные результаты подтверждают, как это было показано в [1], что наличие различных слоев, обнаруженных в [2] рентгеноструктурными и поляризационно-микроскопическими исследованиями, обусловлено высокой подвижностью цепей относительно ферроценового фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Братухин С.М., Поликарпов В.В.// Доклады НАН РК. 2009. №6. С.46-51.
2. Oleg N. Kadkin, Eun Ho Kim, Young Joon Rha, So Yeon Kim, Jigeon Tae, Moon-Gun Choi Novel types of liquid crystal phases: tetrahedratic smectic C and nematic mesophases in unsymmetrically 1,1'-bis substituted ferrocene, electronic-Liquid Crystal Communications March 23, 2009, http://www.elc.org/docs/2009_03_16_23_16_14
3. Agel'menev M.E., Mul'dakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. //Molecular Crystals and Liquid Crystals- 2008-Vol. 494- pp. 339–352.

4. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. //Жур. физ.хим., 2008. Т.82. №5. С.902-907.

5. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Братухин С.М., Поликарпов В.В. // Доклады НАН РК, 2009, №3, С.45-52.

Резюме

Ферроцен туындыларының негізіндегі смектикалық сүйік кристалдардың жана түрін модельдеудің нәтижелері ұсынылған. «Жайылған» тізбекті геометриялы молекуланы негізгі молекула ретінде қолдануы кластердің көптеген фрагменттерге ыдырауына әкелетіні көрсетілген.

Summary

In this work the results of the modelling of the new type of smectic liquid crystal on the base of ferrocene derivatives were represented. It was shown, that at the use of molecule with geometry of the “expanded” chains as the initial molecule brings to disruption of the cluster to numerous fragments.

Институт органического
синтеза и углехимии,
г. Караганда,

Поступила 08.01.2010 г.