

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ПРИБЛИЖЕНИИ ЖИДКОГО АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Представлены результаты компьютерного моделирования нового вида жидкого кристалла на основе производных ферроцена. Изучены особенности процессов, протекающих в такой системе.

Наличие в структуре соединений фрагмента ферроцена способствует проявлению устойчивого мезоморфизма во многих случаях [1]. В частности 1,1'-бис ферроцены приводят к возможности появления структуры S-формы с большой геометрической анизотропией [2]. Небольшие потенциальные барьеры вращения в ферроценном фрагменте [3-4] способствуют появлению дополнительных механизмов изменения состояния молекулы путем изменения структуры. В работе [5] был синтезирован и исследован один из видов таких соединений с несимметричным замещением. Результаты этих исследований показывают сложную картину фазовых переходов в полученном соединении и многообразии наблюдаемых видов мезоморфизма.

С целью выяснения характера процессов, протекающих при фазовых переходах в случае нагрева такого соединения, были проведены эксперименты по компьютерному моделированию их поведения.

Брутто-формула соединения имела вид $C_{63}H_{79}F_2FeNO$, состоявшего из 147 атомов. Учитывая, что в [5] не было четких сведений о геометрии, нами были проведены исследования предполагаемой структуры в несколько этапов.

Это было связано с возможностями квантово-химических методов, ограниченных в размерах рассчитываемых молекул. Фрагмент с участием атома железа и присоединенных к нему пятичленных циклов был исследован с помощью неэмпирического метода GAMESS version 6.4. Цепи молекулы оптимизировались полуэмпирическим методом MNDO. Окончательная оптимизация геометрии всего соединения с учетом зарядовых состояний на атомах была осуществлена с помощью программного пакета Gromacs. Исходные структурные данные задавались по результатам вышеупомянутых проведенных расчетов. Время моделирования на последней стадии определения геометрии молекулы было равно 5 нс (300 К). Установлено, что полная энергия исследуемой молекулы составляла 1327.7 кДж/моль, где вклад потенциальной – 781.1 кДж/моль, кинетической – 546.6 кДж/моль. Окончательная геометрия молекулы представлена на рис.1.

Методики построения кластера и исследований описаны в [6-8].

В последующем из полученного соединения был построен кластер, где молекулы располагались параллельно друг другу в соответствии с данными экспериментальных исследований [5].

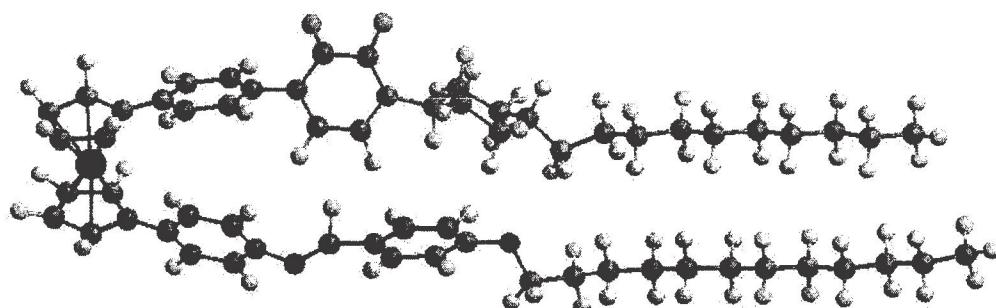


Рис. 1. Геометрия соединения

При проведении компьютерного моделирования отжига были последовательные [6-8]. Исходный кластер имел следующие размеры – 10x6x11 молекул и включал 660 молекул или 97020 атомов. При построении исходного кластера длинная ось молекулы была направлена вдоль оси ОУ (направление директора). Плоскости, в которых располагались молекулы, были параллельны плоскости ОХZ.

Упаковка исходного кластера имела следующие параметры:

$X=1,3$ nm (расстояние по x от начала одной молекулы до начала следующей)

$Y=3,4$ nm (расстояние по y от начала одной молекулы до начала следующей)

$Z=0,8$ nm (расстояние по z от начала одной молекулы до начала следующей)

$\Delta X=\Delta Y=0$ (без смещения)

Первый слой молекул (60 молекул = 8820 атомов) считался неподвижным (подложка) и в моделировании не участвовал. Молекулы были ориентированы относительно подложки планарно и гомеотропно [6-8].

Как было установлено [5], при нагревании фазовые переходы имели следующий порядок:

$Cr_1 \ 365K \ Cr_2 \ 476K \ Sm \ 489K \ N \ 545K \ I$,
где Cr_1 и Cr_2 соответствуют кристаллическому состоянию с наличием трех и множества слоев соответственно, Sm – смектическая С фаза [9], N – нематическая фаза, I – изотропная жидкость.

Время отжига при одной температуре составляло 10 пикосекунд, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы [10-11]. Вектор напряженности электрического поля был

направлен перпендикулярно подложке, а его значение составляло $1,0 \times 10^7$ В/м.

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

Был проведен анализ распределения молекул по значениям теплот образование для детализации процессов, происходящих при фазовых переходах. Для этого была создана специальная программа. Распределение молекул по теплоте образования от расстояния до центра кластера соответствовало суммарной энергии всех молекул, находящихся в данном сегменте. Указанное расстояние соответствует большему радиусу сегмента относительно ранее определенного центра. Также были определены зависимости среднего значения теплоты образования одной молекулы в данном сегменте кластера. Центр кластера определялся путем нахождения координат молекул, имеющих максимальные и минимальные значения.

Было установлено равномерное распределение энергии по всему кластеру, не считая небольших отклонений на границе. Это позволяет считать состояние молекул в кластере близким к равновесным. Средние значения теплоты образования одной молекулы при конкретном значении температуры остаются в основной части кластера практически постоянными.

Результаты экспериментов по компьютерному моделированию представлены на рисунках 2-7.

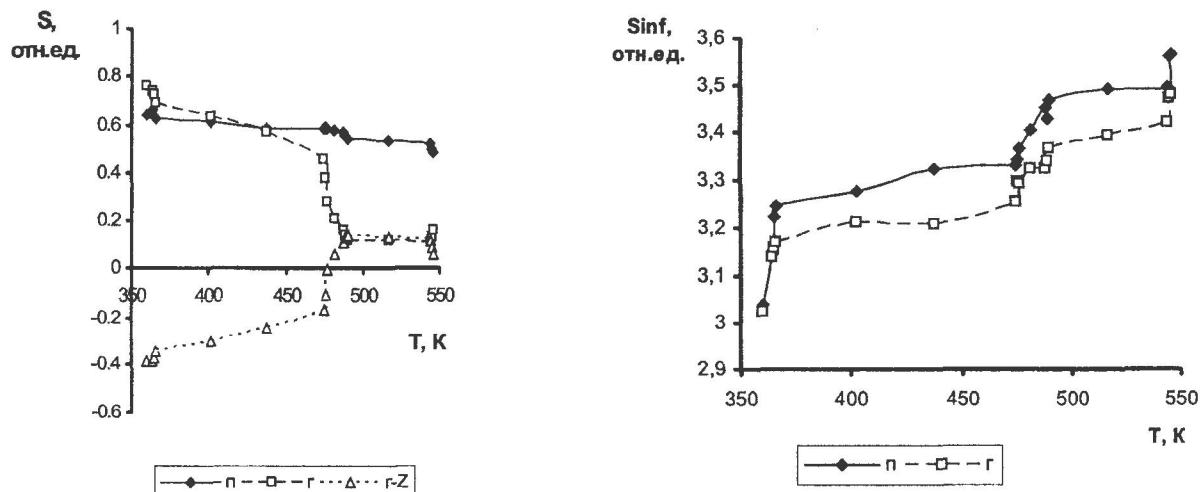


Рис. 2. Температурные зависимости степени упорядоченности S и информационной энтропии S_{inf} при планарной (п) и гомеотропной (г) ориентациях подложки

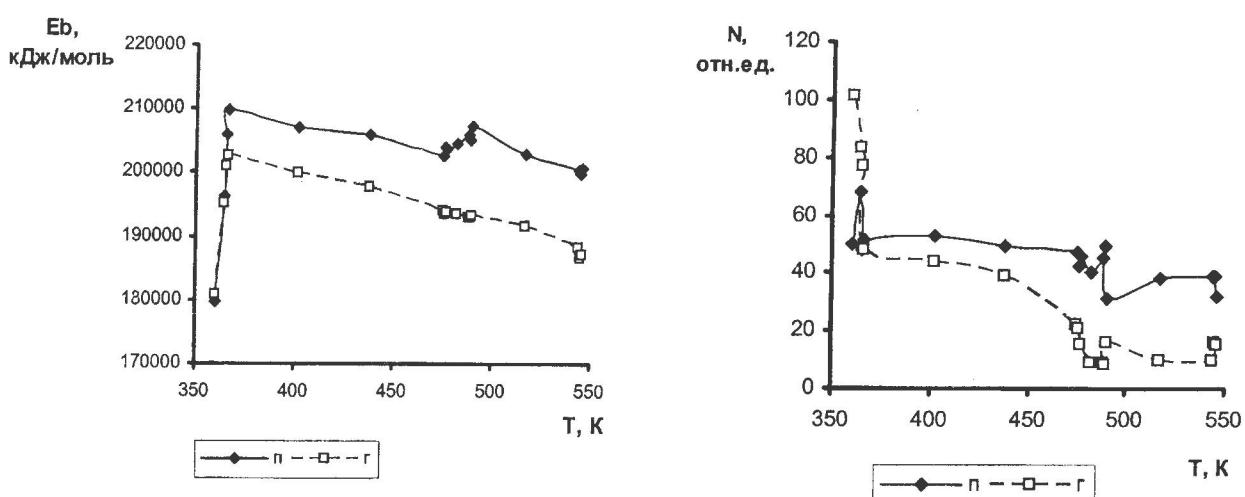


Рис. 3. Температурные зависимости энергии связи E_b и количества молекул N при планарной (п) и гомеотропной (г) ориентациях подложки

Полученные результаты показывают хорошее согласование с экспериментальными данными, что определяется перегибами в области температур фазовых переходов на кривых зависимостей степени упорядоченности $S(T)$ (рис.2), информационной энтропии $S_{inf}(T)$ (рис.2), объема ячейки $V(T)$ (рис.4), энергии связи $E_b(T)$ (рис.3), количества молекул $N(T)$ (рис.3), продольные оси которых составляют 10° относительно направления директора (ось ОY), функции распределения $D(T)$ (рис.5) пар молекул, находящихся под определенным углом. График $D(T)$ представлен в полярных координатах – в правой части осью отсчета угла (от 0 до 90°) является вертикальная ось, а в левой части – горизонтальная ось (от 90° до 180°). Отсчет угла производится по часовой стрелке.

На рисунке 2 видно, что степень упорядоченности в случае планарной ориентации сохраняет высокие значения (см. случай п). При гомеотропной ориентации после температуры плавления начинается резкое падение этой величины. Это обусловлено разворотом всего кластера относительно подложки, что подтверждается кривой г-Z, т.е. изменением направления директора.

Как показывают кривые $S_{inf}(T)$ (рис.2), наибольшая упорядоченность наблюдается при гомеотропной ориентации. Во многом это обусловлено возможностью расширения кластера при температурном воздействии вдоль всей оси OZ.

По этой же причине, по-видимому, при планарной ориентации наблюдаются более высокие зна-

чения энергии связи E_b и количества N (рис.3). В области смектической фазы в этом случае энергия связи с повышением температуры начинает расти, что связано с ограничениями в смещении молекул из-за наличия подложки, перпендикулярной оси OZ. Это приводит к росту плотности образования отдельных молекул. Отсутствие же ограничения при гомеотропной ориентации способствует увеличению объема ячейки V с находящимся в ней кластере (рис.4). Сохранение большей упорядоченности обуславливает рост общего дипольного момента d кластера (рис.4).

Сохранение высокой упорядоченности во многом обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием. Причиной этого являются большие размеры исследуемого соединения. Поэтому при температурных воздействиях подвижность таких соединений будет небольшой. Изменения коэффициентов самодиффузии k подтверждают наблюдаемые тенденции для молекул около подложки и в центре кластера (рис.4).

Проведенный анализ координат соседних молекул, находящихся в центре кластера, показывает, что с ростом температуры происходит увеличение смещения Δ молекул относительно друг друга вдоль всех направлений. Максимальное смещение происходит вдоль оси OZ. Смещение по оси ОY особенно сильно растет при переходе от смектической в нематическую fazу (рис.5).

Это согласуется с тем [9], что смектическая фаза более упорядоченная по сравнению с нема-

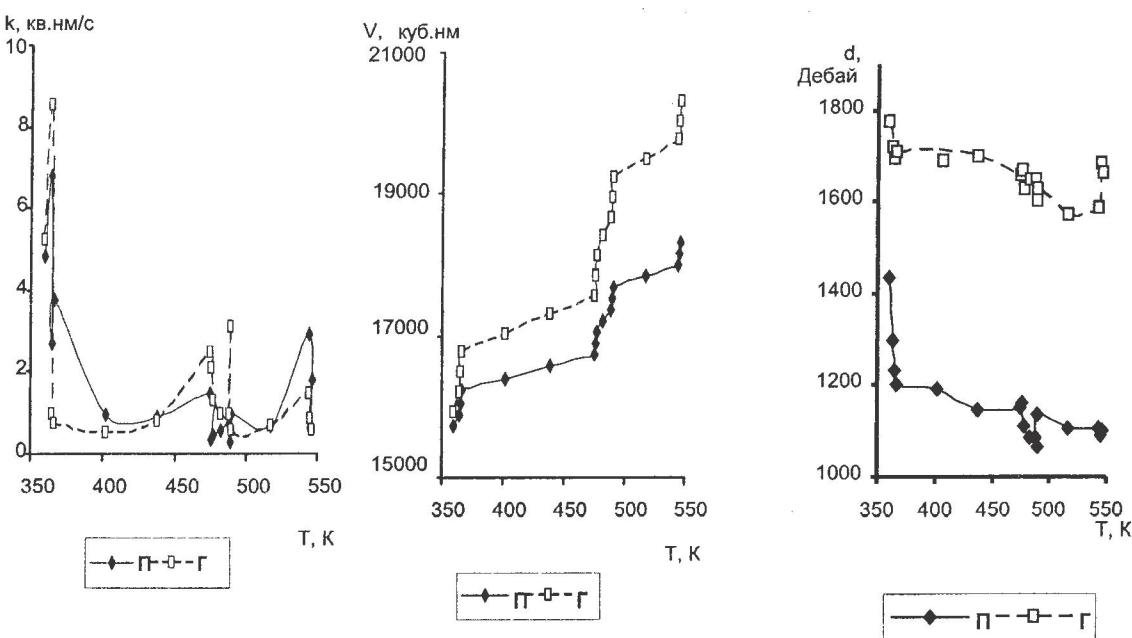


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии k , объема ячейки V и дипольного момента молекул кластера d при планарной (π) и гомеотропной (Γ) ориентациях подложки

тической и центры тяжести молекул в ней лежат в одной плоскости. Разница в изменении смещения при гомеотропной, по-видимому, обусловлена сильным перемещением всего кластера относительно подложки при высоких температурах.

Высокая асимметричность кривых функции распределения пар молекул $D(6)$, находящихся под определенном углом друг к другу (рис.6), свидетельствует о том, что в процессе отжига молеку-

лы не разворачиваются сильно, сохраняя направление директора почти неизменным. Достаточно сравнить ситуацию с нематическими жидкими кристаллами [6-8], где всегда присутствуют пары с углами, большими 90° . Представленные кривые соответствуют температурам, соответствующим различным фазовым состояниям.

Два кристаллических состояния отличаются разной упаковкой молекул [5]. Для состояния $\text{Cr}1$ характерны 3 слоя, обладающих большими размерами, для $\text{Cr}2$ - множество мелких. Визуальный анализ вида кластера при температурах существования этих состояний позволил обнаружить в области существования $\text{Cr}1$ четкое расположение молекул кластера на стопки, а с момента перехода $\text{Cr}1 \rightarrow \text{Cr}2$ начало процессов их ассоциации. Как видно на рисунке 6, максимальное количество пар молекул в этих состояниях практически не меняется.

Заметное уменьшение $D(6)$ происходит при дальнейшем росте температуры. На кривых обнаруживаются особенности в виде пиков, находящихся в области близких значений углов – 2° (максимум), $\sim 5^\circ$, $\sim 9^\circ$, $\sim 14^\circ$, $\sim 22^\circ$ градусов при обеих ориентациях подложки. Анализ значений функции $D(6)$ (на рис.6, кривые 1 для случая π и Γ) дает следующие значения – 6812 (π) и 5284 (Γ) при 2° , 5153 и 4388 при $5-6^\circ$, 4429 и 3797 при

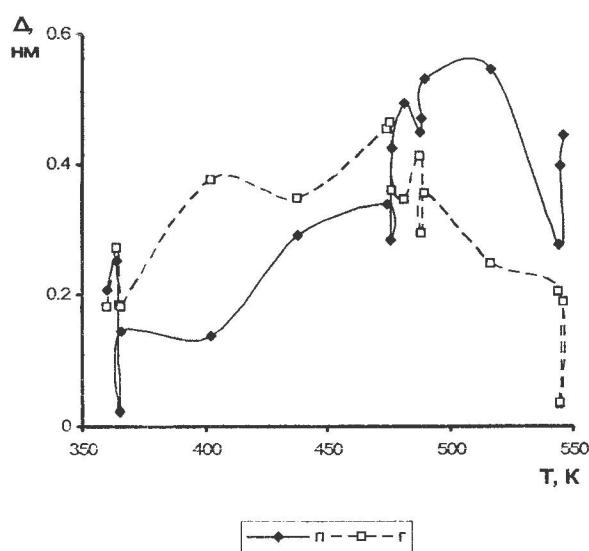


Рис. 5. Температурная зависимость смещения друг относительно друга соседних молекул, находящихся в центре кластера

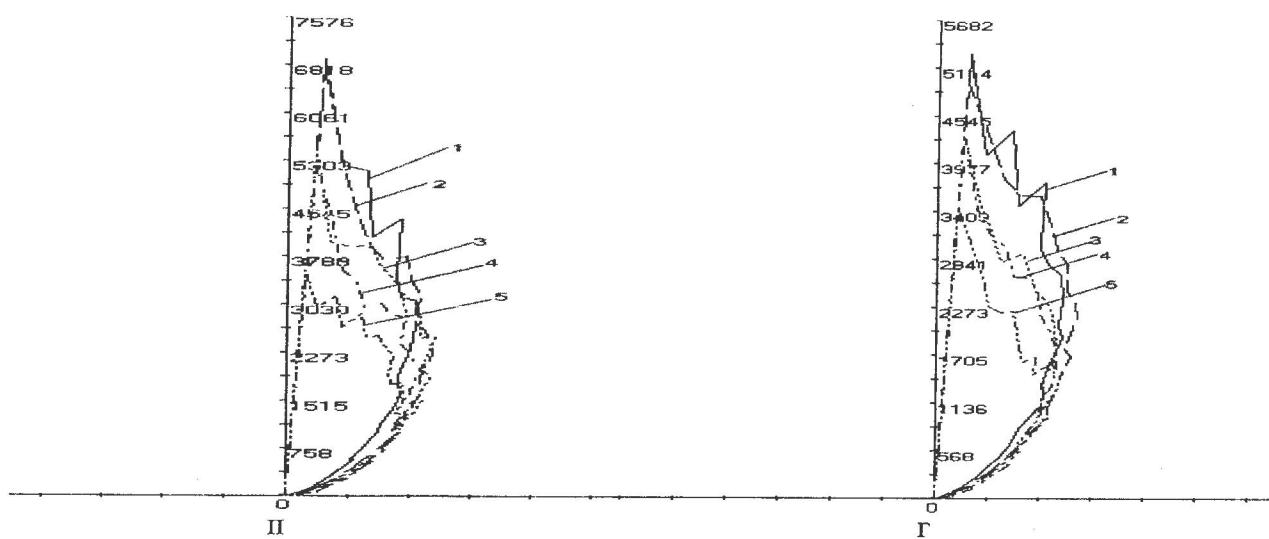


Рис. 6. Функции распределения D пар молекул в кристаллическом состоянии (1, 360 К), при температурах перехода Cr₁-Cr₂(2, 365К), плавления (3, 476К), перехода Sm-N(4, 489К) и просветления (5, 545 К) в случае планарной(п) и гомеотропной ориентации(г)

9°, 3184 и 2746 при 14°, 1863 и 1264 при 22-28° соответственно. Нетрудно видеть, что с увеличением угла последующего пика происходит уменьшение количества пар где-то на четверть от предыдущего значения. Наличие пиков на всех

кривых говорит о том, что их природа обусловлена природой самого соединения.

Наиболее чувствительный к внешним воздействиям фрагмент молекулы является ферроцен, где происходит вращение обоих цепей относитель-

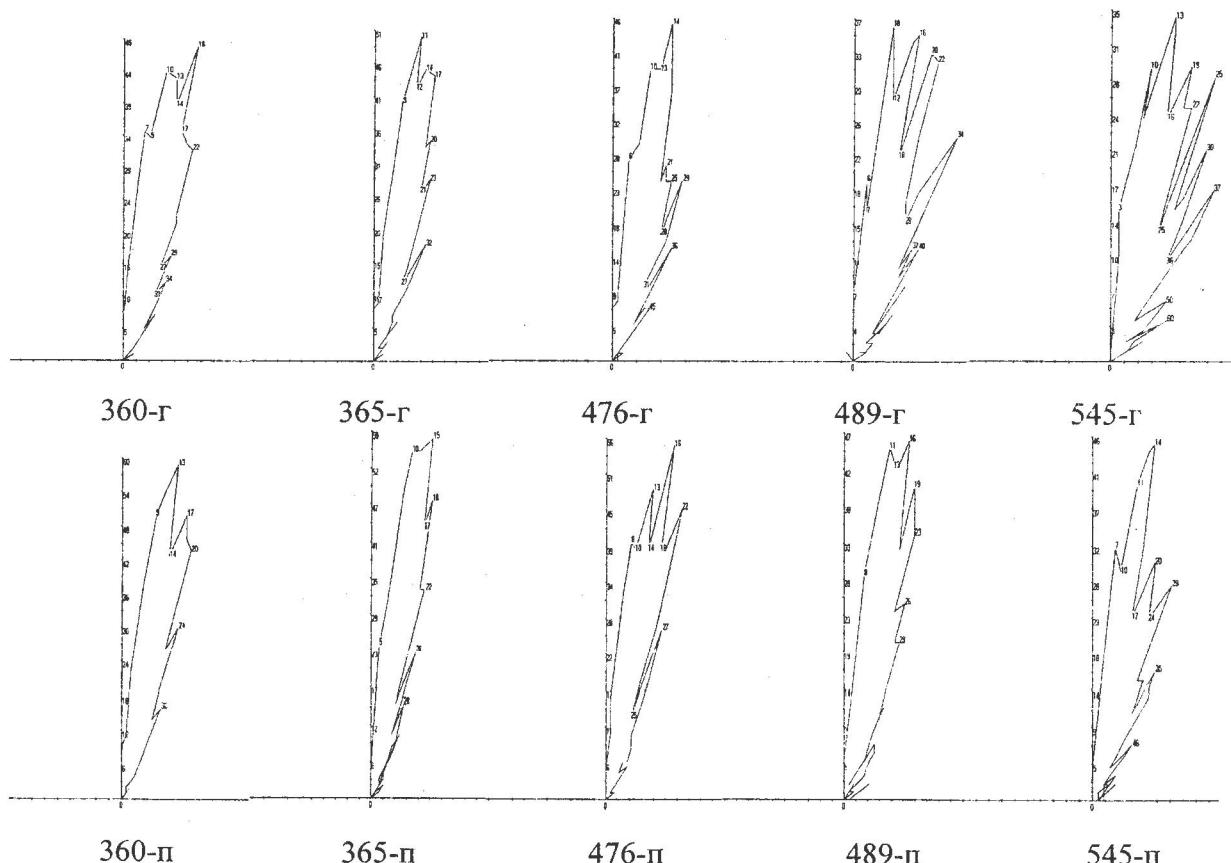


Рис. 7. Распределение молекул по углу между цепями при различных температурах и ориентациях подложки

но атома железа за счет подвижности пятичленных циклов. Действительно, угол между цепями молекулы меняется в пределах между 9-22° при обеих ориентациях подложки (рис.7).

Графики распределения молекул по внутреннему углу (рис.7) между цепями построены в полярных координатах, где угол отсчитывается от вертикальной оси, а длина радиуса соответствует количеству молекул. Нетрудно видеть, что с увеличением температуры значения молекул с углами, превышающими указанный предел, начинает расти. Однако в основном большинство молекул имеет углы между цепями в пределах 9-22°.

Сравнение результатов по этому распределению и распределению пар молекул D(α) позволяет предположить связь между пиками на рисунке 6 и максимумами на рисунке 7. Учитывая, что молекулы были построены параллельно относительно друг друга в исходном кластере и на всех стадиях температурного воздействия не появились пары с углом, больше 90°, можно предположить схожесть проекций углов на плоскость OXZ в указанном интервале в 9-22°.

Таким образом, полученные результаты экспериментов по компьютерному моделированию показывают отличие геометрии молекул, находящихся в кластере, от полученных в результате оптимизации исходного соединения. Установлено, что в кластере молекулы 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 усилием кооперативности межмолекулярного взаимодействия в результате роста температуры.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук Ивановой Н.М. за помощь в определении геометрии и зарядовых состояний на ферроценном фрагменте.

ЛИТЕРАТУРА

1. (a) C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser and C. W. McCleland//Appl. Organomet. Chem., 15, 1-15, (2001);
 (b) R. Deschenaux, J.W. Goodby, "Ferrocene-Containing Thermotropic Liquid Crystals" in: Ferrocenes: Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science, Eds.: A. Togni, T. Hayashi, VCH: Weinheim, New York, 471-495, (1995).
2. C. Loubser, C. Imrie and P.H. van Rooyen// Adv. Mater., 5, 45-47 (1993).
3. O. Kadkin, C. Nather and W. Friedrichsen// J. Organomet. Chem., 649, 161-172, (2002).
4. R. K. Bohn and A. Haaland// J. Organomet. Chem., 5, 470-476, (1966).
5. 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
6. Agelmenov M.E., Muldakhetov 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.
7. М.Мулдахметов, М.Е.Агельменев, С.М.Братухин, Пак В.Г., В.В.Поликарпов, О.А.Яковлева // ДАН РК, 2007, №5, С.68-76
8. М.Е.Агельменев, З.М.Мулдахметов, С.М.Братухин, В.Г.Пак, В.В.Поликарпов, О.А.Яковлева //Жур. физ.хим., 2008, Т.82, №5, с.902-907.
9. П.де Жен. Физика жидких кристаллов, М.: Мир, 1977. 400 с.
10. Agelmenov M.E., Muldakhetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. //9th European Conference on Liquid Crystals, Lisbon, Portugal, July 2- 6, 2007, Book Abstracts, PF13
11. Agelmenov M.E., Muldakhetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A., Shakitaeva T.B. //22nd International Liquid Crystals Conference, Jeju Island Korea, June 29 - July 4, 2008, Book Abstracts II, P.675

Резюме

Ферроцен туындысының негізіндегі сұйық кристалдың жана түрлінің компьютерлік модельдеуіне арналған зерттеулер ұсынылған. Осындай жүйеде өтетін процестердің ерекшеліктері зерттелген.

Summary

The results of a computer modeling of a new kind of a liquid crystal on the basis of the substituted ferrocene are presented in the work. Features of the processes proceeding in such a system are studied.

Институт органического синтеза и углехимии

Поступила 07.09.09