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

(Институт органического синтеза и углехимии, 100008, Караганда, ул. Алиханова, 1)

# ВЛИЯНИЕ ВИДА СОЧЕТАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕДЕНИЕ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

#### Аннотапия

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения смектических жидких кристаллов (ЖК) в присутствии углеродных одностенных нанотрубок. Показано, что при воздействии температуры перемещение ЖК происходит при параллельном расположении 2-х УНТ. При перпендикулярном расположении УНТ обнаружена интеркаляция одной из трубок, но отсутствует перемещение молекул по ее поверхности УНТ.

**Ключевые слова:** углеродные одностенные нанотрубки, смектические жидкие кристаллы, интеркаляция, перемещение молекул.

**Кілт сөздер:** көміртекті нанотүтікшелер, смектикалық сұйық кристалдар, түтікшенің бір қабырғалы интеркаляциясы, молекулалар қозғалуы.

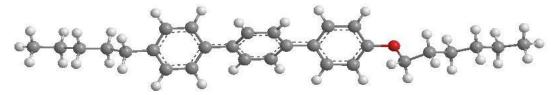
Keywords: the carbon single-walled nanotubes, smectic liquid crystals, интеркаляция, moving of molecules.

Введение. Известно [1-2], что УНТ часто образуют между собой агрегаты различной конфигурации. Исследование поведения нематических жидких кристаллов на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов [3] в присутствии параллельных УНТ позволило обнаружить перемещение ЖК молекул с одной УНТ на другую при температурном воздействии. В то же время в [3] показано, что Т-образное расположение УНТ удерживает от перемещения по внешней поверхности УНТ нематических ЖК. Они остаются на поверхности одной из нанотрубок. Является ли такая геометрия расположения УНТ определяющей на удержание смектических ЖК? При формировании нанокомпозитных материалов на основе ЖК и УНТ необходим учет таких процессов. Поэтому целью данной работы явилось исследование влияния двух одностенных УНТ на динамику поведения смектических жидких кристаллов.

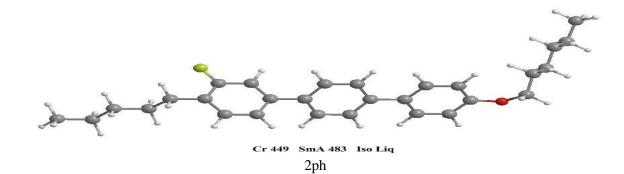
### Экспериментальная часть

1 Влияние двух параллельных одностенных нанотрубок на динамику поведения смектических жидких кристаллов. На этом этапе был рассмотрен случай, когда 2 УНТ параллельны между собой. В качестве смектических ЖК были выбраны соединения, имеющие в остове три бензольных кольца, и терминальные алифатические цепи при вариации положения атома фтора в остове молекулы [4]. В [4] показано, что изменение положения атома фтора в молекуле существенно меняют тип мезоморфизма, температуры фазовых переходов и другие физико-химические свойства.

Геометрия исходных соединений была определена с помощью квантово-химического метода MNDO. Их структуры с экспериментально определенными температурами [4] представлены на рисунке 1.



Cr 478 SmB 489 SmA 501 Iso Liq

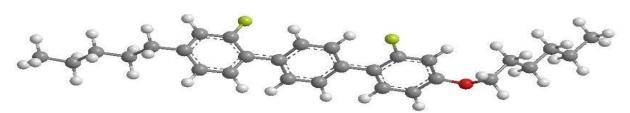




Cr 388 SmC 404 N 439 Iso Liq 3ph



Cr 334 N 395 Iso Liq 4ph



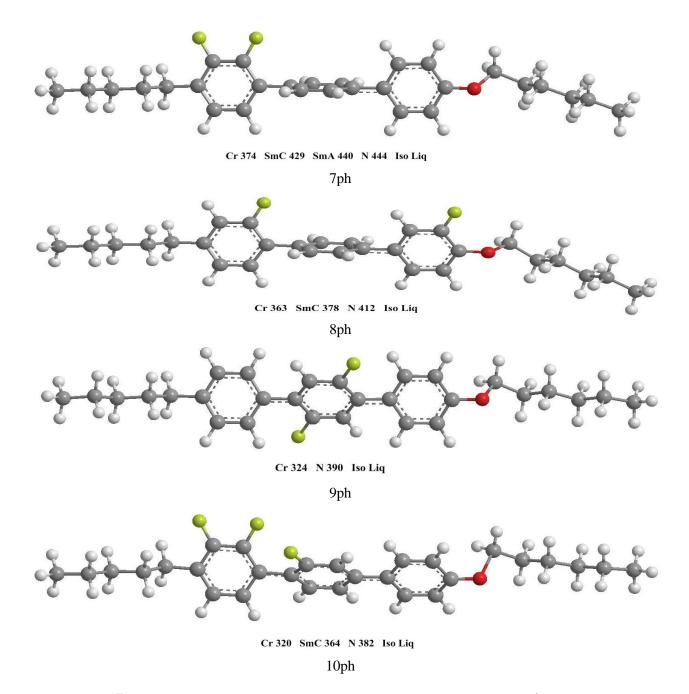
Cr 318 N 404 Iso Liq 5ph

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

Рисунок 1a – Геометрия исследуемых ЖК молекул 1ph, 2ph, 3ph, 4ph, 5ph.



Cr 343 G 351 SmB 363 SmI 366 SmC 391 SmA 388 N 439 Iso Liq  $\label{eq:cr343} \mbox{6ph}$ 



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

Рисунок 1б – Геометрия исследуемых ЖК молекул 6ph, 7ph, 8ph, 9ph, 10ph

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). Как было установлено [4], наличие атома фтора в *орто*-положении по отношению к крайнему бензольному кольцу приводит к отсутствию нематической фазы (молекула 2ph). В то же время присоединение атома фтора внутри остова приводит к наличию только нематической фазы (4ph, 5 ph и 9ph). Поэтому самоорганизация исследуемых молекул изменяется с типом мезоморфизма.

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

Тип молекулы	Теплота образования,	D,	Угол,
	ккал/моль	Дебай	градус

1ph	5.71388	1.736	-143.3
2ph	-65.44475	1.954	-85.6
3ph	-65.49957	0.923	-82.2
4ph	-106.94127	1.559	-81.6
5ph	-103.84668	1.999	-110.8
6ph	-16.49995	2.690	-144.6
7ph	-108.27709	2.735	-155.7
8ph	-109.93644	4.143	-141.0
9ph	-18.62541	2.077	-143.8
10ph	-72.71623	5.085	-147.3

Большие углы между остовом и алифатической цепью приводят к увеличению пространства, занимаемого исходным кластером из трех слоев исследуемых молекул, расположенных вокруг УНТ. Это, в свою очередь, увеличивает количество молекул в кластере (таблица 2).

Тип структуры УНТ соответствовал зигзаг-структуре (12, 0). Длина УНТ составляла -29,92 нм, радиус трубки -0,475 нм. Количество молекул ЖК варьировалось от 330 до 620 молекул при трехслойном расположении (таблица 2). Расстояния между плоскостями (OZ) были в пределах от 0,5 нм до 1,1 нм, по OY - от 2 нм до 3 нм, по OX - 0,8 нм. Расстояние C-C в УНТ составляло 1,421 Å. Вариации в расстояниях связаны с различиями 10 видов исследованных ЖК.

Проведенные предварительные эксперименты по моделированию созданных кластеров с использованием УНТ позволили подобрать оптимальные параметры эксперимента. Был создан входной файл для формирования кластера, в котором учитывалось расстояние между молекулами, рядами и слоями кластера в направлениях ХҮZ. Методика приготовления и проведения эксперимента соответствовала [5, 6].

Таблица 2 – Расстояния между молекулами в исходных кластерах и их количество

Тип молекулы	Расстояние по OX	Расстояние по ОҮ	Расстояние по OZ	Количество молекул в кластере
1ph	0,8	3	0,5	330
2ph	0,8	2,5	0,8	390
3ph	0,8	2	1,1	620
4ph	0,8	2	1,1	620
5ph	0,8	2,5	1,1	620
6ph	0,8	3	0,6	330
7ph	0,8	3	0,7	430
8ph	0,8	3	0,7	430
9ph	0,8	3	0,6	380
10ph	0,8	3	0,6	380

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [7] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [5, 6]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействий составляли 2 нм. Были проведены последова-тельные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно боковой поверхности УНТ в присутствии электри-ческого поля, направление которого было в основном параллельно УНТ. 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  $1,0.10^7$  В/м.

Исходный кластер располагался на одной из УНТ. Расстояние С-С в УНТ составило 1,421 Å. Расстояния между параллельными УНТ для различных кластеров представлены в таблице 3. Вариации в расстояниях связаны с различиями 10 видов исследованных жидких кристаллов.

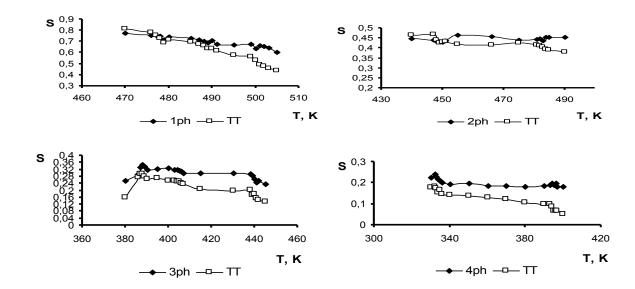
Таблица 3 – Е	Расстояния	между	центрами	масс УНТ
---------------	------------	-------	----------	----------

Тип молекулы	Расстояние, нм
1ph	3,05
2ph	4,15
3ph	5,35
4ph	5,35
5ph	5,35
6ph	3,35
7ph	3,75
8ph	3,75
9ph	3,35
10ph	3,35

Температурные зависимости степени упорядоченности исследуемых молекул представлены на рисунке 2.

Сравнение полученных кривых с аналогичной зависимостью для случая с ЖК одной УНТ пока-зывает, что появление дополнительной УНТ уменьшает степень упорядоченности, но характер зависимости остается неизменным.

Анализ температурных зависимостей суммарного дипольного момента кластеров показывает, что эта величина изменяется как ее Y – компонента.



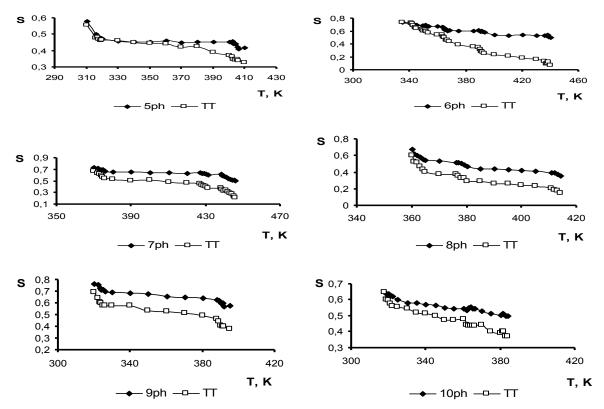
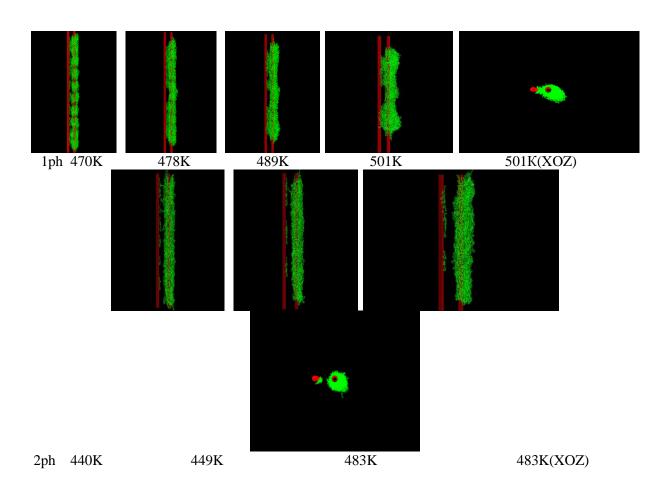
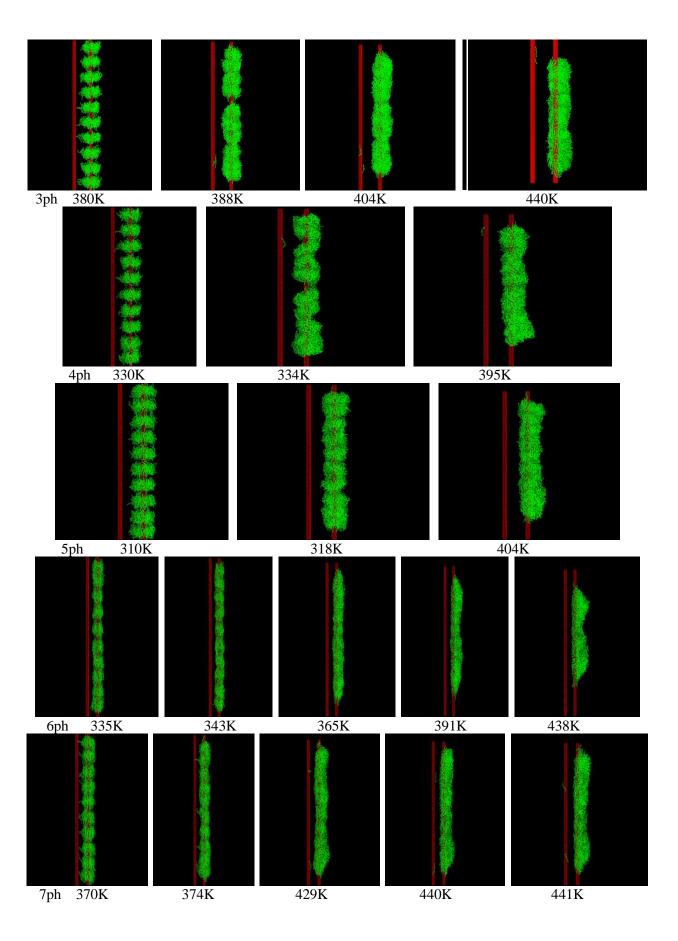


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых молекул при одной и двух (ТТ) УНТ

На рисунке 3 представлены снимки кластеров при различных температурах. Снимки сделаны в проекции на плоскость XOY.





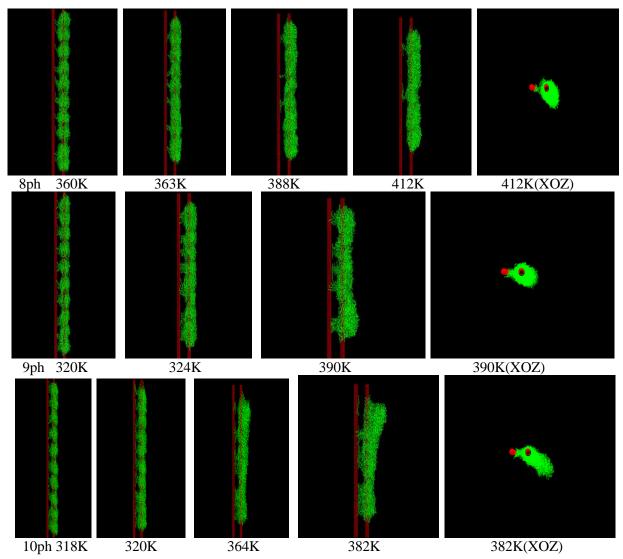


Рисунок 3 - Снимки кластеров исследуемых молекул при различных фазовых состояниях

Первые температуры на снимках соответствуют кристаллическому состоянию, остальные фазовым переходам (рисунок 1). Как видно на снимках, влияние второй УНТ на поведение ЖК молекул различно. Практически нет движения молекул на поверхность второй УНТ для молекул 3ph, 4ph, 5ph, 6ph, 7ph. Как видно из таблицы, наибольшие расстояния между трубками в исходных кластерах – 5,35 нм – наблюдаются для молекул 3ph, 4ph, 5ph, что связано с их большей простран-ственной разветвленностью. На меньших расстояниях для этих соединений моделирование не удалось провести. Как видно из снимков, с ростом температуры расстояние между второй УНТ и поверхностью кластеров этих молекул увеличивается. Что касается 6ph, 7ph, то в этом случае, по-видимому, межмолекулярное взаимодействие между молекулами существенно сильнее их взаимодействия со второй УНТ. Присоединение дополнительного атома фтора к среднему бензоль-ному кольцу приводит к появлению текучести у молекулы 10ph в отличие от 7рh. Такой же процесс происходит при анализе поведения молекул 7рh и 9ph. Отсутствие атома фтора в структуре 1ph позволяет наиболее активно перемещаться на поверхность второго УНТ. Как показывают снимки в проекции XOZ у молекул 1ph, 2ph, 8ph, 9ph, 10ph, перемещение молекул происходит вдоль плоскости, образуемой УНТ. Молекулы перемещаются как ко 2-ой УНТ, так и от нее. Наиболее заметно это проявляется у 1рh и 10ph.

Рассмотрим функцию радиального распределения плотности расположения молекул относительно геометрического центра 1 УНТ.

Радиальная функция распределения или функция парной корреляции gAB(r) между частицами типов A и Б определяется следующим образом:

$$\begin{split} \boldsymbol{g}_{\boldsymbol{A}\!\boldsymbol{E}}\left(\boldsymbol{r}\right) &= \frac{\left\langle \rho_{\boldsymbol{E}}\left(\boldsymbol{r}\right)\right\rangle}{\left\langle \rho_{\boldsymbol{E}}\right\rangle_{local}} \\ &= \frac{1}{\left\langle \rho_{\boldsymbol{E}}\right\rangle_{local}} \frac{1}{N_{\boldsymbol{A}}} \sum_{i \in \boldsymbol{A}}^{N\boldsymbol{A}} \sum_{j \in \boldsymbol{E}}^{N\boldsymbol{E}} \frac{\delta(\boldsymbol{r}_{ij} - \boldsymbol{r})}{4\pi\boldsymbol{r}^{2}} \end{split}$$

где –  $\langle \mathcal{P}_{\mathcal{E}}(r) \rangle$  плотность частиц типа Б на расстоянии r вокруг частиц А, и  $\langle \mathcal{P}_{\mathcal{E}} \rangle_{local}$  – плотность частиц типа Б, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом  $r_{max}$ .

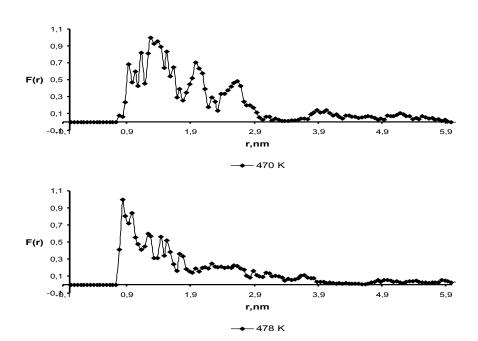
Исследуем случаи, когда активно молекулы перемещаются на поверхность второй УНТ, таких как 1ph и 10ph.

На рисунках 4 и 5 представлены кривые этой функции для молекул 1ph и 10ph.

Наблюдается общая закономерность – уменьшение расстояния расположения максимума плотности до УНТ после кристаллического состояния. При этом для 1ph по мере роста температуры оно составляло – 1,275; 0.825; 0.875; 0.825; 0,925. Практически максимум плотности приходится на ближайший к УНТ слой ЖК. Расширение кластера вдоль плоскости, образованных двумя УНТ, приводит к уменьшению количества пиков со значительной плотностью (больше 0,5) с ростом температуры.

Для молекулы 10ph максимум в основном находится в области положения первого слоя. Колебания в положении максимума в зависимости от фазового состояния составляют 1-1,5 Å. С ростом температуры количество интенсивных пиков уменьшается.

Таким образом, показано, какие из молекул начинают движение при появлении второй нанотрубки. Движение молекул происходит вдоль плоскости, образованной нанотрубками. Обнаружено, что максимум плотности располагается в районе ближайшего слоя к стенке первой УНТ. Установлено, что появление второй УНТ незначительно уменьшает степень упорядоченности, но сохраняет характер температурных зависимостей суммарного дипольного момента.



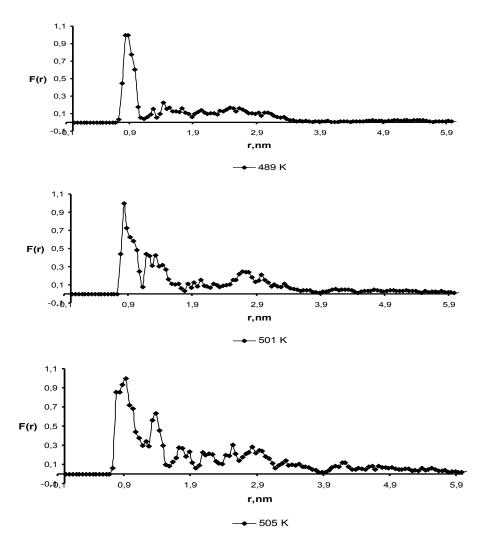
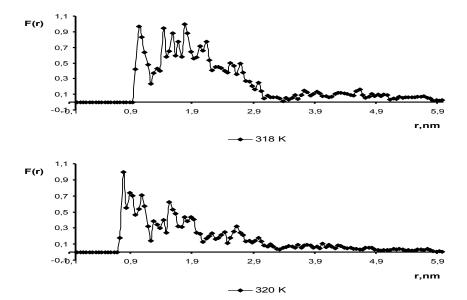


Рисунок 4 — Функция радиального распределения молекул 1ph относительно геометрического центра 1-й УНТ при различных температурах



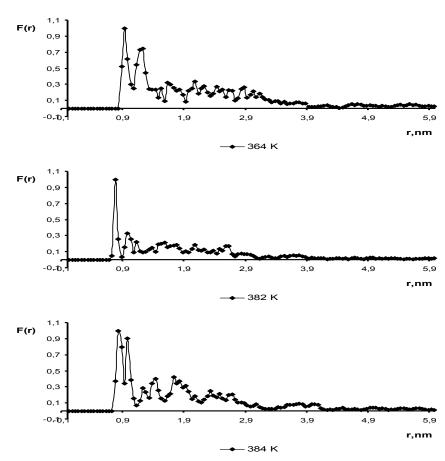


Рисунок 5 – Функция радиального распределения молекул 10ph относительно геометрического центра 1-й УНТ

## 2 Поведение жидких кристаллов в присутствии одностенных Т-образных сочетаний УНТ.

Вторым этапом явилось исследование влияния Т-образного сочетания двух УНТ на поведение ЖК различного мезоморфизма. Для этого на «перекладине» Т-образной конфигурации УНТ располагался исходный кластер из вышеуказанных ЖК молекул. Размеры кластера, молекул и нанотрубок быль описаны в предыдущем разделе. Расстояния между центрами масс УНТ для различных молекул представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Расстояния между центрами масс УНТ

Тип молекулы	Расстояние, нм
1	2
1ph	17,3
2ph	18,23
3ph	19,55
4ph	19,55
5ph	19,28
6ph	17,53
7ph	17,88
8ph	17,88
9ph	17,53
10ph	17,53

Различия в расстояниях связаны с особенностями формирования исходных кластеров.

Как видно на рисунке 6, изменение конфигурации расположения УНТ приводит к другому соотношению между упорядоченностью в случаях одной и двух УНТ. В отличие же от параллельного случая при перпендикулярном расположении УНТ упорядоченность может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменной относительно случая одной УНТ в исследуемой системе.

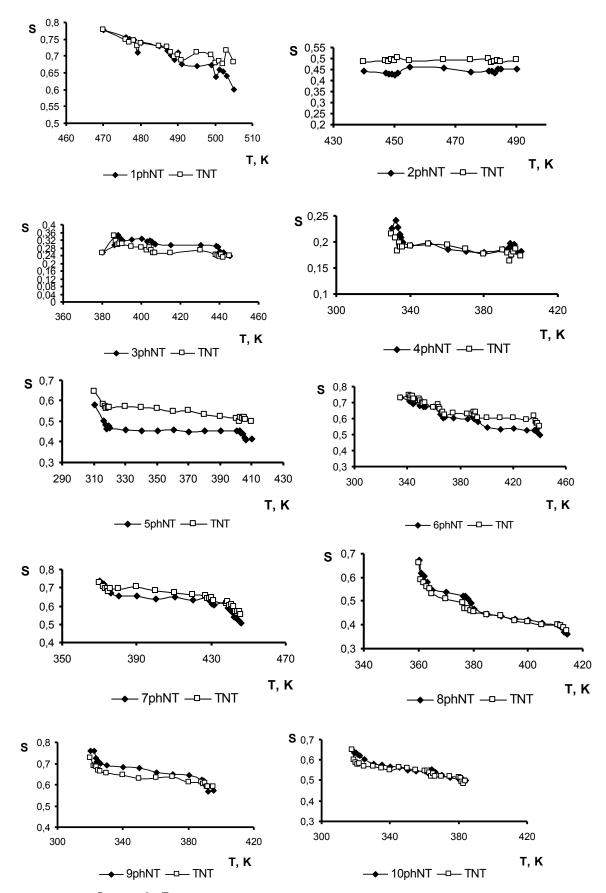


Рисунок 6 — Температурная зависимость степени упорядоченности при наличии в системе одной и двух взаимно перпендикулярных (TNT) УНТ

Однако, как видно на рисунке, наблюдаемые изменения незначительны. Это связано, повидимому, с тем, что отсутствует перемещение молекул на свободную от них трубку. В то же

время обнаружено явление интеркаляции второй УНТ отдельными молекулами. Полное проникновение произошло для молекулы 1ph, частичное для молекул 7ph, 8ph, 9ph, 10ph. Проникновение в УНТ происходило через цепь молекул  $OC_6H_{13}$ .

Для отображения данного процесса на рисунке 7 представлены снимки кластера с молекулой 1ph без отображения второй УНТ. Уже при первой температуре в УНТ оказывается одна молекула 1ph. При дальнейшем росте температуры в УНТ оказываются уже 2 молекулы, количество которых остается неизменным при более высоких температурах отжига. Движение молекулы в трубке оказывается замедленным, что приводит со временем к ее остановке.

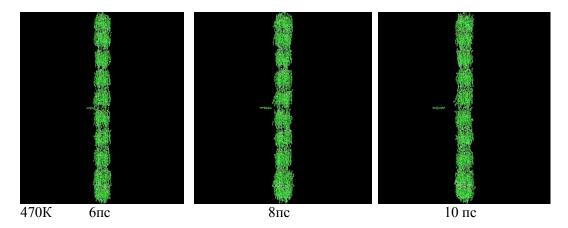


Рисунок 7a – Снимки кластеров с молекулами 1ph при различных временах отжига и температуре 470К

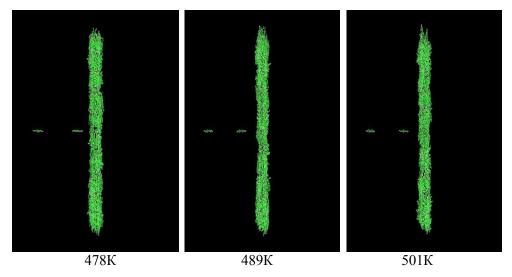


Рисунок 7 б – Снимки кластеров с молекулами 1ph при различных температурах

Как видно на рисунке 8, аналогичная картина наблюдается и при частичном проникновении молекулы.

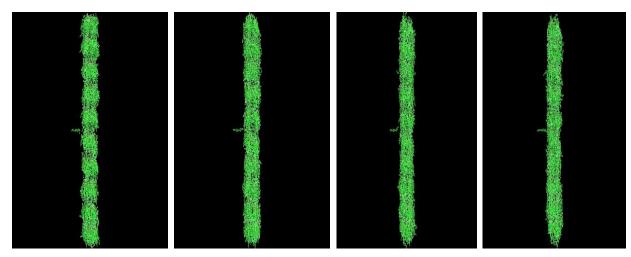


Рисунок 8 – Снимки кластеров с молекулами 10ph при различных температурах

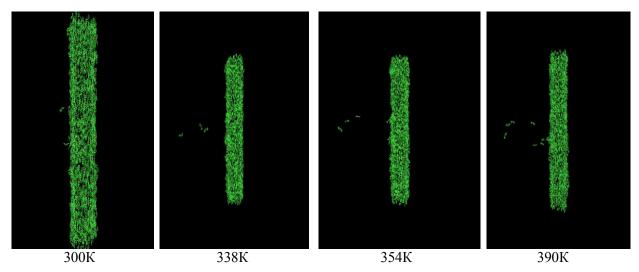


Рисунок 9 – Снимки кластеров с фенилпропаргиловым эфиром *пара*-хлорфенола в кристаллическом состоянии (300К), плавлении (338К), мезофазе (354К), просветлении (390К)

Очевидно, что нанотрубка «гасит» скорость капсулированных в УНТ молекул. Частичное проникновение молекул, по-видимому, связано с наличием в этих молекулах атомов фтора, которые препятствовали движению за счет дополнительного взаимодействия со стенками УНТ по сравнению с 1рh. Исследования нематических жидких кристаллов на основе арилпропаргиловых эфиров, проведенных с УНТ (46,0), показывают большее количество молекул в нанотрубке (см. рисунок 9).

При этом с ростом температуры происходит увеличение количества молекул в УНТ. Это во многом связано с тем, что размер УНТ (46,0) существенно больше УНТ (12,0) с участием смектических ЖК.

Представленные кривые температурной зависимости скоростей двух молекул 1ph (рисунок10), проникших в УНТ, находятся в хорошем согласии с наблюдаемой картиной.

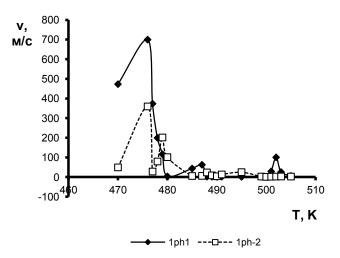


Рисунок 10 – Температурная зависимость скоростей молекул 1ph, проникших в УНТ

Температурные зависимости для частично проникших молекул тоже имеют тенденцию резкого падения скорости после попадания в УНТ.

Таким образом, показано, что влияние второй нанотрубки на поведение смектических ЖК зависит от расположения нанотрубок по отношению друг другу. При параллельном расположении УНТ перемещение некоторых происходит в плоскости, образованной нанотрубками. Установлено, что возможность такого перемещения определяется строением молекул. Обнаружено, что взаимно перпендикулярное положение нанотрубок исключает перемещение молекул на поверхность второй УНТ. Показана возможность интеркаляции отдельных молекул второй УНТ, причем движение осуществляется через алифатическую цепь  $OC_6H_{13}$ . Установлено, что упорядоченность

умень-шается при появлении второй УНТ в параллельном положении по отношению к первой УНТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Tu Y., Xiu P., Wan R., Hu J., Zhou R., Fang H. Water-mediated signal multiplication with Y-shaped carbon nanotubes // Proc. Nation.Acad.Scien. USA. 2009. Vol. 106. P. 18120-18124.
- 2 Zsoldos I., Kakuk Gy., Janik J., Pék L. Set of carbon nanotube junctions // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 763-765.
- 3 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.
- 4 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., Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // Liquid Crystals. 2009. Vol. 36, N 6–7. P. 567–605.
- 5 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.
  - 6 Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 545, № 1. P. 190-203.
- 7 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, <a href="https://www.GROMACS.org">www.GROMACS.org</a>

#### REFERENSES

- 1 Tu Y., Xiu P., Wan R., Hu J., Zhou R., Fang H. Water-mediated signal multiplication with Y-shaped carbon nanotubes # Proc. Nation.Acad.Scien. USA. -2009. Vol. 106. P. 18120-18124.
- 2 Zsoldos I., Kakuk Gy., Janik J., Pék L. Set of carbon nanotube junctions // Diamond & Related Materials. 2005. Vol. 14. P. 763-765.
- 3 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 наноструктур различного рельефа // Известия НАН РК. Серия хим. и технол. -2011. -№ 6. С. 8-13.
- 4 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., Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // Liquid Crystals. 2009. Vol. 36, N 6–7. P. 567–605.
- 5 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.
  - 6 Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. − 2011. − Vol. 545, № 1. − P. 190-203.
- 7 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, <a href="https://www.GROMACS.org">www.GROMACS.org</a>

### Резюме

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

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, 100008, Қарағанды қ., Әлиханов к., 1)

## БІР ҚАБЫРҒАЛЫ КӨМІРТЕКТІ НАНО ТҮТІКШЕЛЕРДІҢ СМЕКТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДЫҢ ТӘРТІБІНЕ ЫҚПАЛЫ

Жұмыста бір қабырғалы көміртекті нано түтікшелердің бар болған жағдайында смектикалық сұйық кристалдардың (СК) тәртібін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. Температураның әсерінен СҚ жылжуы 2 көміртекті нано түтікшелер паралель орналасқанда болып жататындығы анықталған. Көміртекті нано түтікшелер перпендикуляр орналасқан жағдайда бір түтікшенің интеркаляциясы табылған; бірақ осы көміртекті нано түтікшенің бетінде молекулалардың қозғалуы болмайтындығы аңықталған.

**Кілт сөздер:** көміртекті нано түтікшелер, смектикалық сұйық кристалдар, түтікшенің бір қабырғалы интеркаляциясы, молекулар қозғалуы.

## **Summary**

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

(Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, 100008, Karaganda, Alikhanov str. 1)

THE INFLUENCE OF THE COMBINATION OF CARBON SINGLE-WALLED NANOTUBES ON THE BEHAVIOR OF SMECTIC LIQUID CRYSTALS

In this work the results of the computer modeling of the behavior of smectic liquid crystals (LCs) in the presence of single-walled carbon nanotubes were presented. It was shown that at the influence of temperature the LC is moving at the parallel location of 2-CNTs. For the perpendicular arrangement of the CNTs the intercalation of one of the tubes was found, but there is no movement of molecules on the surface of CNTs.

Keywords: single-wall carbon nanotubes, smectic liquid crystals, intercalation, the movement of molecules.

Поступила 08.02.2013г.