УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

З. М. МУЛДАХМЕТОВ, М. Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, С. М. БРАТУХИН, В. Г. ПАК, В. В. ПОЛИКАРПОВ, О. А. ЯКОВЛЕВА, Т. Б. ШАКИТАЕВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ GROMACS

Представлены результаты компьютерного моделирования кластеров с участием жидкокристаллических соединений. Установлен характер расположения молекул в мезофазе и влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы, происходящие при фазовых переходах.

Поиски подходящих потенциалов межмолекулярного взаимодействия, определяющих существование дальней ориентационной упорядоченности в мезофазе, построены в основном на теории среднего поля. Фактически рассматривается в качестве основного дисперсионное взаимодействие. Обычное семейство Gay-Berne потенциалов [1–4] было получено для молекул, обладающих симметрией одноосных эллипсоидов. В дальнейшем они были обобщены и для двухосных молекул [5–8]. В общем случае эти потенциалы представляют произведение потенциала Леннарда-Джонса и коэффициентов, учитывающих анизометрию молекул [7]. Развитие форм этих потенциалов продолжается [9] для дальнейшего их использования в компьютерном моделировании поведения больших ансамблей мезогенных молекул [10, 11].

Учитывая хорошее согласие результатов такого симулирования с экспериментальными данными [10, 11], можно предположить, что величина межмолекулярного взаимодействия, ответственного за существование мезофазы, должна иметь порядок сравнимый с дисперсионным взаимодействием. В то же время очевидно влияние формы молекул и других физико-химических свойств на процессы в таких системах. Попытка определить общие закономерности взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами мезогенных соединений [12–14] показывает сложность данной проблемы. Использование квантово-химических расчетов, к сожалению, не позволяет учесть межмолекулярного взаимодействия, что важно в системах, где проявляется дальняя ориентационная упорядоченность. В этом смысле интересны методы молекулярной динамики, которые позволяют исследовать поведение всех молекул ансамбля.

Как было показано в [15], применение наряду с этим методом квантово-химических расчетов позволяет проанализировать изменения в структуре, энергетических и других характеристиках молекул, происходящих в результате температурного отжига всего кластера. В то же время было установлено, что под действием температуры кластер приобретает шарообразную форму, что, по-видимому, связано со стремлением к состоянию с наименьшей энергии. Наличие подложки, которая присутствует при экспериментальном исследовании электрофизических и оптических свойств мезогенных соединений, способствовало бы приближению моделирования к реальным условиям.

В настоящей работе представлены исследования поведения ансамбля мезогенных молекул в присутствии подложки при изменении температуры и состава кластера методами молекулярной динамики.

Нематические жидкие кристаллы на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов (**АПЭФ**) являются перспективным материалом для улучшения температурных характеристик жидкокристаллических устройств [12–14]. Дальнейшее совершенствование мезогенных свойств соединений невозможно без детализации процессов, происходящих в них. Методы статистической теории не позволяют в большинстве случаев воочию увидеть результаты изменений, происходящих в системах многих частиц. Кооперативные черты молекулярных процессов очень часто затушевываются сделанными приближениями.

Для проведения данной работы был использован набор программ под общим названием GROMACS [16, 17], версии 3.2.1 [18], предназначенный для моделирования поведения молекулярных систем при изменении температуры и давления. При расчете были использованы

стандартные параметры расчета GROMOS-96. Данная программа была разработана сотрудниками BIOSON Research Institute, Dept. of Biophysical Chemistry University of Groningen.

В качестве объектов исследований были использованы кластеры, состоящие из молекул с отрицательными значениями анизотропности диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon<0$. Это – модельное соединение 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (температура плавления – 294К, температура просветления – 320К [19], $\Delta\varepsilon = -0{,}56$ [20]) (МББА), полярные соединения – фенилпропаргиловый эфир п-хлорфенола (температура плавления – 338 К, температура просветления – 390 К, $\Delta\varepsilon = -0{,}81$ [13]) (ФЭХ), фенилпропаргиловый эфир п-йодфенола (температура плавления – 380 К, температура просветления – 410 К, $\Delta\varepsilon = -0{,}52$ [13]) (ФЭЙ), фенилпропаргиловый эфир п-фторфенола (температура плавления – 306 К, температура просветления – 326 К, $\Delta\varepsilon = -0{,}19$ [14]) (ФЭФ) и неполярное соединение – фенилпропаргиловый эфир п-крезола (температура плавления – 333 К, температура просветления – 351 К, $\Delta\varepsilon = -0{,}35$ [14]) (ФЭК). Для уменьшения влияния граничных условий были использованы следующие размеры исследуемого кластера: МББА – (13х13х13 молекул); ФЭХ, ФЭФ и ФЭЙ – (14х14х17 молекул); ФЭК – (13х13х17 молекул).

Учитывая, что исследуемые объекты находятся в жидком агрегатном состоянии, формирование кластера производилось путем размещения его в одной ячейке, что исключало задание периодических граничных условий [16–18]. При этом для его формирования была создана специальная программа, позволявшая учитывать особенности расположения молекул в таком ансамбле.

При построении кластера были учтены все экспериментальные и теоретические результаты исследований [12–15]: учитывалось антипараллельное расположение соседних молекул [21] и характерное расположение уже в кристаллической фазе ЖК молекул (“голова к хвосту” либо “внахлест”) [21], что при наличии трансляционного движения в жидкой фазе может приводить к параллельному расположению бензольных колец соседних молекул. Было также принято расстояние между атомами ближайших молекул $\sim 3–4$ Å, что характерно для жидкостей [22].

В кластерах были реализованы групповые концепции построения – **T-coupling group** и **Freeze group** [18]. Первой соответствовала основная часть кластера, которая подвергалась температурному воздействию, второй – молекулы подложки (внешняя грань кластера YOX – планарная ориентация, ZXO – гомеотропная, при этом во всех случаях в исходном состоянии продольные оси молекул располагались параллельно оси OY), которые оставались неподвижными во время эксперимента.

Температурное воздействие осуществлялось по схеме Berendsen [23]. При проведении расчетов был использован стандартный набор параметров (input.file) [18], учитывающий кулоновское и дисперсионное взаимодействие (максимальные радиусы взаимодействия, радиусы «отсечки», $r_{coulomb}$ и r_{vdw} соответственно).

Кластер после построения представлял собой куб с общим количеством атомов около 100 000. Расчеты осуществлялись с версией программы для двухпроцессорного компьютера. Отжиги проводились последовательным способом с возрастанием температуры, при этом конечный кластер при какой-либо температуре становился исходным для последующего отжига. Время отжига при конкретной температуре составляло 10 пс.

Для получения сведений об упорядоченности молекул в кластере был создан ряд программ [24]. Определялись – количество молекул **N**, находящихся в определенном телесном угле (10^0) относительно оси преимущественного первоначального расположения молекул OY; степень упорядоченности **S** [19]; функция распределения **D(α)**, соответствующая количеству пар молекул, находящихся при заданном угле **α** по отношению друг к другу; информационная энтропия $\mathbf{S_{inf}}$ [25]; энергия связи $\mathbf{E_{св}}$ кластера.

Помимо созданных программ в самом пакете Gromacs имелась возможность вычислять энергию кластера, объем ячейки, в котором рас-полагался кластер, давление внутри кластера [18].

Был проведен сравнительный анализ результатов исследования изменений объема **V**, давления **P**, энергии связи $\mathbf{E_{св}}$, распределения молекул **D**, величины степени упорядоченности **S**, информационной энтропии $\mathbf{S_{inf}}$, **N** при последовательных отжигах для кластеров, различающихся составом.

1. Поведение молекул МББА при температурном воздействии.

Для оптимизации условий моделирования мезогенных соединений в случае температурного отжига были использованы в качестве объекта кластеры с молекулами МББА.

Кривая зависимости **V(T)** при изменении r_{vdw} (r_{vdw} = 0,85; 2; 3; 4; 5 nm) почти не изменялась, имея перегибы в точках фазовых переходов (они отмечены на кривой, см. рис. 1, А). Отрицательные значения **P(T)** при всех значениях r_{vdw} наблюдались только по OZ, т.е. расширение кластера происходило в основном в этом направлении от подложки.

Для кривых **S(T)**, **D(T)**, **N(T)**, $\mathbf{E_b(T)}$ характерен спад с ростом температуры, начиная со значений, близких к температуре плавления T_m, а для $\mathbf{S_{inf}(T)}$ – возрастание. При варьировании r_{vdw} характер кривых в целом не претерпевает заметных изменений в области плавления, а в области температуры просветления возникают дополнительные перегибы (см. рис. 1–4).

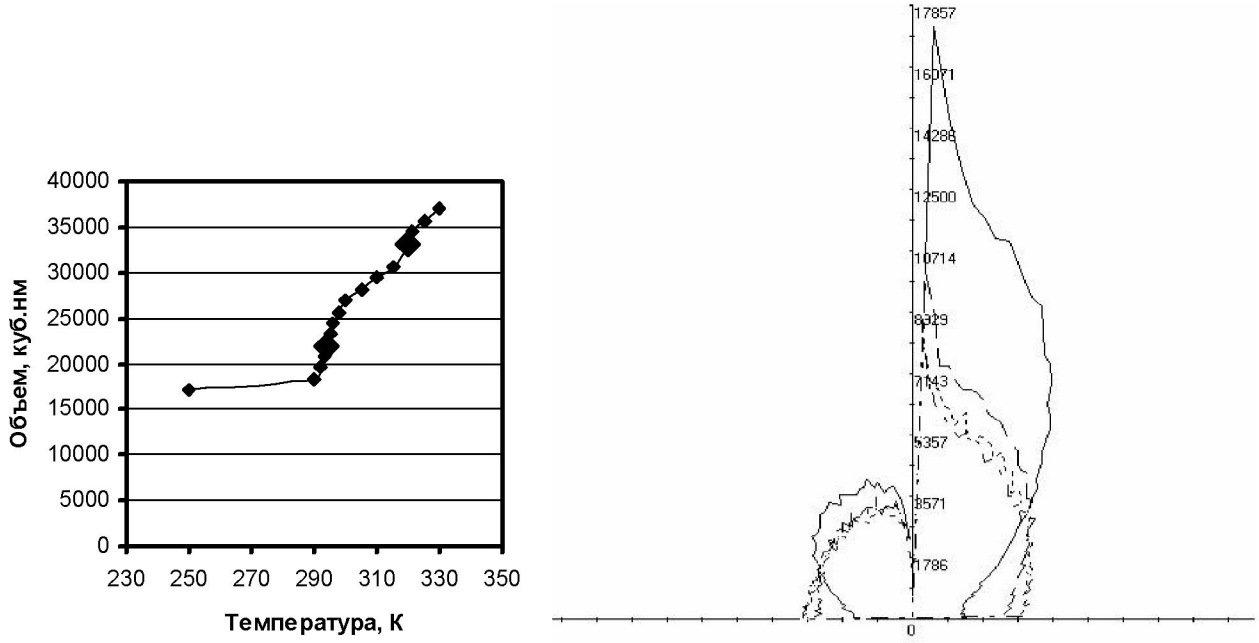

Рис. 1. Температурные зависимости объема ячейки (А), в которой находится кластер молекул МББА ([V]= 10^{27} м^3) и их функции распределения молекул **D** (Б) при r_{vdw}=0,85 нм. Б – кривые соответствуют кристаллическому состоянию, плавлению, мезофазе и просветлению (фазы указаны в порядке их убывания)

На рис. 2, А при параллельном отжиге, когда один и тот же исходный кластер отжигается при разных температурах, **S** медленно убывает с ростом температуры по сравнению с последовательным отжигом (кривые pp-0,85nm и p-0,85nm соответственно). В то же время изменение ориентации подложки также влияет на изменение **S**: при гомеотропной ориентации подложки (кривая g-0,85nm) **S** также медленнее меняется по сравнению со случаем планарной ориентации (кривая p-0,85nm). Влияние ориентации связано с различным межмолекулярным взаимодействием молекул подложки с ближайшими молекулами отжигаемого кластера. В случае гомеотропной ориентации следует ожидать более сильное взаимодействие из-за расположения молекул «внахлест». В области просветления (320K) с увеличением r_{vdw} (кривая p-2nm на рис. 2, А и кривые рис. 2, Б) появляется более различимый перегиб. Подобное изменение происходит и при задании зарядового распределения на атомах молекул в соответствии с данными квантово-химических расчетов (MNDO). Как видно на рис.2Б, наиболее заметные изменения происходят при r_{vdw}=2 nm и 5 nm. Это подтверждают изменения величин **N(T)**, **E(T)** и $\mathbf{S_{inf}}$ от r_{vdw} (см. рис. 3, А, 3, Б и 4, А). При этом, как отмечалось ранее, при задании зарядового состояния атомам молекул в области просветления появляется заметный перегиб кривой (рис. 4, Б).