

УДК 543.429.23; 544.25

Е. Д. Герц,¹ А. В. Комолкин,¹ С. В. Двинских^{2,3}

**АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ТЕРМОТРОПНОГО
НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 4-(ω -ГИДРОКСИ-ГЕКСИЛОКСИ)-4'-
ЦИАНОБИФЕНИЛА**

¹Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ульяновская, д. 1, 198504 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: gerts-e-d@yandex.ru

²Лаборатория биомолекулярного ЯМР, Санкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ботаническая, д. 17, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, SE-100 44, Stockholm.

В работе экспериментально методом ядерного магнитного резонанса и численно с помощью компьютерного моделирования исследуется конформационная структура молекул термотропного нематического жидкого кристалла 4-(ω -гидрокси-гексилокси)-4'-цианобифенила. Получены и проанализированы экспериментальные спектры ЯМР на ядрах ^{13}C в изотропной и нематической фазах. Проведено соотнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C в мезофазе и определены константы гетероядерного дипольного взаимодействия для пар спинов $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ для всех разрешенных в спектре положений углерода-13. Моделирование молекулярной динамики данного образца в нематической фазе выполнено с использованием стандартного потенциала внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Константы диполь-дипольных взаимодействий, рассчитанные по результатам моделирования, хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными значениями. Это позволяет говорить о том, что полученная модельная система в значительной степени соответствует структуре реального жидкого кристалла. Таким образом, полученный в ходе моделирования конформационный набор для гибкой 4-(ω -гидрокси-гексилокси) углеводородной цепи правильно отражает распределение по конформациям молекул в реальном жидком кристалле.

Ключевые слова: цианобифенил, двумерная спектроскопия ЯМР, молекулярная динамика

Е. Д. Gerts,¹ А. V. Komolkin,¹ S. V. Dvinskikh^{2,3}

**ANALYSIS OF EXPERIMENTAL AND SIMULATED SPECTRA OF THERMOTROPIC
NEMATIC LIQUID CRYSTAL 4-(ω -HYDROXY-HEXYLOXY)-4'-CYANOBIPHENYL**

¹Physical Faculty, St.-Petersburg State University,
Ul'yanovskaya str., 1, 198504 St.-Petersburg, Russia. E-mail: gerts-e-d@yandex.ru

²Laboratory of Biomolecular NMR, St.-Petersburg State University,
Botanicheskaya str., 17, 199034 St.-Petersburg, Russia

³Department of Chemistry, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44, Stockholm, Sweden

Conformational structure of the thermotropic nematic liquid crystal 4-(ω -hydroxy-hexyloxy)-4'-cyanobiphenyl was investigated by NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations. Experimental ^{13}C NMR spectra in nematic and isotropic phases were obtained and analyzed. ^{13}C NMR spectrum lines in mesophase were assigned to atoms in the molecule. Heteronuclear $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ dipolar coupling constants were determined for every resolved carbon-13 line in the spectra. Molecular dynamics simulations of this substance in the nematic phase were carried out using standard inter- and intramolecular interaction potentials. Good correlation between simulated and experimental dipolar coupling constants was achieved. This suggests that the simulated system

adequately corresponds to a structure of real liquid crystal. Thus the simulated conformational distribution of flexible 4-(ω -hydroxy-hexyloxy) hydrocarbon chain gives the exact information on the conformations of the aliphatic chain in real liquid crystal.

Key words: cyanobiphenyl, 2D NMR spectroscopy, molecular dynamics

Введение

Спектральный анализ давно стал основным методом исследования молекулярного строения веществ, и ЯМР-спектроскопия здесь не является исключением. Разработано большое количество методов для получения и интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения для жидкостей и твердых тел [1]. Однако при их применении для исследования жидких кристаллов (ЖК) часто возникают трудности, связанные с особенностями строения данных материалов. Так, высокая молекулярная подвижность в ЖК сочетается с ориентационной упорядоченностью молекул. В результате в ЖК сохраняются характерные для твердых тел сильные анизотропные спин-спиновые взаимодействия, которые могут значительно изменяться под влиянием различных ориентационных и температурных эффектов.

В случае жидких кристаллов протонные спектры несут полную информацию о молекулярной и конформационной структуре, поскольку они определяются парными взаимодействиями ядер водорода. Но их интерпретация существенно затруднена из-за большого количества частично перекрывающихся линий спектра [2]. В основном протонная спектроскопия ЯМР в ЖК применяется для получения динамических характеристик вещества [3, 4]. В последние годы все большее распространение в ЖК получают эксперименты на ядрах ^2H [5, 6], ^{13}C [7, 8], ^{19}F [9] с применением различных новых методик многомерной спектроскопии ЯМР [8, 10].

Наряду с различными экспериментальными методами активно развиваются методы компьютерного моделирования ЖК, в частности молекулярная динамика [11–14]. Пока еще рано говорить о достаточной предсказательной способности таких методов. Тем не менее моделирование вносит существенный вклад в интерпретацию экспериментальных спектров и позволяет получить дополнительную детальную информацию о структуре и конформациях молекул.

В данной работе методами одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C исследовался жидкий кристалл 4-(ω -гидрокси-гексилокси)-4'-цианобифенил (НО-6ОСВ, рис. 1). Образец формирует нематическую фазу в диапазоне температур от 367 до 384 К. Также было проведено моделирование молекулярной динамики, что позволило интерпретировать полученные спектры и сравнить модельные и экспериментальные константы диполь-дипольного расщепления.

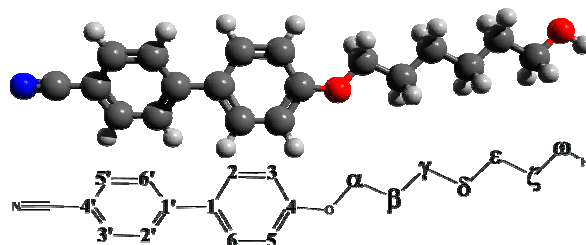


Рис. 1. Молекула НО-6ОСВ, внизу приведены обозначения атомов углерода

Экспериментальные и теоретические методы

Спектроскопия ЯМР локальных полей

Для получения информации о структуре и динамике молекул в ЖК с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах углерода-13 используются два основных подхода. В первом из них исследуется анизотропия химического сдвига [15]. Другой подход, о котором пойдет речь в данной статье, – измерение дипольных расщеплений ^{13}C - ^1H с помощью методики двумерной спектроскопии локальных полей [16]. В получаемом двумерном спектре записанные с протонной развязкой спектры ^{13}C высокого разрешения коррелируют со спектрами гетероядерного дипольного взаимодействия ^{13}C - ^1H , представленными вдоль перпендикулярной оси. Различные варианты методик для спектроскопии локальных полей сравнивались в работах [17, 18].

Максимальное разрешение в дипольных спектрах и наиболее простая форма линии в виде дублета достигается при применении непрямого детектирования (кодировки) намагниченности ядер водорода (proton detected/encoded local field spectroscopy, PDLF) [19]. Для каждой пары спинов ^{13}C - ^1H наблюдается дублет с расщеплением Δ_{ij} [20, 21]:

$$\Delta_{ij} = k \left| (J_{ij} + 2D_{ij}) \right|, \quad (1)$$

где k – масштабный множитель для используемой последовательности гомоядерной развязки, J_{ij} – константа косвенного спин-спинового взаимодействия, D_{ij} – константа диполь-диполь-

ного взаимодействия (ДДВ). Часто J_{ij} много меньше, чем D_{ij} , и ею можно пренебречь.

На рисунке 2 показан двумерный PDLF спектр жидкого кристалла НО-6ОСВ. Дипольные расщепления ^1H - ^{13}C в непрямом измерении (вертикальная ось) соотнесены с химическими сдвигами ^{13}C во втором, прямом, измерении (горизонтальная ось). Таким способом можно измерить дипольные расщепления между атомами водорода и углерода для каждой из разрешенных линий углеродного спектра. Спектры регистрировались на спектрометре Bruker Avance III на частоте 500,13 МГц для ядер водорода и 125,77 МГц для ядер углерода-13.

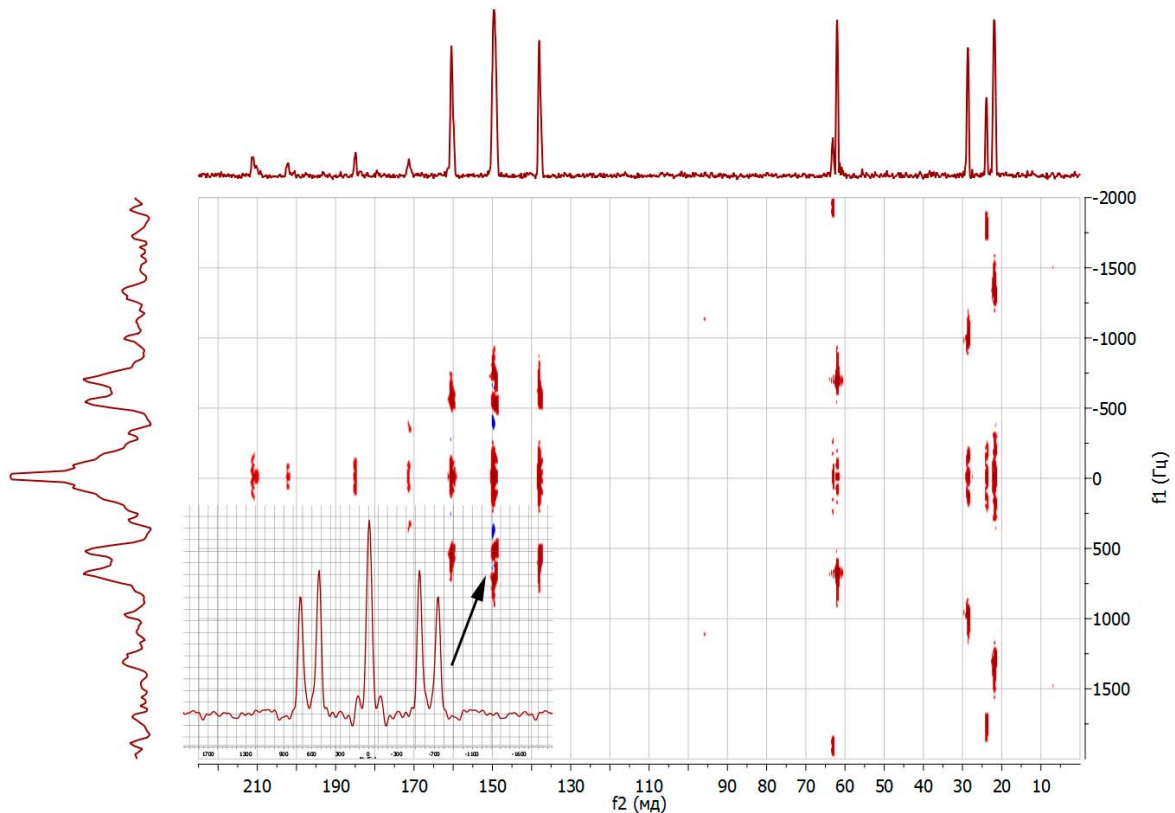


Рис. 2. Двумерный PDLF спектр НО-6ОСВ при $T = 376$ К. Внизу показан срез двумерного спектра по вертикальной оси, соответствующий диполь-дипольному расщеплению линий протонов, взаимодействующих с ядром ^{13}C в положении 2 и 6 (см. рис. 1)

Соотнесение линий

Для расшифровки спектров необходимо в первую очередь соотнести линии в спектре с положением атомов в молекуле. Распространенный подход к задаче соотнесения линий углерода в термотропных ЖК состоит в сравнении одномерных спектров ЯМР ^{13}C , записанных в изотропной фазе и в мезофазе при разных температурах.

В изотропной жидкости частота спектральных линий может быть достаточно точно предсказана на основе структурной формулы вещества различными программными продуктами для расчета изотропных химических сдвигов. Экспериментальный и расчетный углеродные спектры НО-6ОСВ в изотропной фазе представлены на рис. 3. Расчетный спектр достаточно хорошо совпадает с экспериментальным, что позволяет однозначно сопоставить линии в спектре с конкретным положением ядер ^{13}C в молекуле.

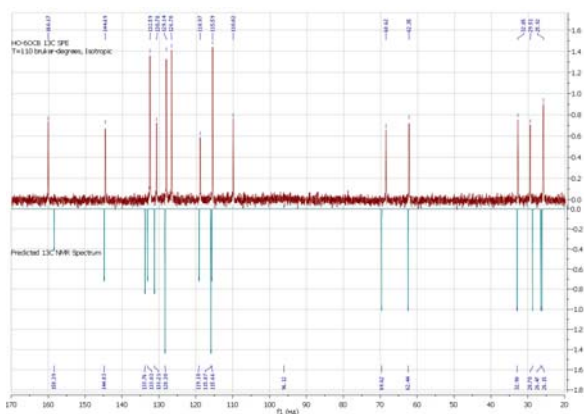


Рис. 3. Экспериментальный (верхний) и расчетный (нижний) ЯМР спектры НО-6ОСВ в изотропной фазе

В жидкокристаллической фазе анизотропная компонента химического сдвига приводит к смещению спектральных линий (рис. 4). Температурная зависимость химического сдвига может быть записана в следующем виде:

$$\sigma(T) = \sigma_{isotropic} + \sigma_{anisotropic} S_{zz}(T), \quad (2)$$

где $\sigma_{isotropic}$ и $\sigma_{anisotropic}$ – изотропный и анизотропный вклад в химический сдвиг (при $S_{zz} = 1$), соответственно, $S_{zz}(T)$ – параметр ориентационного порядка жидкого кристалла. Таким образом, зависимость химического сдвига σ от параметра порядка $S_{zz}(T)$ можно аппроксимировать прямой линией.

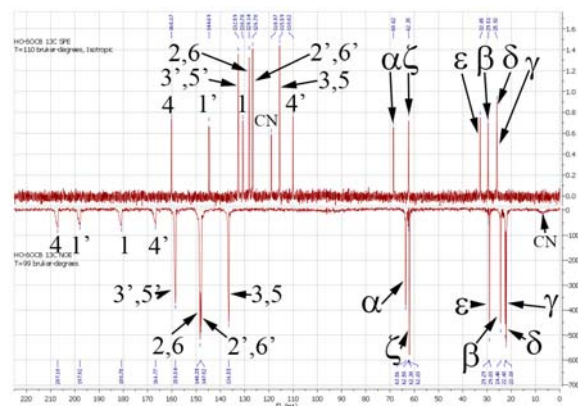


Рис. 4. Спектры НО-6ОСВ в изотропной (верхний) и жидкокристаллической при $T = 380 \text{ K}$ (нижний) фазах (обозначения атомов см. на рис. 1)

Для функциональной зависимости $S_{zz}(T)$ часто применяется уравнение Халлера [22]

$$S_{zz}(T) = S_0(1 - T/T^*)^\gamma, \quad (3)$$

где S_0 , γ и T^* – эмпирические параметры. Объединяя формулы (2) и (3), получаем выражение следующего вида:

$$\sigma(T) = A + B(1 - T/T^*)^\gamma, \quad (4)$$

где A , B , T^* и γ – параметры аппроксимации. Минимизация среднеквадратичного отклонения, вычисляемого как сумма $\sum_j (\sigma_{isotropic,j} - A_j)^2$ по

всем спектральным линиям j , приводит к набору прямых $\sigma(S_{zz})$, представленных на рис. 5. Таким образом, по смещению спектральных линий при изменении температуры в жидкокристаллической фазе и на границе фазового перехода и по известному соотнесению в изотропной фазе можно сделать соотнесение спектра в мезофазе.

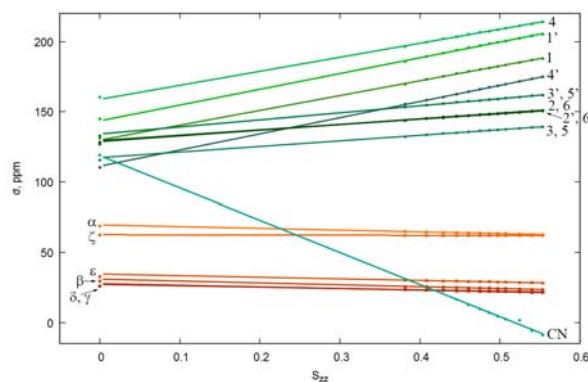


Рис. 5. Зависимость химического сдвига от параметра порядка (точки – экспериментальные значения, линии – аппроксимация, обозначения атомов см. на рис. 1)

При анализе спектров найденное соотношение линий позволяет сопоставить измеряемые дипольные расщепления с положениями атомов углерода в молекуле. Значения расщеплений сравниваются с модельными значениями констант диполь-дипольного взаимодействия, речь о которых пойдет ниже.

Моделирование молекулярной динамики ЖК

В связи с ростом вычислительных мощностей стало возможным проведение длительного компьютерного моделирования с использованием полноатомных моделей, которые позволяют максимально точно воспроизводить поведение реальных веществ. В данной работе было выполнено моделирование методом молекулярной динамики жидкого кристалла НО-6ОСВ. Модельная ячейка состояла из 784 молекул. Использовались периодические граничные условия. Температура системы составляла 376 К, что соответствует нематической фазе ЖК. Для ускорения процесса уравнивания начальная конфигурация была создана с использованием модели объединенных атомов. То есть все атомы водорода, кроме атома водорода терминальной гидроксогруппы, были объединены с валентно связанными с ними атомами углерода. Это не только уменьшает количество взаимодействующих центров, но и позволяет увеличить шаг моделирования, который должен быть меньше, чем характеристическое время движения самых быстрых атомов (в полноатомной модели это атомы водорода, а в модели объединенных атомов – силовые центры групп CH_2 , на порядок более тяжелые, чем атомы водорода). В процессе уравнивания контролировалось среднеквадратичное смещение молекул. Уравнивание продолжалось до тех пор, пока эта величина не стала равной половине длины молекулы, и заняло 45 нс. Затем был применен метод MultiScale Transitions (MuScaT) [23], который позволяет заменить все молекулы модели объединенных атомов на полноатомные молекулы с сохранением их текущих конформаций. После перехода к полноатомному представлению система приводилась к термодинамическому равновесию еще в течение 3 нс. После этого моделирование продолжалось еще 10 нс для записи траекторий движения атомов с целью их последующего анализа. Координаты атомов записывались с шагом в 1 пс.

При расчете принимались во внимание следующие виды взаимодействий: взаимодействия атомов по валентным и двугранным углам, межмолекулярные атом-атомные взаимодействия, Ван-дер-ваальсовские и электростатические внутримолекулярные взаимодействия. Для обеих моделей полная потенциальная энергия задавалась в следующем виде:

$$E_{total} = \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 - \cos n(\Theta - \gamma)]^2 + \sum_{i < j} \left[4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right], \quad (5)$$

где K_{θ} и V_n – энергетические параметры, представляющие энергии изменения валентных и двугранных углов соответственно. Последний член используется для расчета валентно несвязанных взаимодействий (как внутри-, так и межмолекулярных). Расстояние между взаимодействующими центрами i и j – r_{ij} ; ϵ_{ij} и σ_{ij} – энергии и расстояния, используемые в потенциале Леннарда-Джонса 6–12; q_i – частичные заряды атомов, относящиеся к электростатическим членам. Для расчета взаимодействий в системе применялись стандартные потенциалы OPLS [24] и OPLS-AA [25], в которых определены наборы взаимно согласованных параметров для формулы (5). Алгоритм SHAKE применялся для поддержания длин связей около их равновесных значений [26]. Более подробно о процессе моделирования можно прочесть в [14].

Расчет констант диполь-дипольных взаимодействий

Зная координаты всех атомов, можно вычислить константы диполь-дипольных взаимодействий. Формула для расчета имеет следующий вид:

$$D_{ij} = -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{8\pi^2} \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2r_{ij}^3} \right\rangle, \quad (6)$$

где γ_{ij} – гиромагнитные отношения взаимодействующих атомов, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими ядрами i и j , θ_{ij} – угол между межъядерным вектором и направлением магнитного поля, остальные символы имеют свое обычное значение.

Направление магнитного поля выбирается сонаправленным с директором ЖК. Рассчитываются взаимодействия для каждого ядра углерода-13 со всеми ядрами водорода в молекуле, которые затем усредняются по всем молекулам в модельной ячейке и по всем конфигурациям, записанным в процессе моделирования. Всего было проанализировано 10 тысяч конфигураций с шагом в 1 пс, что составило 10 нс моделирования.

Результаты и обсуждение

Сравнение наибольших экспериментальных и модельных констант диполь-дипольных взаимодействий представлено на рис. 6. Модельные константы достаточно хорошо соответствуют экспериментальным. Отметим еще раз, что при моделировании использовался стандартный потенциал взаимодействий. Это позволяет провести сравнение различных модельных параметров для нескольких веществ. В случае специально подогнанного или рассчитанного с помощью квантовой химии потенциала вопрос его применимости к другим веществам остается открытым. Хотя есть работы, в которых показана применимость такого рода потенциалов взаимодействий для веществ одного гомологического ряда [11, 12].

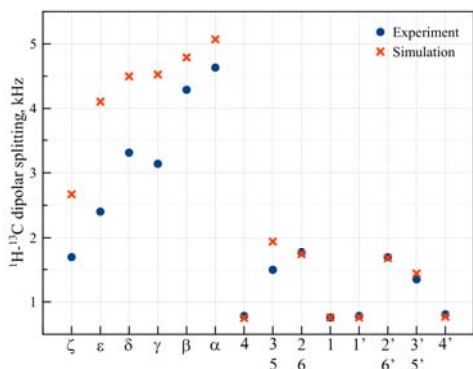


Рис. 6. Экспериментальные (кружки) и модельные (крестики) константы диполь-дипольных взаимодействий (на оси абсцисс отмечены атомы углерода, обозначения см. на рис. 1)

Как следует из рис. 6, константы ДДВ жесткого ароматического фрагмента почти полностью совпадают с экспериментальными. В то же время модельные константы ДДВ подвижной алифатической части заметно отличаются от экспериментальных констант, хотя имеют качественно похожее распределение. Это может

быть вызвано недооценкой вклада вибраций химических связей (в моделировании связи не могут менять свою длину). Также влияние может оказывать применяемый барьер вращения, который затрудняет движения цепочки. Принимая во внимание эти моменты, мы все же можем сказать, что моделирование дает правильную локальную и конформационную структуру вещества.

Конформации алифатической цепи можно описать в рамках модели вращательных изомеров, что подтверждается распределением двугранных углов. Набор наиболее вероятных конформаций алифатической цепочки представлен в таблице. Символами *tr* обозначена *транс* конформация, *g±* и *g∓* -- *гош+* и *гош-* конформации. Указан процент молекул, имеющих данную конформацию, относительно общего количества различных конформаций всех молекул в модельной системе (конформации *гош+* и *гош-* симметричны, их статистический вес одинаковый, поэтому они объединены в одной строке таблицы).

Наиболее вероятные конформации алифатического фрагмента НО-6ОСВ

Конформации	%
tr tr tr tr tr tr	7,3
tr tr tr tr tr g±	13,2 × 2
tr tr tr tr g± g±	0,7 × 2
tr tr tr g± tr tr	1,3 × 2
tr tr tr g± tr g±	2,8 × 2
tr tr tr g± tr g∓	3,0 × 2
tr g± tr tr tr tr	2,2 × 2
tr g± tr tr tr g∓	5,4 × 2
tr g± tr tr tr g±	4,6 × 2
tr g± tr g± tr tr	0,7 × 2
tr g± tr g± tr g±	1,7 × 2
tr g± tr g± tr g∓	1,4 × 2
tr g± tr g∓ tr g±	1,8 × 2
tr g± tr g∓ tr g∓	2,0 × 2

Заключение

В данной работе на примере термотропного нематического жидкого кристалла НО-6ОСВ показаны возможности совместного использования экспериментальных методик и компьютерного моделирования для обработки спектров и получения структурной информации о веществе.

Кроме того, было проведено сравнение экспериментальных и модельных констант диполь-дипольного взаимодействия. Сравнение показало адекватность применяемого метода расчета молекулярной динамики. Таким образом, можно использовать результаты полноатомного моделирования для получения дополнительной информации о структуре вещества (например, информации о конформационном составе), которую сложно или даже невозможно получить из анализа спектральных данных ввиду их сложности.

Авторы выражают благодарность В. А. Бурмистрову и А. А. Александрийскому за предоставленный образец жидкого кристалла. Также авторы выражают свою признательность Санкт-Петербургскому государственному университету за научный грант 11.37.159.2014. Вычисления проводились на оборудовании ресурсного центра «Вычислительный центр СПбГУ».

Список литературы / References

1. Chizhik V. I., Chernyshev Y. S., Donets A. V., Frolov V. V., Komolkin A. V., Shelyapina M. G. *Magnetic Resonance and Its Applications* // Springer International Publishing, Switzerland, 2014. 782 p.
2. Komolkin A. V., Molchanov Y. V. *Liquid crystal proton NMR spectral analysis by numerical calculation* // *Liquid Crystals*. 1989. Vol. 4, № 2. P. 117–123. DOI: 10.1080/02678298908029065
3. Zamar R. C., Anoardo E., Mensio O., Pusiol D. J., Becker S., Noack F. *Order fluctuations of the director in nematic thermotropic liquid crystals studied by nuclear magnetic resonance dipolar relaxation* // *The Journal of chemical physics*. 1998. Vol. 109, № 3. P. 1120–1124. DOI: 10.1063/1.476655
4. Dvinskikh S. V. *Pulsed-Field-Gradient NMR Study of Anisotropic Molecular Translational Diffusion in nOCB Liquid Crystals* // *Applied Magnetic Resonance*. 2013. Vol. 44, № 1–2. P. 169–180. DOI: 10.1007/s00723-012-0390-1.
5. Emsley J. W., Lesot P., Luckhurst G. R., Meddour A., Merlet D. *Chiral solutes can seed the formation of enantiomorphic domains in a twist-bend nematic liquid crystal* // *Physical Review E*. 2013. Vol. 87, № 4. P. 040501. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.040501
6. Lesot P., Aroulanda C., Berdagué P., Zimmermann H., Luz Z. *Conformation and Dynamics of 18-Membered Hexathiametacyclophanes: A Two Step Racemization as Studied by Deuterium NMR in Chiral Lyotropic Liquid Crystals* // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011. Vol. 115, № 41. P. 11793–11804. DOI: 10.1021/jp205958k
7. Reddy M. K., Varathan E., Lobo N. P., Das B. B., Narasimhaswamy T., Ramanathan K. V. *High-Resolution Solid State ¹³C NMR Studies of Bent-Core Mesogens of Benzene and Thiophene* // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, № 27. P. 15044–15053. DOI: 10.1021/jp504835c
8. Beguin L., Emsley J. W., Lelli M., Lesage A., Luckhurst G. R., Timimi B. A., Zimmermann H. *The chirality of a twist-bend nematic phase identified by NMR spectroscopy* // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2012. Vol. 116, № 27. P. 7940–7951. DOI: 10.1021/jp302705n
9. Calucci L., Geppi M., Urban S. *Orientational ordering studies of fluorinated thermotropic liquid crystals by NMR spectroscopy* // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2014. DOI: 10.1002/mrc.4106
10. Dvinskikh S. V., Dürr U. H., Yamamoto K., Ramamoorthy A. *High-resolution 2D NMR spectroscopy of bicelles to measure the membrane interaction of ligands* // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129, № 4. P. 794–802. DOI: 10.1021/ja065536k
11. Tiberio G., Muccioli L., Berardi R., Zannoni C. *Towards in Silico Liquid Crystals. Realistic Transition Temperatures and Physical Properties for n-Cyano-biphenyls via Molecular Dynamics Simulation* // *Chem. Phys. Chem*. 2009. Vol. 10, № 1. P. 125–136. DOI: 10.1002/cphc.200800231
12. Zhang J., Su J., Guo H. *An atomistic simulation for 4-cyano-4'-Pentylbiphenyl and its homologue with a reoptimized force field* // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011. Vol. 115, № 10. P. 2214–2227. DOI: 10.1021/jp111408n
13. Yan F., Earl D. J. *Atomistic simulations of liquid crystal mixtures of alkoxy substituted phenyl-pyrimidines 2PhP and PhP14* // *The Journal of chemical physics*. 2012. Vol. 136, № 12. P. 124506. DOI: 10.1063/1.3692731
14. Gerts E. D., Komolkin A. V., Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Dvinskikh S. V. *Comparative study of local structure of two cyanobiphenyl liquid crystals by molecular dynamics method* // *The Journal of chemical physics*. 2014. Vol. 141, № 7. P. 074503. DOI: 10.1063/1.4892877
15. Marini A. *Understanding complex liquid crystalline materials. A multinuclear NMR spectroscopy and ab initio calculations approach* // Saarbrücken: VDM Verlag Dr. Müller; 2010. 460 p.
16. Caldarelli S., Hong M., Emsley L., Pines A. *Measurement of carbon–proton dipolar couplings in liquid crystals by local dipolar field NMR spectroscopy* // *Journal of Physical Chemistry*. 1996. Vol. 100, № 48. P. 18696–18701. DOI: 10.1021/jp962023z

-
-
17. *Dvinskikh S. V., Zimmermann H., Maliniak A., Sandström D.* Separated local field spectroscopy of columnar and nematic liquid crystals // *Journal of Magnetic Resonance*. 2003. Vol. 163, № 1. P. 46–55. DOI: 10.1016/S1090-7807(03)00058-2
 18. *Dvinskikh S. V., Sandström D., Zimmermann H., Maliniak A.* Carbon-13 NMR spectroscopy applied to columnar liquid crystals // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2006. Vol. 48. P. 85–107. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2005.12.002
 19. *Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R. R.* Hetero-nuclear solid-state correlation spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 1982. Vol. 89, № 5. P. 363–367. DOI: 10.1016/0009-2614(82)80001-8
 20. *Dvinskikh S. V., Thaning J., Stevansson B., Jansson K., Kumar S., Zimmermann H., Maliniak A.* Mesomorphism in columnar phases studied by solid-state nuclear magnetic resonance // *Physical Review E*. 2006. Vol. 74, № 2. P. 021703. DOI: 10.1103/PhysRevE.74.021703
 21. *Emsley J. W., Lesov P., De Luca G., Lesage A., Merlet D., Pileio G.* A comparison of proton-detected ¹³C local field experiments with deuterium NMR at natural abundance for studying liquid crystals // *Liquid Crystals*. 2008. Vol. 35, № 4. P. 443–464. DOI: 10.1080/02678290801935887
 22. *Haller I.* Thermodynamic and static properties of liquid crystals // *Progress in Solid State Chemistry*. 1975. Vol. 10, № 2. P. 103–118. DOI: 10.1016/0079-6786(75)90008-4
 23. *Neverov V. S., Komolkin A. V.* Coarse-grain model of the benzene ring with para-substituents in the molecule // *The Journal of chemical physics*. 2012. Vol. 136, № 9. P. 094102. DOI: 10.1063/1.3688230
 24. *Jorgensen W. L., Tirado-Rives J.* The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin // *Journal of the American Chemical Society*. 1988. Vol. 110, № 6. P. 1657–1666. DOI: 10.1021/ja00214a001
 25. *Jorgensen W. L., Maxwell D. S., Tirado-Rives J.* Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // *Journal of the American Chemical Society*. 1996. Vol. 118, № 45. P. 11225–11236. DOI: 10.1021/ja9621760
 26. *Ryckaert J. P., Ciccotti G., Berendsen H. J.* Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of *n*-alkanes // *Journal of Computational Physics*. 1977. Vol. 23, № 3. P. 327–341. DOI: 10.1016/0021-9991(77)90098-5

Поступила в редакцию 15.09.2014 г.