

УДК 532.783

И. Ю. Лукьянов, В. В. Соцкий, В. В. Быкова, Н. В. Усольцева

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЯДА ДИСКОТИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

**COMPUTER SIMULATION OF NUMBER OF DISCOTIC PORPHINE
DERIVATIVES WITH MOLECULAR DYNAMICS METHOD**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: lukianov.ivan@gmail.com

Проведена апробация методики решения задач молекулярной динамики на современных графических контроллерах для сложных молекулярных систем большого объема (однокомпонентные и бинарные системы дискотических производных порфина). Показано, что данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с результатами поляризационно-микроскопического исследования, что позволяет его использовать для направленного конструирования новых соединений или систем с заданными свойствами.

Ключевые слова: *дискотические мезогены, молекулярная динамика.*

The method of molecular dynamics simulation on modern graphics controllers for complex molecular systems of large volume (one-component and binary systems of discotic porphine derivatives) was tested. It is established that the results of computer simulation have a good agreement with results of previously performed polarizing optical microscopy investigation, which makes it suitable for a direct design of new compounds or systems with the desired properties.

Key words: *discotic mesogens, molecular dynamics.*

Введение

С момента открытия дискотических мезогенов, соединения на их основе широко исследуются как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В последнее время интерес к ним неуклонно растет. Одними из наиболее перспективных для изучения материалов представляются производные порфиринов, фталоцианинов и их аналогов. Они участвуют в основных процессах обеспечения жизнедеятельности (гемоглобин, миоглобин, цитохром, хлорофилл), нашли применение в качестве катализаторов, полупроводников, материалов для оптических запоминающих устройств, материалов для нелинейной оптики [1]. Что очень важно, эти соединения проявляют высокую химическую и термическую стабильность, а их хорошо известные оптические и эмиссионные свойства позволяют их использовать для научных и практических целей [2]. Замещенные фталоцианины нашли применение в различных областях техники – ионная электроника, одномерная проводимость, формирование мезофаз и слоевых структур

(типа Ленгмюра-Блоджетт [3]), что делает их уникальными объектами для создания новых материалов [4, 5].

В последние несколько десятилетий для исследования структуры и характеристик жидкокристаллических систем широко применяются методы математического и компьютерного моделирования. Данный подход находится на стыке эксперимента и теории. С помощью моделирования можно получить интересные характеристики веществ а также определить стратегию создания новых соединений или многокомпонентных систем на их основе, не прибегая к дорогостоящим экспериментальным исследованиям.

Существует два основных подхода к описанию молекулярных систем – квантовая химия и метод молекулярной механики. Первый метод позволяет более точно описать молекулярную систему, рассчитать изменение характера межмолекулярного взаимодействия, но требует огромных вычислительных ресурсов. В случае же изучения процессов организации мезоморфных систем, когда количество молекул велико, квантово-химический подход становится трудно применимым [6].

Метод молекулярной механики основан на описании молекулярной системы уравнениями классической механики. Моделируемая система молекул рассматривается здесь как состоящая из отдельных атомов, на которые наложены связи. Тип связи зависит от характера межатомного взаимодействия: валентных связей, валентных углов, торсионных углов, несвязанных взаимодействий [7]. Потенциальная энергия системы представлялась в виде:

$$U(r) = U_b + U_v + U_\phi + U_{vdw} + U_{el},$$

где слагаемые отвечают следующим видам взаимодействий: U_b – валентным связям; U_v – валентным углом; U_ϕ – торсионным углом; U_{vdw} – ван-дер-ваальсовым взаимодействиям; U_{el} – электростатическим взаимодействиям нескомпенсированных зарядов на атомах. Для описания молекулярной системы использовалось силовое поле AMBER [8]. Однако, одного статического описания системы недостаточно. Для получения структуры фазы и её термодинамических характеристик необходимо использовать метод, позволяющий описать эволюцию системы. С этой целью в работе проводилось компьютерное моделирование с помощью метода молекулярной динамики с параметрами молекулярной механики. Поскольку решение подобных задач связано с большим количеством вычислений, была апробирована методика расчетов на графических контроллерах [9, 10]. Это позволило, за счет высокой производительности данных устройств, проводить численные эксперименты для молекулярных систем большого объема.

Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны следующие системы дискотических соединений – производных порфина (рис. 1):

- октакарбокситалозианин (однокомпонентная система: 132 молекулы; бинарная система с водой: 72 молекулы соединения и 16440 молекул воды) – соединение **I**;
- октакарбоксопиридинопорфиразин (однокомпонентная система: 132 молекулы; бинарная система с лимоненом: 132 молекулы соединения и 1024 молекулы лимонена; бинарная система с водой: 60 молекул соединения и 16440 молекул воды) – соединение **II**;
- октакарбоксопиразинопорфиразин (однокомпонентная система: 132 молекулы; бинарная система с лимоненом: 132 молекулы соединения и 1024 молекулы лимонена; бинарная система с водой: 60 молекул соединения и 16440 молекул воды) – соединение **III**;

- 5-(4'-карбоксифенил)-10,15,20-трис(4'-гексадецилоксифенил)порфин (однокомпонентная система: 64 молекулы) – соединение **IV**.

Выбор соотношения молекул в двухкомпонентных системах был обусловлен данными по лиотропному мезоморфизму соединения **I**, установленному ранее [11]. По аналогии было использовано подобное соотношение молекул растворителей с молекулами соединений **II** или **III**.

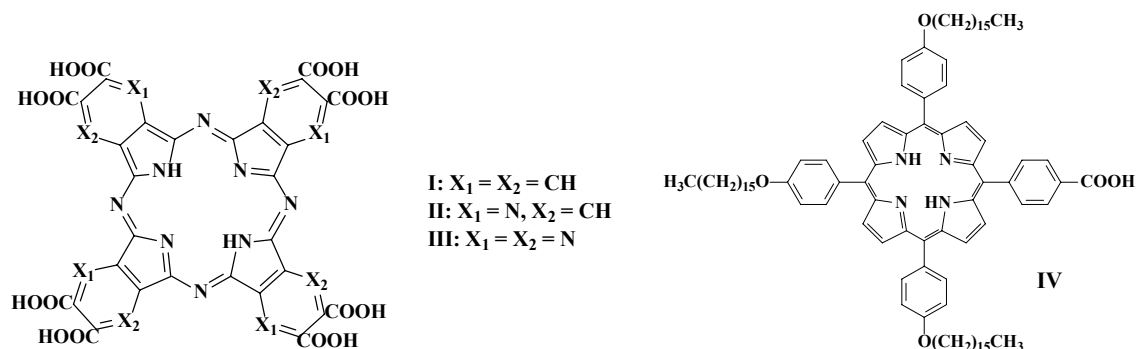


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых дискотических соединений **I** – **IV**

По результатам численных экспериментов были построены функции радиального распределения для центров масс молекул при различных температурах.

Октакарбоксифталоцианин (соединение **I**), по данным компьютерного моделирования, не проявляет термотропного мезоморфизма, однако в присутствии воды на графиках функций радиального распределения (рис. 2) видны два ярко выраженных пика. Первый пик ($r \approx 3,8 \text{ \AA}$) соответствует первой координационной сфере, второй ($r \approx 7,4 \text{ \AA}$) – второй координационной сфере. В совокупности с визуальным анализом можно заключить, что молекулы соединения **I** формируют ассоциаты колончатой формы (рис. 3).

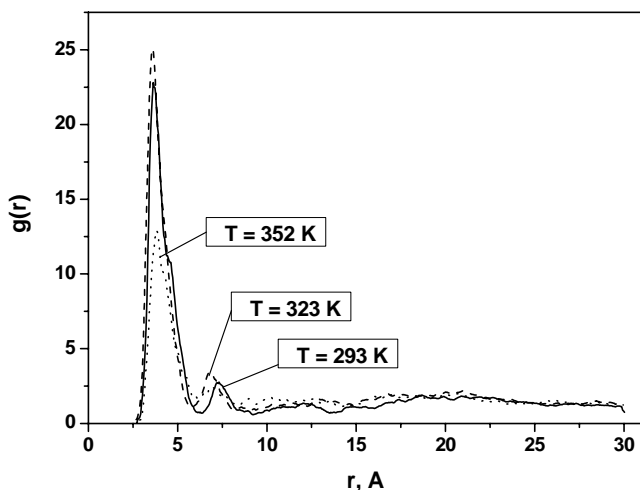


Рис. 2. Функции радиального распределения для соединения **I** в бинарной системе с водой при различных температурах

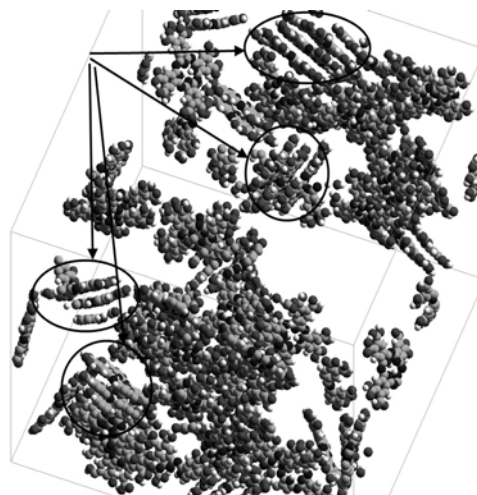


Рис. 3. Модель упаковки молекул соединения **I** в бинарной системе с водой (для наглядности молекулы воды не показаны)

Таким образом, компьютерное моделирование помогло установить особенности лиотропной мезофазы в бинарной системе «октакарбокситфалоцианин – вода». Полученные данные подтверждают хромонический тип лиомезофазы, проявляемой в данном случае дискотическим соединением **I** с полярными периферическими заместителями, т. е. формирование колончатой надмолекулярной упаковки.

Моделирование показало, что соединения **II** и **III** не проявляют мезоморфных свойств ни в однокомпонентных системах (термотропный мезоморфизм), ни в бинарных системах (лиотропный мезоморфизм). Для однокомпонентных систем это связано с тем, что у данных соединений формируются специфические межмолекулярные связи, обуславливающие высокие температуры плавления (температура плавления оказывается выше температуры разложения).

В бинарных системах с лимоненом соединения **II** и **III** полностью растворяются с образованием небольшого числа ассоциатов сферической формы, что не способствует образованию лиомезофазы.

В бинарных системах с водой соединения **II** и **III** также не проявляют мезоморфных свойств (рис. 4). Молекулы исследуемых соединений полностью растворяются с образованием небольшого числа ассоциатов, что подтверждается визуальным анализом данных систем (рис. 5).

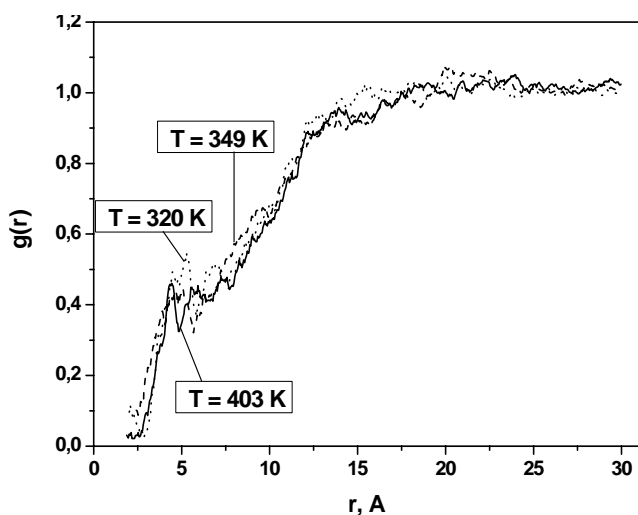


Рис. 4. Функции радиального распределения для соединения **III** в бинарной системе с лимоненом при различных температурах

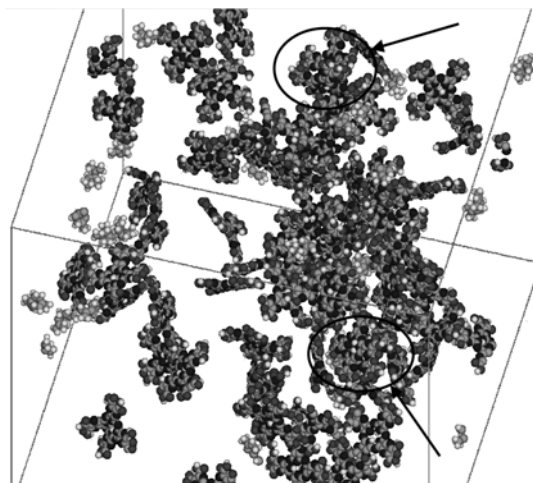


Рис. 5. Модель упаковки молекул соединения **III** в бинарной системе с лимоненом (для наглядности молекулы лимонена не показаны)

В отличие от соединений **I** – **III**, симметрично замещенных по периферии полярными заместителями, тетрафенилпорфин (**IV**) имеет несимметричное замещение полярным и алкоксизаместителями. Согласно данным поляризационной микроскопии это соединение проявляет термотропный мезоморфизм.

Анализ графиков функций распределения центров масс молекул соединения **IV** (рис. 6) при температурах выше 431 К показывает наличие интенсивного пика в районе 5 Å, который при понижении температуры (интервал 411 – 331 К) снижает свою интенсивность. Это свидетельствует о произошедшем изменении надмолекулярной упаковки.

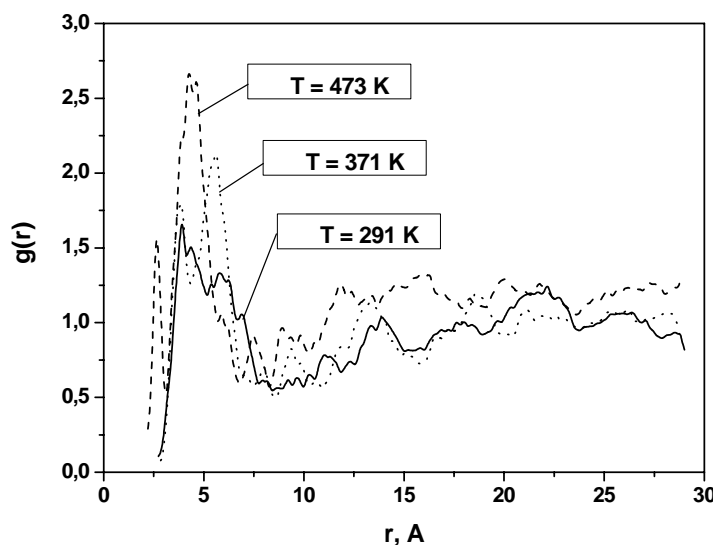


Рис. 6. Прямые корреляционные функции для соединения IV при различных температурах

Визуальный анализ системы при данных температурах (рис. 7) показал наличие ассоциатов колончатой формы с параллельной и антипараллельной упаковкой молекул. При температурах меньше 331 К интенсивность описанного выше пика еще больше снижается, при этом появляются пики в районе 13 Å и 18 Å, свидетельствующие о наличии дальнего порядка в системе. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными оптической поляризационной микроскопии (температурные интервалы: **изотропная жидкость** • 415,6 К **мезофаза** • 339,2 К **твердая фаза**).

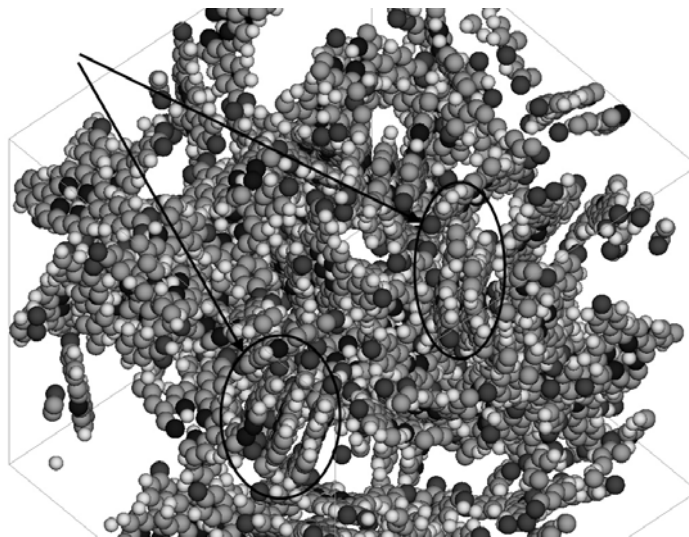


Рис. 7. Модель упаковки молекул соединения IV (для наглядности алкоксизаместители не показаны)

Выводы

Таким образом, в ходе работы проведена апробация методики решения задач молекулярной динамики на современных графических контроллерах для сложных молекулярных систем большого объема (однокомпонентные и бинарные системы дискотических соединений I – IV) [9, 10]. Показано, что данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с результатами поляризационно-микроскопического исследования, что позволяет его использовать для направленного конструирования новых соединений или систем с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00881-а).

Список литературы

1. *Barker C. A., Zeng X., Bettington S. et al. // Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13. № 23. P. 6710 – 6717.*
2. *Sandeep Kumar // Liq. Cryst. 2009. Vol. 36. № 6/7. P. 607 – 638.*
3. *Eichhorn S. H., Bruce D. W., Guillon D. et al. // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 1576 – 1584.*
4. *Gürek A. G., Durmuş M. and Ahsen V. // New J. Chem. 2004. Vol. 28. P. 693 – 699.*
5. *Усольцева Н. В. // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. Гл. 7. С. 142 – 166.*
6. *Соцкий В. В., Усольцева Н. В. // Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. 58 с. Деп. в ВИНТИ 03.12.2007. № 1116–В2007.*
7. *Wilson M. R. // Handbook of Liquid Crystals / ed. by D. Demus et al. Weinheim; N.Y.; Chichester etc.: Wiley-VCH, 1998. Vol. 1. 914 p.*
8. *Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 5179 – 5197.*
9. *Соцкий В. В. Система молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid / Свидетельство № 2011613855 об официальной регистрации программы для ЭВМ в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. М., 2011.*
10. *Соцкий В. В. Система молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid-GPU / Свидетельство № 2011613854 об официальной регистрации программы для ЭВМ в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. М., 2011.*
11. *Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы : дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.*

Поступила в редакцию 15.06.2011 г.