УДК 539.6: 532.783

А. К. Дадиванян, Д. Н. Чаусов, Ю. М. Пашинина, В. В. Беляев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКТИЛЦИАНОБИФЕНИЛА НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

SIMULATION OF LC OCTYLCYANOBIPHENYL MOLECULES ORIENTATION ON CRYSTALS SURFACE

Московский государственный областной университет (МГОУ), кафедра теоретической физики. 105005 Москва, ул. Радио, д. 10 а

Цель работы — моделирование ориентации молекул ЖК относительно поверхности кристаллов. Методом атом-атом потенциалов получена зависимость энергии взаимодействия молекул мезогенов от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристаллов графита и полиэтилена. Показано, что полученные значения энергии взаимодействия с поверхностью позволяют качественно объяснить тип ориентации жидких кристаллов относительно поверхности.

Ключевые слова: ориентация мезогенов, дифенил, моделирование ориентации, поверхность кристалла, графит, полиэтилен.

The goal of the work is the simulation of LC and their fragments orientation calculating an interaction energy between atoms of different molecules with atoms of a substrate surface with regular structure (graphite, polyethylene) and angles characterizing their orientation towards the surface. A model of a contacting surface is proposed to explain the type of LC alignment.

Key words: mesogen orientation, diphenyl, orientation simulation, crystal surface, graphite, polyethylene.

Молекулы мезогенов, некоторых анизотропных соединений и стеклообразных полимеров ориентируются относительно поверхности раздела фаз [1 – 5]. Известно множество материалов, ориентирующих жидкие кристаллы (ЖК) [6, 7]. Для них получены эмпирические параметры ориентации (угол преднаклона, полярная и азимутальная составляющая поверхностной энергии сцепления ЖК с подложкой). В некоторых случаях эмпирическим путем установлена связь молекулярного строения ЖК и вещества ориентации (б]. При этом известно немного работ по теории такого взаимодействия [8, 9].

Актуальной задачей является разработка теоретической модели, качественно и количественно описывающей вероятность той или иной ориентации ЖК на поверхностях различной структуры. Целью работы является моделирование ориентации ЖК путем расчета энергии взаимодействия атомов ЖК-молекул различной структуры с атомами подложки, поверхность которой имеет регулярную структуру.

На начальном этапе в качестве подложки были выбраны поверхности кристаллов графита и полиэтилена, структура которых хорошо известна [10], а в качестве ЖК-

[©] Дадиванян А. К., Чаусов Д. Н., Пашинина Ю. М., Беляев В. В., 2010

молекулы производных цианобифенила. При этом были сделаны оценки энергии взаимодействия и с молекулами алканов, дифенила и алкилдифенила, которые являются составными частями молекул мезогенов. Результаты моделирования по алканам приведены в [11 – 13].

Нами было исследовано взаимодействие молекул дифенила (C₆H₅–C₆H₅), алкилпроизводного дифенила C₆H₅–C₆H₄–C₅H₁₁ и 4-*н*-октил-4'-цианобифенила (C≡N-C₆H₄– C₆H₄–C₈H₁₇–8CB) с поверхностью кристаллов графита и полиэтилена.

Модели молекул были построены по координатам их атомов. При этом в расчетах группы CH, CH₂, CH₃ были заменены модельными атомами, энергия взаимодействия которых достаточно хорошо описывает взаимодействие указанных групп [5, 14]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование. Угол поворота между фенильными кольцами в случае C₆H₅–C₆H₄–C₅H₁₁ первоначально был принят равным нулю.

Модель поверхности кристаллической решетки графита (рис. 1) представляет собой совокупность атомов углерода, расположенных в вершинах правильных шестиугольников на расстоянии 1,42 Å друг от друга.



Рис. 1. Кристаллическая решетка графита

Расстояние между плоскостями, проходящими через центры атомов, равно 3,35 Å. В структуре графита по вертикали проецируются друг на друга атомы слоев, располагающихся через один.

Элементарная ячейка полиэтилена показана на рис. 2. Углеродные атомы макромолекулы образуют плоскую зигзагообразную цепь. Расстояние между атомами С – С в цепи равно 1,54 Å. Величина валентного угла С – С составляет 109,5°. Размеры элементарной ячейки: a = 7,40 Å, b = 4,93 Å, c = 2,534 Å.



Рис. 2. Элементарная ячейка полиэтилена: *а* – вид со стороны плоскости ab; *б* – вид со стороны плоскости ас

Энергия взаимодействия представляется в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами молекулы и атомами поверхности кристалла, которая определяется соотношением (потенциал Леннард-Джонса):

$$E_{ij} = \frac{A}{R_{ij}^{12}} + \frac{B}{R_{ij}^{6}}$$

где $A = 1,15 \cdot 10^{10}$ Дж·моль⁻¹·Å¹²; $B = -5,3 \cdot 10^6$ Дж·моль⁻¹·Å⁶; R_{ij} – расстояние между атомом поверхности i и атомом молекулы j.

Отметим, что с этими значениями атом-атом потенциалов были получены значения фактора ориентации, характеризующие ближний ориентационный порядок полимер – растворитель, находящиеся в согласии с экспериментальными данными [15]. 64



Рис. 3. Взаимное расположение систем координат, связанных с молекулой (1, 2, 3) и поверхностью (x, y, z). θ – полярный угол оси 1 в системе x, y, z: φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями xz и 1z)

Ориентация молекулы относительно поверхности кристалла определяется углами θ , ϕ , ψ (рис. 3), которые изменялись от 0° до 90° с шагом 10°. Начальное значение расстояния *r* от центра инерции молекулы до плоскости, проходящей через центры инерции атомов углеродов, составляющих поверхность, брали равным 3Å и проводили минимизацию энергии по *r*.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости энергии взаимодействия для систем дифенил – поверхность графита (рис. 4) и дифенил – поверхность полиэтилена (рис. 5).



Рис. 4. Зависимость энергии взаимодействия системы дифенил – поверхность графита от углов ориентации θ, φ (*a*) и от углов ориентации θ, ψ (*б*)



Рис. 5. Зависимость энергии взаимодействия системы дифенил – поверхность полиэтилена от углов ориентации θ, φ (*a*) и от углов ориентации θ, ψ (*б*)

Из рис. 4 и 5 видно, что энергия взаимодействия молекулы дифенила с поверхностью кристалла зависит от углов ориентации. Энергия взаимодействия для системы дифенил – поверхность графита существенно зависит от углов θ , ψ и практически не зависит от угла φ , а энергия межмолекулярного взаимодействия для системы дифенил – поверхность полиэтилена зависит от трех углов θ , ψ , φ . При этом имеется область углов, при которых энергия взаимодействия имеет ярко выраженный минимум.

Была рассмотрена зависимость энергии взаимодействия для системы поверхность графита – дифенил, в котором угол поворота фенильных колец составлял 34° относительно друг друга. Обоснование этому было получено квантовохимическими расчетами в [16 – 17]. Как и в случае плоской конформации молекул, энергия взаимодействия не зависит от угла φ . Значение энергии взаимодействия уменьшается по абсолютной величине по сравнению с результатами, приведенными на рис. 4.

Нами было рассмотрено взаимодействие различных молекул не только с одним слоем кристаллов, но и с двумя слоями графита и полиэтилена. Расчеты показали, что вклад второго слоя в энергию взаимодействия составляет ~10 %, что несущественно влияет на ориентацию молекулы относительно поверхности кристалла, поэтому можно рассматривать взаимодействие только с одним слоем поверхности кристалла. Аналогичный результат был получен ранее в [9].

На рис. 6 и 7 представлены зависимости энергии взаимодействия для систем $C_6H_5-C_6H_4-C_5H_{11}$ – поверхность графита (рис. 6) и $C_6H_5-C_6H_4-C_5H_{11}$ – поверхность полиэтилена (рис. 7).



Рис. 6. Зависимость энергии взаимодействия системы поверхность графита – $C_6H_5-C_6H_4-C_5H_{11}$ от углов ориентации θ , $\varphi(a)$ и от углов ориентации θ , $\psi(\delta)$



Рис. 7. Зависимость энергии взаимодействия системы поверхность полиэтилена – C₆H₅–C₆H₄–C₅H₁₁ от углов ориентации θ, φ (a) и от углов ориентации θ, ψ (б)

Из рис. 6, 7 видно, что энергия межмолекулярного взаимодействия $C_6H_5-C_6H_4-C_5H_{11}$ с поверхностью графита, как и для дифенила, существенно зависит от углов θ , ψ и практически не зависит от угла ϕ , а энергия межмолекулярного взаимодействия для системы $C_6H_5-C_6H_4-C_5H_{11}$ – поверхность полиэтилена, так же, как и для дифенила, зависит от всех углов θ , ψ , ϕ .

При этом имеется небольшая область углов, при которых энергия взаимодействия данных систем имеет минимум.

В табл. 1 приведены значения минимумов энергии взаимодействия, соответствующие ориентационным состояниям, характеризуемым углами θ_0 , ψ_0 , ϕ_0 , для исследованных систем. Для сравнения приведены также значения максимумов энергии взаимодействия. Значения соответствующих им углов не приведены, т. к. энергия достигает максимума при $\theta = 90^{\circ}$ для любых значений ϕ и ψ .

Таблица 1

	Поверхность графита					Поверхность полиэтилена				
Низкомолекулярные соединения	E _{min} 10 ⁻⁵ Дж/моль	θ ₀ ,°	φ ₀ ,°	Ψ0,°	Е _{тах} 10 ⁻⁴ , Дж/моль	E _{min} 10 ⁻⁴ , Дж/моль	θ ₀ ,°	φ ₀ ,°	ψ ₀ ,°	E _{max} , 10 ⁻³ Дж/моль
Дифенил (C ₁₂ H ₁₀)	-1,37	90	0	0	-4,06	-7,24	90	90	90	-12,6
Пентилбифенил (C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -C ₅ H ₁₁)	-1,94	90	0	0	-2,26	-9,0	90	90	70	-7,2
4-п-октил-4'-циано- бифенил (C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CN)	-2,06	90	0	0	-2,80	-10,46	60	90	90	-7,4
8CB (C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CN)	-2,35				-5,0			[9]		

Энергия взаимодействия молекул с поверхностями графита и ПЭ

Из приведенных данных можно определить характер ориентации молекул относительно поверхности раздела фаз. Для этого надо найти энергию взаимодействия молекул с единицей площади поверхности, разделив величину энергии взаимодействия молекулы на площадь поверхности раздела, занимаемую одной молекулой.

Для дифенила в случае, когда $\theta = 90^{\circ}$, эта площадь равна $l \cdot w$ (0,8 нм² = 8,0·10⁻¹⁷ м² – рис. 8), в случае, когда $\theta = 0^{\circ}$, и реализуется плотная упаковка молекул, она равна $w \cdot t$ (2,8·10⁻¹⁷ м²). При хаотичной ориентации молекул в плоскости, параллельной поверхности раздела, на одну молекулу приходится площадь, равная $\pi w^2/4$ (3,7·10⁻¹⁷ м²).



Рис. 8. Молекула дифенила. *l*, *w* и *t* – длина, ширина и толщина параллелепипеда, в который вписана молекула

Величина энергии взаимодействия молекул дифенила с единицей площади поверхности графита при планарной ориентации ($\theta = 90^{\circ}$) оказывается равной -0,28 Дж/м², а при гомеотропной ($\theta = 0^{\circ}$) – -0,24 Дж/м² (плотная упаковка), или -0,18 Дж/м² (при хаотичной ориентации молекул в плоскости, перпендикулярной оси 1). Следовательно, значения энергии взаимодействия молекул дифенила с единицей площади поверхности графита при гомеотропной и планарной ориентации близки, и характер ориентации молекул мезогенов относительно поверхности графита может определяться природой заместителей. В случае 8CB величина энергии, приходящейся на единицу площади поверхности, при планарной ориентации равна -0,28 Дж/м², а при гомеотропной – -0,15 Дж/м², в случае полиэтилена при планарной ориентации – -0,14 Дж/м², а при гомеотропной -0,04 Дж/м² (табл. 2). Таким образом, для обеих поверхностей в случае 8CB должна реализоваться гомеотропная ориентация, что согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 2

Система	ϵ Дж/м ² , $\theta = 90^{\circ}$	ϵ Дж/м ² , $\theta = 0^{\circ}$	ε
Графит – дифенил	-0,285	-0,242	-0,182
Графит – 8СВ	-0,284	-0,15	-0,113
Полиэтилен – 8СВ	-0,138	-0,04	-0,03

Энергия взаимодействия молекул на единицу площади кристалла

Отметим, что полученные нами абсолютные значения энергии несколько выше экспериментальных. Возможно, это связано с тем, что экспериментальные значения определяются энергией взаимодействия молекул не с поверхностью, а с соседними молекулами.

Ориентация молекул мезогенов относительно поверхности графита рассматривалась в работе [9]. Методом Монте-Карло авторы моделировали ансамбль из 444 частиц, используя потенциал Gay-Berne. Частицы, моделирующие молекулы считались аксиально симметричными с соотношением осей 3 : 1. Жидкокристаллическая область ограничивалась «крышей» из таких же частиц, ориентированных планарно в одном случае и гомеотропно – в другом. Независимо от структуры «крыши» мезогены ориентировались перпендикулярно поверхности раздела фаз. Расчеты, проведенные в этой же работе методом атом-атом потенциалов с использованием реальных моделей молекул, показали, что энергия взаимодействия молекул с поверхностью графита по абсолютной величине значительно выше для планарной ориентации, чем для гомеотропной, что совпадает с нашими результатами. Абсолютные значения энергии взаимодействия, полученные в работе [9], несколько отличаются от величин, полученных нами, т. к. исходные значения атом-атом потенциалов [18, 19] также отличались от использованных в нашей работе.

Исследования цианобифенилов и других жидких кристаллов методом туннельной микроскопии [1-4] показали, что в слое, граничащем с графитом, наблюдается планарная ориентация мезогенов, что согласуется с результатами нашей работы.

Выводы

- 1. Методом атом-атом потенциалов получена зависимость энергии взаимодействия молекул мезогенов от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхностей графита и полиэтилена.
- 2. Рассчитана энергия взаимодействия молекул дифенила и 8СВ с единицей площади поверхности графита.
- 3. Предложена модель оценки энергии взаимодействия с поверхностью, позволяющая объяснить тип ориентации жидких кристаллов относительно поверхности кристалла.

Работа выполнена при поддержки Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 10-07-00385-а, 10-03-90028-Bel а и Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт № 02.740.11.5218.

Список литературы

- 1. Foster J. S., Frommer J. E. // Nature. London, 1988. Vol. 333. P. 542.
- 2. Hara M. et al. // Nature. London, 1990. Vol. 344. P. 228.
- Poulin J.-C., Kagan H. B., Acad C. R. // Sci. Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre 3. Univers, 1991. Vol. 313. P. 1533.
- Walba D. M., Stevens F., Parks D. C. et al. // Science. 1995. Vol. 267. P. 1144. 4.
- Глушко Н. К., Губина Л. Н., Дубровицкий В. И. и др. // Высокомол. соед. А. 1989. 5. T. 31. C. 2224.
- Cognard J. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Suppl. 1982. Vol. 1. 6.
- Mazaeva V. G., Belyaev V. V., Sobolevskii M. V. // J. Soc. Inf. Display. 2005. Vol. 13. 7. P. 373.
- 8. Raszewski Z. et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1994. Vol. 251. P. 357.
- Palermo V., Biscarini F., Zannoni C. // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 2519. 9.
- Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Химия, 1968. 546 с. 10.
- Дадиванян А. К., Ноа О. В., Чаусов Д. Н. // Вестник МГОУ. 2007. № 1. С. 96. 11.
- 12. Дадиванян А. К., Чаусов Д. Н. // Вестник МГОУ. 2007. № 2. С. 47.
- 13. Пашинина Ю. М., Чаусов Д. Н., Дадиванян А. К. // Вестник МГОУ. 2010. № 3. C. 31.
- 14. Katz L., Levinthal S. // Ann. Rev. of Biophys. and Bioeng. 1972. Vol. 1. P. 465.
- 15. Дадиванян А. К., Грищенко А. Е., Цветков Н. В., Рюмцев Е. И. // Высокомол. соед. Б. 2008. Т. 50. № 10. С. 1870.
- 16. Grachev V. T., Zaitsev B. E., Itskovich E. M. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 65. P. 133.
- 17. Berardi R., Spinozzi F., Zannoni C. // Mol. Cryst. and Lig. Cryst. 1996. Vol. 290. P. 245.
- 18. Picken S. J., van Gunsteren W. F., van Duijnen P. Th., De Jeu W. H. // Liq. Cryst. 1989. Vol. 6. P. 357.
- 19. Cleaver D. J., Callaway M. J., Forester T. et al. // Mol. Phys. 1995. Vol. 86. P. 613.

Поступила в редакцию 27.10.2010 г.