

УДК 547.583.66

Г. Ф. Габдулсадыкова^{1,2}, М. А. Жарова¹, В. В. Соцкий¹, Н. В. Усольцева¹

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ФАЗ БАНАНОПОДОБНОГО МЕЗОГЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОМПЬЮТЕРНЫХ РАСЧЕТОВ

PECULIARITIES OF BANANA-SHAPED MESOGEN PHASE STRUCTURE ACCORDING TO COMPUTER CALCULATIONS

¹Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39

²Ивановская государственная медицинская академия
Минздравсоцразвития России, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 8

С целью определения надмолекулярной организации бананоподобного соединения – бис{3,4,5-три[4-(4'-нонилоксибензоилокси)]бензоиламино}-1,3-фенилена (I) – проведены численные эксперименты методом молекулярной динамики с параметрами молекулярной механики в программе MDsimGrid. Обсуждаются возможные упаковки бананоподобных молекул в разных фазовых состояниях. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования структуры фаз, проведенных с использованием синхротронного излучения.

Ключевые слова: бананоподобные мезогены, структура, синхротронное излучение, молекулярная динамика с параметрами молекулярной механики, программа MDsimGrid.

To determine the supramolecular organization of the banana-shaped compound – bis{3,4,5-tri[4-(4'-nonyloxybenzoyloxy)]benzoylamino}-1,3-phenylene – numerous experiments were carried out by the method of molecular dynamics with molecular mechanics in the MDsimGrid program. The possible packings of the banana-shaped molecules in different phase conditions were discussed. The obtained data were compared to research results of the phase structure using synchrotron radiation method.

Key words: banana-shaped mesogen, structure, synchrotron radiation, molecular dynamics with molecular mechanics, MDsimGrid program.

Жидкие кристаллы как самоорганизующиеся материалы являются сложными объектами для изучения, требующими применения комплексного подхода при исследовании. Несмотря на прогресс экспериментальной техники и возможности детального изучения структуры, получаемых данных не всегда достаточно для понимания специфического упорядочения молекул в объеме и объяснения происходящих явлений. Способом решения этой проблемы является применение математического моделирования, позволяющего получить сведения, необходимые для интерпретации результатов эксперимента [1]. Однако, мезогенные материалы требуют проведения численных экспериментов на системах большого объема, что как правило связано со значительными временными затратами. Для решения этой проблемы нами была создана система молеку-

лярно-динамического моделирования MDsimGrid [2], в которой вопрос быстрогодействия был решен с помощью переноса расчетных задач с центрального процессора на потоковые процессоры видеокарты [3 – 5].

Объект и методы исследования

В качестве метода, позволяющего моделировать системы, состоящие из нескольких тысяч частиц, нами был выбран метод молекулярной механики. Основу метода составляет описание исследуемой системы при помощи потенциалов парного взаимодействия. Полная энергия системы складывается из энергии взаимодействия валентных связей, валентных углов, торсионных углов, несвязанных и электростатических взаимодействий:

$$U_{nom} = \sum_1^N k_r (r - r_0)^2 + k_\alpha (\alpha - \alpha_0)^2 + \frac{V_\phi}{2} (1 + \cos(\phi n - \phi_0)) + \left(\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right) + \frac{q_1 q_2}{\epsilon r}.$$

С учетом выбранной модели применялось силовое поле AMBER [6]. Для получения термодинамических и структурных данных использовался метод молекулярной динамики. В качестве метода поддержания постоянства температуры системы нами был выбран термостат Берендсена [7]. Для ограничения фазового пространства были выбраны периодические граничные условия. Методика использования графических контроллеров для вычислительных устройств приведена в [8].

Объектом исследования был выбран модифицированный бананоподобный мезоген (соединение **I**, рис. 1), синтез и идентификация которого подробно описаны в работе [7]. Известно, что Sm-фазы, формируемые молекулами подобной модели с изогнутым жестким ядром, могут обладать полярностью и хиральностью и отличаются от классических смектиков степенью сложности их самоорганизации [9 – 13].

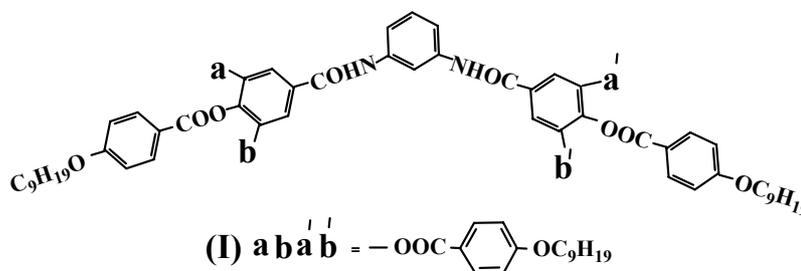


Рис. 1. Графическая формула бис{3,4,5-три[4-(4'-нонилоксибензоилокси)]-бензоиламино}-1,3-фенилена (**I**)

Ранее с использованием синхротронного излучения были проведены структурные исследования фаз данного соединения [14].

Молекулярно-динамический эксперимент проводился по следующей схеме: в расчетную ячейку $88 \times 88 \times 88 \text{ \AA}$ помещали предварительно оптимизированные модели молекул соединения **I**. Расчетный канонический NVT-ансамбль состоял из 200 молекул (57200 атомов) бананоподобного мезогена. Далее проводился «молекулярный отжиг»: моделирование методом молекулярной динамики при температуре 900 К в течение 1000 пс. Данная процедура необходима для того, чтобы расположение молекул в пространстве не было связано с первоначальным построением [15]. Далее проводились расчеты с шагом интегрирования 1 фс и длительностью 1000 пс. В ходе численных экс-

периментов были получены функции радиального распределения атомов (ФРР) или парные корреляционные функции $g(r)$.

Результаты и обсуждение

Ранее было доказано, что соединение **I** энантиотропно проявляет высокотемпературную хиральную мезофазу (SmCP, где P – полярность) с интервалом существования $284 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C} \div 280 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, которая при охлаждении последовательно переходит в кристаллические фазы в следующих температурных интервалах: Cr α ($281,0 \div 176,0 \text{ }^\circ\text{C}$), Cr β ($175,0 \div 72,0 \text{ }^\circ\text{C}$) и Cr γ ($71,0 \div 40,0 \text{ }^\circ\text{C}$). Данные температурные интервалы выби- рались в качестве контрольных для вычислительных экспериментов.

Согласно результатам синхротронных исследований, на дифрактограммах в широкоугловой области (рис. 2, в) наблюдается диффузное гало, и рефлексы Брегга отсутствуют, что подтверждает наличие ЖК-фазы. Межслоевое расстояние в мезофазе, измеренное в малых углах, составило $30,3 \text{ \AA}$ (рис. 2, б). При $281,0 \text{ }^\circ\text{C}$ мезофаза переходит в кристаллическое состояние (Cr α фаза) [14].

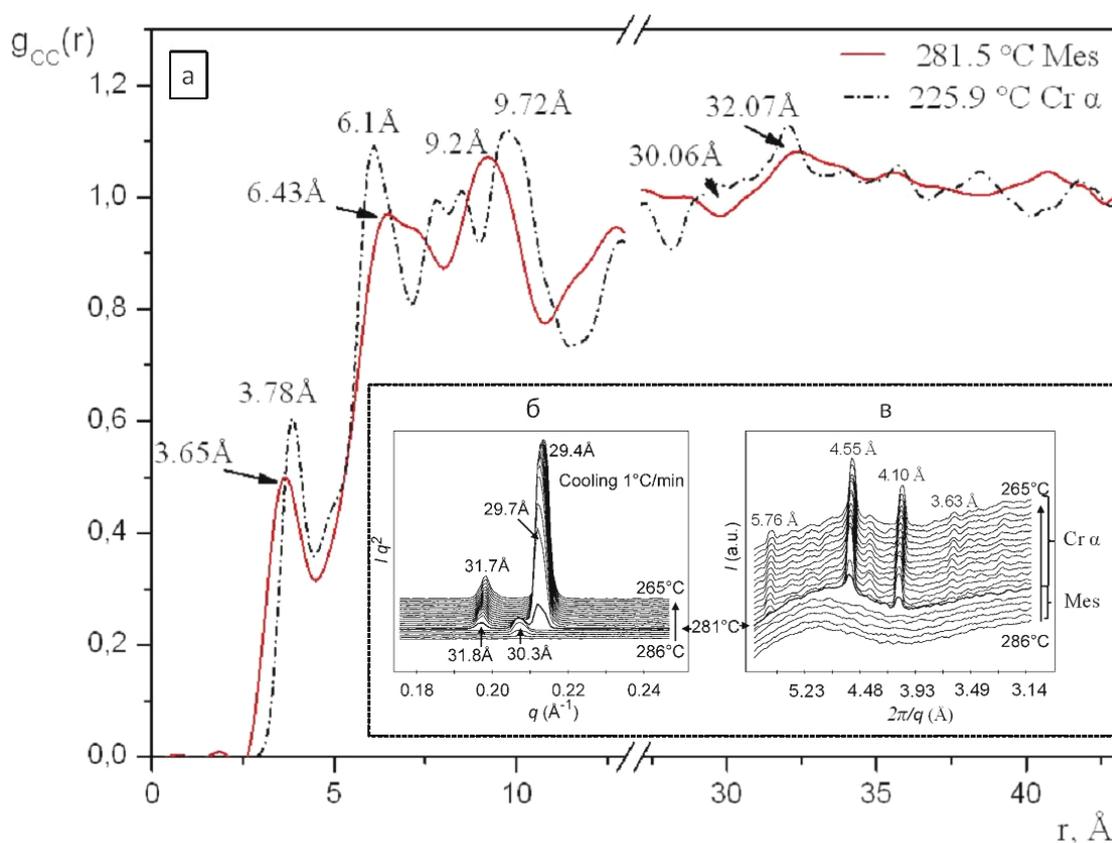


Рис. 2. Парные корреляционные функции для модели соединения **I** (а) и дифрактограммы в области малоуглового (б) и широкоуглового (в) рассеяния для жидкокристаллического (Mes) и кристаллического (Cr α) состояний

Из графиков парных корреляционных функций (рис. 2, а), соответствующих мезоморфному состоянию и Cr α фазе, можно заметить, что ближний порядок, соответствующий расположению молекул в слое, для этих фаз различается. В мезофазе уменьшается вероятность нахождения молекул на расстоянии $3,65 \text{ \AA}$ друг от друга в пределах

одного слоя и более вероятными становится расположение молекул относительно друг друга на расстояниях 6,43 и 9,2 Å. В области дальнего порядка (от 27 до 34 Å), соответствующего межслоевому расстоянию, наблюдается уменьшение ширины слоя при переходе из мезоморфного состояния в кристаллическое. Необходимо отметить высокую сходимость результатов, полученных с использованием синхротронных исследований и расчетов (рис. 2, а и б).

Дополнительные сведения о надмолекулярной организации данного соединения были получены из визуального анализа моделируемых систем. В настоящей работе предложен и реализован новый подход к визуализации многочастичных расчетных моделей бананоподобных соединений. Изгиб жесткого центрального фрагмента, отражающего особенность структуры молекулы соединения **I**, нами был графически аппроксимирован простым геометрическим образом – треугольником (рис. 3).

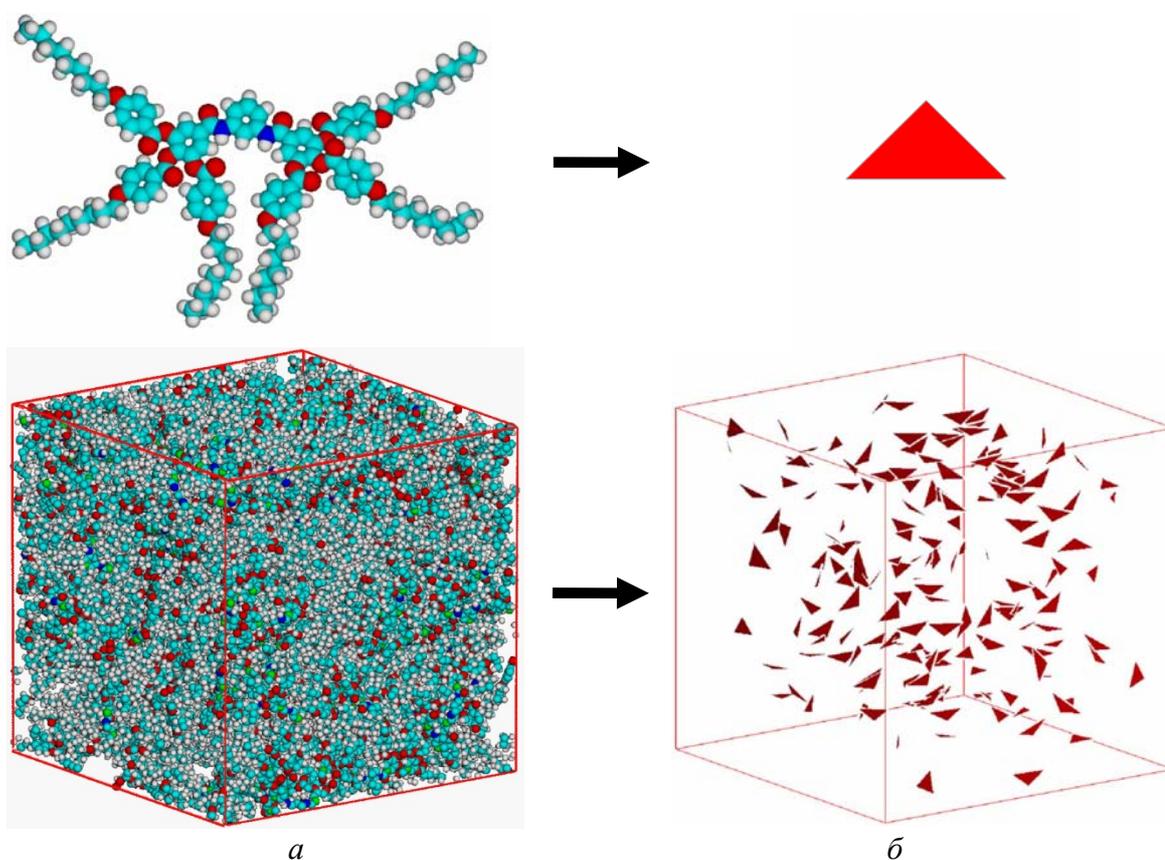


Рис. 3. Схематическое изображение моделируемой системы:
а – атомистическая модель; б – визуализация ориентации молекул бананоподобного мезогена с применением аппроксимирующей геометрической фигуры (для наглядности треугольником обозначена только центральная часть молекулы)

На рис. 4 представлены схематические изображения моделированных систем в мезоморфной (Sm CP) и кристаллической (Cr α) фазах.

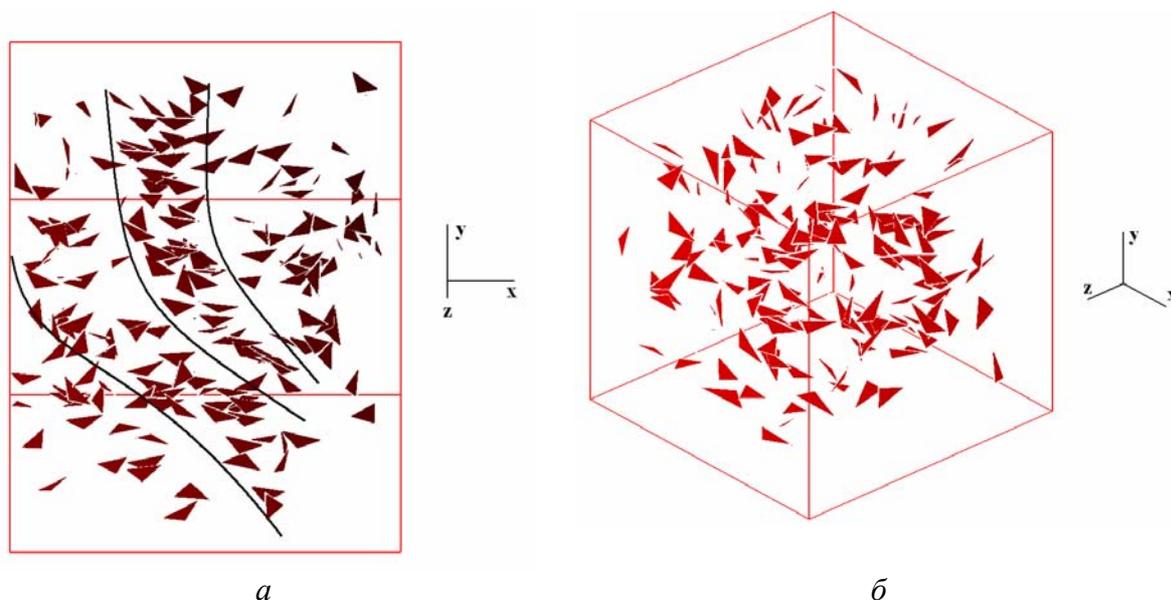


Рис. 4. Схематическое изображение моделируемых систем:
a – Sm CP фаза, *б* – Cr α фаза

В мезоморфном состоянии отчетливо просматривается периодически упорядоченная слоевая структура с элементом закрученности (хиральности) (рис. 4, *a*). Следует особо отметить, что в пределах слоя наблюдаются структурные блоки, в которых молекулы, сохраняя локальное направление оси симметрии, расположены друг относительно друга со смещением под некоторым углом относительно плоскостей центральных фрагментов. Следовательно, структура бананоподобного мезогена в мезофазе не является типичной ламеллярной, характерной для классической смектической фазы, так как в ней наблюдается дополнительная периодичность, обусловленная существованием отдельных структурных блоков. Об этом также свидетельствуют два независимых близко расположенных в широкоугольной области пика на дифрактограмме (рис. 2, *б*).

В кристаллической (Cr α) фазе также наблюдается хиральная надмолекулярная слоевая суперструктура. Однако, по ФРП (рис. 2, *a*) видно, что по сравнению с мезофазой, в Cr α фазе происходит незначительное уменьшение межслоевого расстояния.

При изучении образцов соединения **I** методом оптической термополяризационной микроскопии в момент перехода ЖК-фазы (рис. 5, *a*) в кристаллическое состояние (рис. 5, *б*) наблюдалось изменение ее текстуры, которая приобретала элемент периодической исчерченности, напоминающей текстуру «отпечатков пальцев» [14]. Такая текстура характерна для хиральных соединений с гомеотропным выравниванием слоев, при котором оси вращения образующихся пространственных геликоидных суперструктур перпендикулярны плоскости подложки. Это также является косвенным доказательством полученных при моделировании результатов.

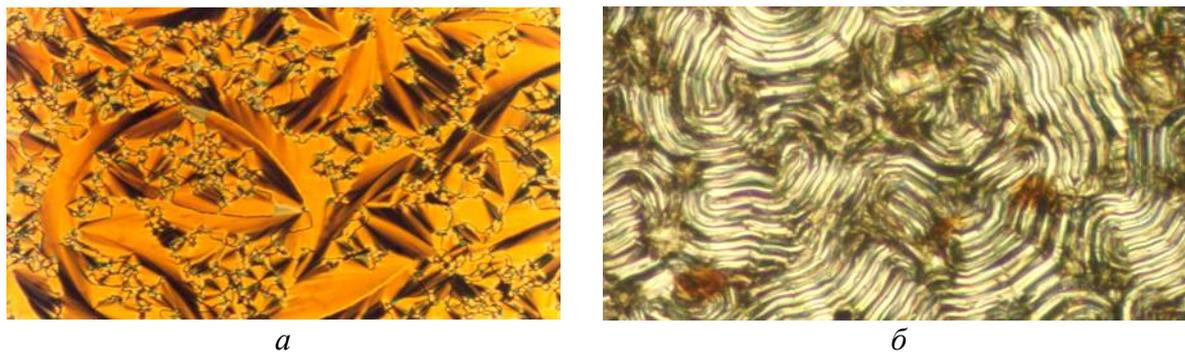


Рис. 5. Микрофотографии текстур соединения I:

a – ломаная веерная текстура Sm CP фазы, наблюдаемая при охлаждении образца из состояния изотропной жидкости, $T = 280,8\text{ }^\circ\text{C}$, поляризаторы скрещены;
б – текстура «отпечатков пальцев» Cr α фазы, дальнейшее охлаждение, $T = 280,4\text{ }^\circ\text{C}$, поляризаторы параллельны

Результаты ранее проведенных синхротронных исследований свидетельствуют о наличии трех полиморфных модификаций кристаллического состояния – Cr α , Cr β и Cr γ (рис. 6). Анализ дифрактограмм показал, что имеет место значительное уменьшение параметров решетки при охлаждении кристаллических фаз. Было выдвинуто предположение о том, что уменьшение межслоевых расстояний при охлаждении может происходить в результате повышения угла наклона алкоксицепей к нормали к плоскости слоя и, по всей видимости, два перехода в кристаллической фазе (Cr $\alpha \rightarrow$ Cr β и Cr $\beta \rightarrow$ Cr γ) связаны непосредственно со ступенчатым увеличением этого угла [14].

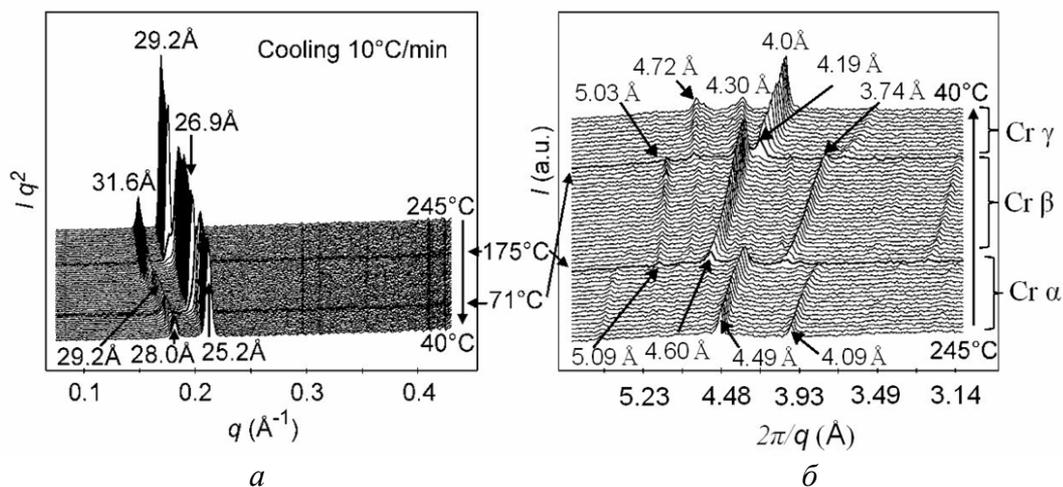


Рис. 6. Дифрактограммы соединения I как функции от температуры, полученные с использованием синхротронного излучения:
a – область малоуглового рассеяния, *б* – область широкоугольного рассеяния.
 Показаны три полиморфные кристаллические модификации [14]

Результаты компьютерного моделирования, в частности пространственное расположение молекул в трех кристаллических фазах соединения I, согласуются с результатами синхротронных исследований. На ФРП в диапазоне от 3 до 12 Å также наблюдаются различия, соответствующие трем кристаллическим полиморфным модификациям (рис. 7).

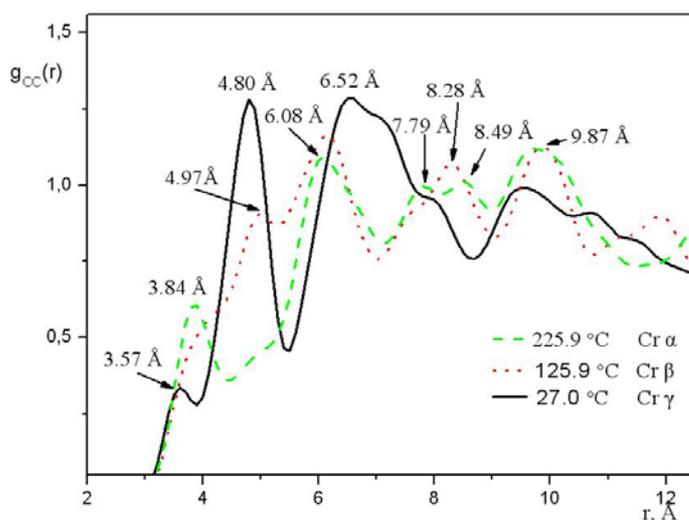


Рис. 7. Парные корреляционные функции для модели соединения I, соответствующие трем кристаллическим модификациям

Изменение положения пиков и их интенсивностей в ближней области свидетельствует об уменьшении размеров слоя в режиме охлаждения при переходе из одного кристаллического состояния в другое, что обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием (рис. 7). Для выявления влияния угла наклона алкокси-цепей к нормали к плоскости слоя на его параметры проводился следующий эксперимент: выполнено молекулярное моделирование, при котором размеры расчетной области не изменяются для различных полиморфных состояний, что соответствует ступенчатому уменьшению давления в системе. При этом функции в области, соответствующей параметрам слоя, не претерпели изменений, а в области дальнего порядка (27 – 35 Å) наблюдалось увеличение межслоевого расстояния при понижении температуры (рис. 8).

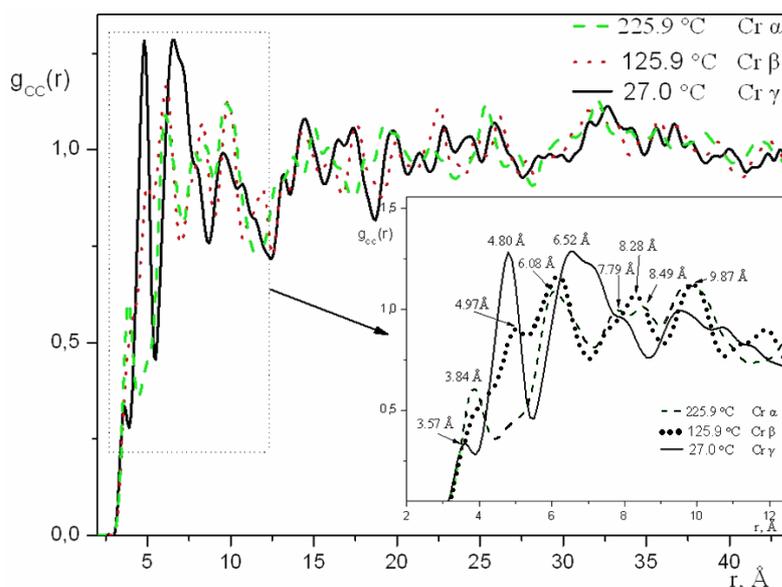


Рис. 8. Парные корреляционные функции для модели соединения I, соответствующие трем кристаллическим модификациям (при постоянном объеме)

Таким образом, исходя из анализа результатов проведенного нами дополнительно вычислительного эксперимента, можно сделать вывод о том, что при изменении параметров слоя доминирующим фактором является сильное межмолекулярное взаимодействие внутри слоя, а изменение угла наклона алкокси-фрагментов является следствием уменьшения параметров слоя при понижении температуры.

В объемных моделях трех кристаллических модификаций визуально значительных отличий в структуре не наблюдается. Однако в $Sr \gamma$, $Sr \beta$ и $Sr \alpha$ фазах (рис. 9) отчетливо просматривается закрученность слоев, молекулы в которых расположены друг относительно друга со смещением под некоторым углом.

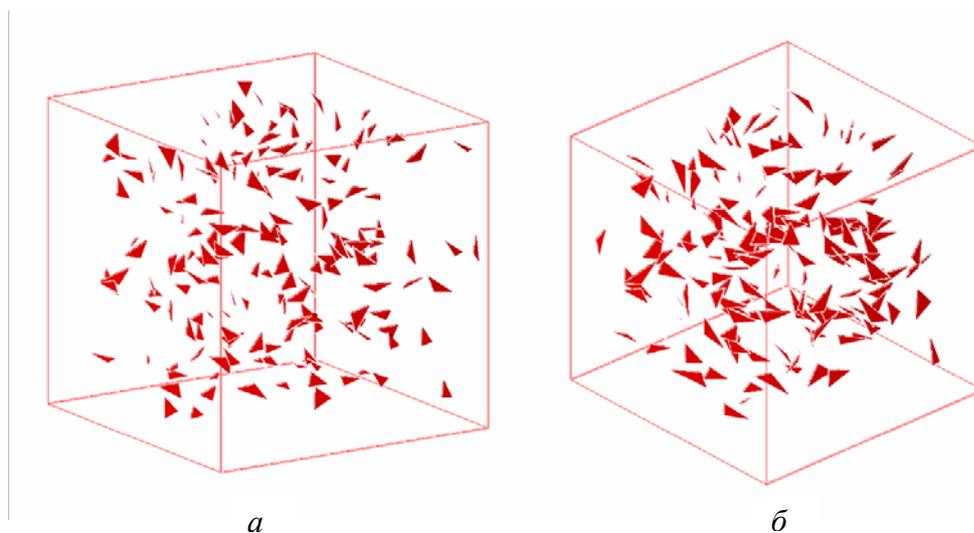


Рис. 9. Модели надмолекулярной организации молекул бананоподобного мезогена в $Sr \beta$ (а) и $Sr \gamma$ (б) фазах

Выводы

1. Проведен молекулярно-динамический эксперимент с использованием метода молекулярной динамики с параметрами молекулярной механики в программе MDsim-Grid, позволившей провести расчеты на системах большого объема. Для соединения **I** получены парные корреляционные функции, соответствующие мезоморфному состоянию ($SmCP$ фазе) и трем кристаллическим полиморфным модификациям ($Sr \gamma$, $Sr \beta$ и $Sr \alpha$ фазам), установленным ранее с использованием синхротронного излучения.
2. Анализ графиков парных корреляционных функций показал следующее:
 - в режиме охлаждения из изотропного состояния образца исследованного бананоподобного соединения **I** происходит незначительное уменьшение ширины слоя при переходе из мезофазы в кристаллическую ($Sr \alpha$) фазу;
 - наблюдаемое для двух фазовых переходов $Sr \alpha \rightarrow Sr \beta$ и $Sr \beta \rightarrow Sr \gamma$ ступенчатое уменьшение параметров решетки (межслоевых расстояний), связано с усилением межмолекулярных взаимодействий при охлаждении;
 - расчетные данные по надмолекулярной организации в мезофазе и в трех полиморфных модификациях кристаллического состояния хорошо согласуются с результатами структурных исследований образцов бананоподобного соединения **I**, полученными ранее с использованием синхротронного излучения.

3. Визуальный анализ расчетных моделей фаз показал, что:
- бананоподобное соединение обладает периодически упорядоченной хиральной слоевой структурой не только в ЖК-фазе, но и в трех полиморфных кристаллических фазах;
 - в пределах слоя отчетливо просматриваются периодически повторяющиеся блоки, в которых ахиральные молекулы, располагаясь со смещением под некоторым углом друг относительно друга, формируют супрамолекулярные хиральные агрегаты, которые, в свою очередь, самоорганизуются в макроскопические хиральные объекты; эта дополнительная периодичность в слоях, наблюдаемая в расчетных моделях, отчетливо проявляется на дифрактограммах синхротронных исследований.
4. Предложенный расчетный метод и проведенное компьютерное моделирование позволило на молекулярном уровне интерпретировать результаты синхротронных исследований.

Список использованной литературы

1. *Zannoni C.* // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 2637 – 2646.
2. *Соцкий В. В.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011613855 «Система молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 18 мая 2011 г.
3. *Соцкий В. В.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011613854 «Программный модуль молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid – GPU». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 18 мая 2011 г.
4. *Соцкий В. В., Габдулсадыкова Г. Ф.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011615296 «Программный модуль молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid – CPU». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 7 июля 2011 г.
5. *Соцкий В. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2011. Вып. 3. С. 77 – 84.
6. *Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 5179 – 5197.
7. *Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. P. 3684 – 3690.
8. *Жарова М. А., Быкова В. В., Усольцева Н. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4 (22). С. 75 – 83.
9. *Amarabatha Reddy R., Tschierske C.* // *Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 907 – 961.
10. *Blanca Ros M., Serrano J. L., Rosario de la Fuente M., Folcia C. L.* // *Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 5093 – 5098.
11. *Link D. R., Natale G., Shao R. et al.* // *Science.* 1997. Vol. 278. P. 1924 – 1927.
12. *Pelzl G., Diele S., Jákli A. et al.* // *Liq. Cryst.* 1999. Vol. 26. P. 135 – 139.
13. *Weissflog W., Shreenivasa Murthy H. N., Diele S., Pelzl G.* // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2006. Vol. 364. P. 2657 – 2679.
14. *Zharova M. A., Usol'tseva N. V., Ungar G. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 525. 2010. P. 232 – 238.
15. *Балабанян А. Г., Мазо М. А., Ронова И. А.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. № 8. С. 1 – 12.

Поступила в редакцию 23.11.2011 г.