

УДК 541.64:539.2:536.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКАНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Д.Н. Чаусов, М.В. Светлов, В.В. Беляев, А.К. Дадиванян

Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д.10а

Аннотация: В работе методом атом-атом потенциалов проведено моделирование ориентации молекул углеводородов – гептана (C_7H_{16}), декана ($C_{10}H_{22}$), додекана ($C_{12}H_{26}$) относительно поверхности олигодиметилсилоксана. Получена зависимость энергии взаимодействия молекул алканов от углов, характеризующих их ориентацию относительно поверхности кристалла олигодиметилсилоксана. Определены наиболее вероятные ориентационные состояния алканов на кристалле олигодиметилсилоксана. Построена зависимость энергии взаимодействия от числа атомов в цепи.

Ключевые слова. углеводороды, моделирование ориентации, поверхность кристалла, олигодиметилсилоксан.

Ориентация абсорбированных на поверхности кристаллов ароматических соединений хорошо изучена [1–6]. В то же время имеется мало работ, посвященных ориентации алифатических углеводородов на кристаллической поверхности.

Настоящая работа посвящена – исследованию межмолекулярных взаимодействий углеводородов с поверхностью олигодиметилсилоксана. Многие производные олигодиметилсилоксанов или кремнийорганические соединения известны как вещества, ориентирующие жидкие кристаллы [7–13].

Вычисления проводили методом атом-атом потенциалов [14–17]. Модели молекул были построены по координатам их атомов, считая молекулы алканов *транс*-цепями. Группы $\equiv CH$, $=CH_2$ и $-CH_3$ были заменены модельными атомами C', энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [18–19]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование.

Энергия взаимодействия E представляется в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами молекулы и атомами поверхности кристалла, которая определяется соотношением (потенциал Леннард–Джонса) [17]:

$$E = \sum_{ij} E_{ij} ,$$
$$E_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] , \quad (1)$$

где $\varepsilon > 0$ – глубина ямы, σ – расстояние между отдельными атомами, при котором $E_{ij}=0$; r_{ij} – расстояние между атомом поверхности i и атомом молекулы j .

В структуре олигодиметилсилоксана атомы кремния и кислорода образуют зигзагообразную цепь. Расстояние между атомами Si–O в цепи равно 1.63Å , расстояние Si–C – 1.88Å . Величина валентного угла Si–O–Si составляет 168° , угла O–Si–O – 109.5° рис.1.

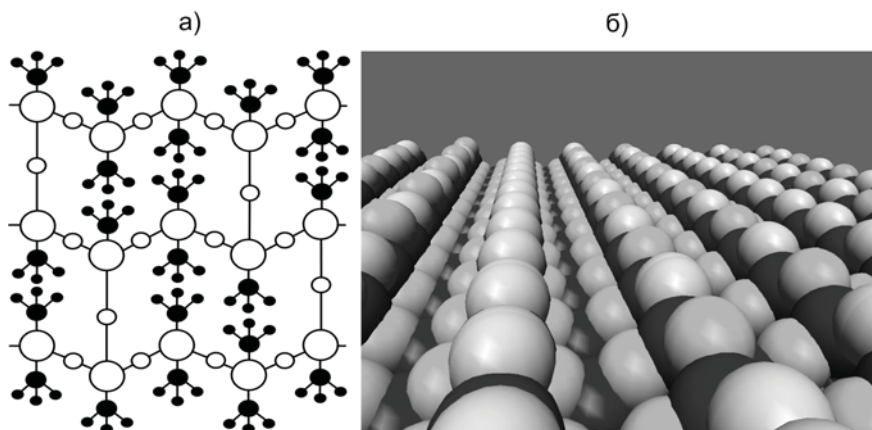


Рис.1. Структура пространственных молекул : \bigcirc – (Si) кремний, \circ – (O) кислород, \bullet – (C) углерод (а); 3D модель поверхности олигодиметилсилоксана (б)

Энергия взаимодействия определяется соотношением (1), где значения параметров взаимодействия для групп C'...C', Si...Si, O...O были взяты из работ [24–26]. Потенциалы взаимодействия, C'...O, и C'...Si рассчитывались нами из хорошо зарекомендовавшего себя принципа аддитивности ван-дер-ваальсовых радиусов и правило среднего геометрического и приведены на рис. 2.

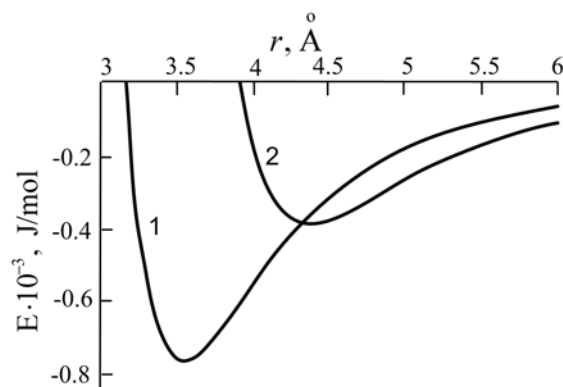


Рис.2. Энергия взаимодействия между атомами: кривая 1 - C'...O, кривая 2 - C'...Si

Из рисунка 2 видно, что для групп C'...O $\varepsilon = 0.76$ кДж/моль, $\sigma = 3.15$ Å, а для группы C'...Si $\varepsilon = 0.385$ кДж/моль, $\sigma = 3.89$ Å.

Можно отметить, что с этими значениями атом-атом потенциалов были получены значения ориентации молекул жидкокристаллического октилцианбифенила на поверхности кристаллов графита и полиэтилена [20–21] которые имеют хорошее согласие с экспериментальными данными [22–23].

Ориентация молекулы относительно поверхности кристалла определяется углами θ , φ , ψ (рис. 3), которые изменялись от 0° до 180° с шагом 10° . Здесь X,Y,Z – система координат, связанная с поверхностью кристалла; 1,2,3 – система координат, связанная с

макромолекулой; θ – полярный угол оси 1 в неподвижной системе координат; φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями XZ и 1Z); ψ – азимут подвижной системы (угол между плоскостями 1Z и 12).

Начальное значение расстояния a от центра инерции молекулы до плоскости, проходящей через центры инерции атомов олигодиметилсилоксана, составляющих поверхность, брали равным 3 Å и проводили минимизацию энергии по высоте a .

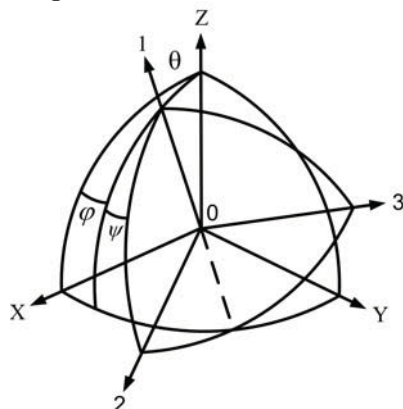


Рис.3. Взаимное расположение систем координат, связанных с молекулой (1, 2, 3) и поверхностью (x, y, z).
 θ – полярный угол оси 1 в системе x, y, z,
 φ – азимут оси 1 (угол между плоскостями xz и 1z)

В результате нами были получены зависимости энергии взаимодействия кристалла олигодиметилсилоксана с молекулами алканов – гептана (C_7H_{16}), декана ($C_{10}H_{22}$), додекана ($C_{12}H_{26}$), от углов ориентации θ , φ , ψ .

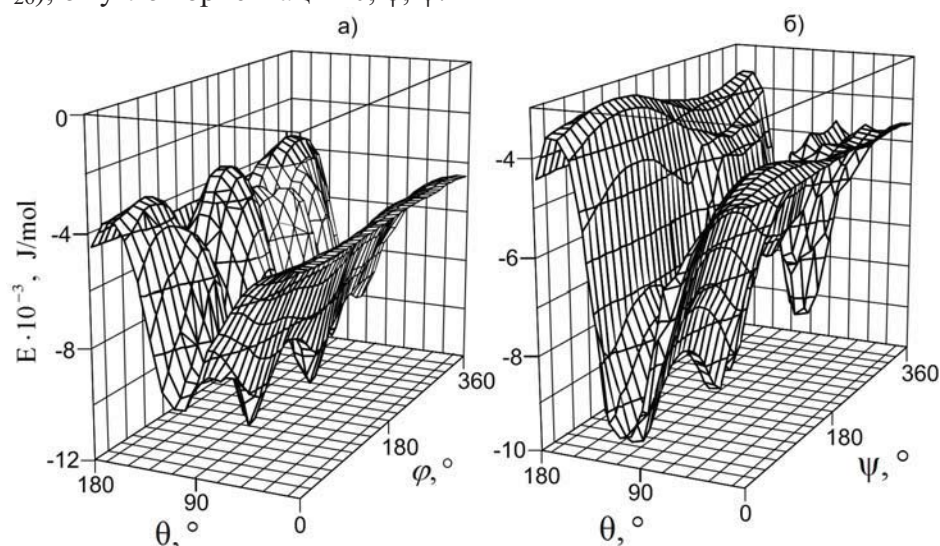


Рис.4. Зависимость энергии взаимодействия системы олигодиметилсилоксан – гептан (C_7H_{16}) от углов ориентации θ , φ , при $\psi=0^\circ$ (а) и от углов ориентации θ , ψ , при $\varphi=0^\circ$ (б)

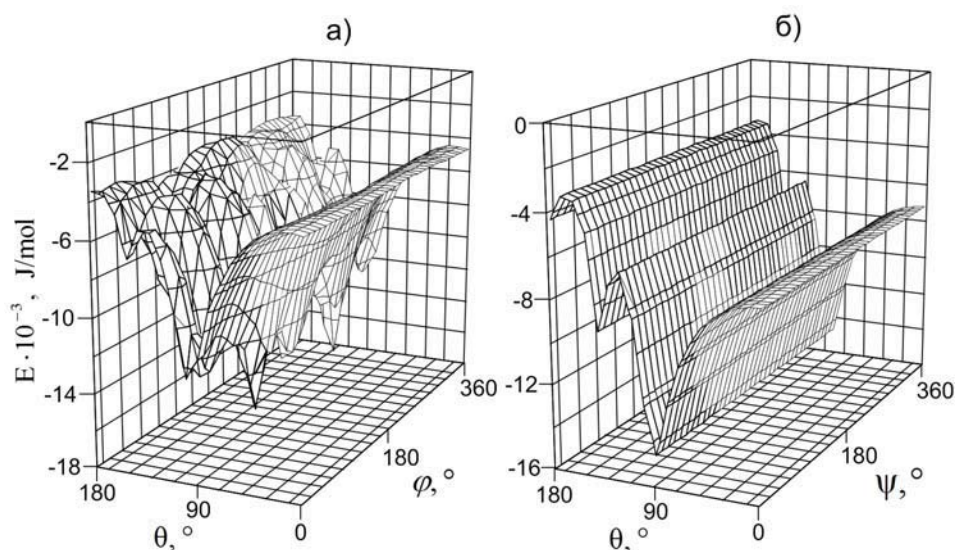


Рис.5. Зависимость энергии взаимодействия системы олигодиметилсилоксан – декан ($C_{10}H_{22}$) от углов ориентации θ , φ , при $\psi=30^\circ$ (а) и от углов ориентации θ , ψ , при $\varphi=30^\circ$ (б)

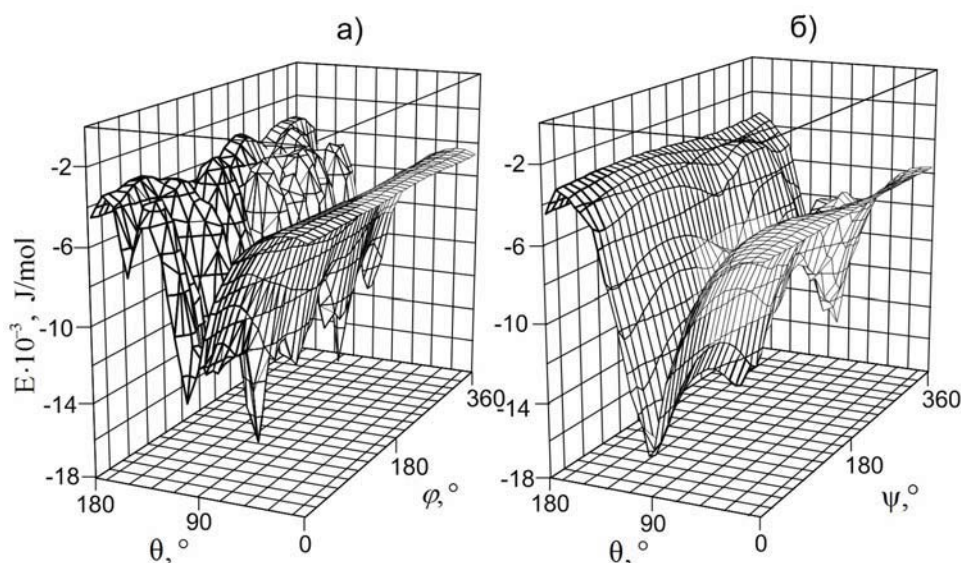


Рис.6. Зависимость энергии взаимодействия системы олигодиметилсилоксан – додекана ($C_{12}H_{26}$) от углов ориентации θ , φ , при $\psi=50^\circ$ (а) и от углов ориентации θ , ψ , при $\varphi=50^\circ$ (б)

Из рисунков 4 – 6 видно, что энергия межмолекулярного взаимодействия алканов на поверхности кристалла олигодиметилсилоксана существенно зависит от трех углов ориентации θ , φ , ψ , при этом отметим, что с увеличением числа атомов углерода в молекулярной цепи энергия взаимодействия увеличивается по абсолютной величине.

Зависимость минимума энергии взаимодействия между молекулами алканов и поверхностью олигодиметилсилоксана от длины цепи представлена на рисунке 7.

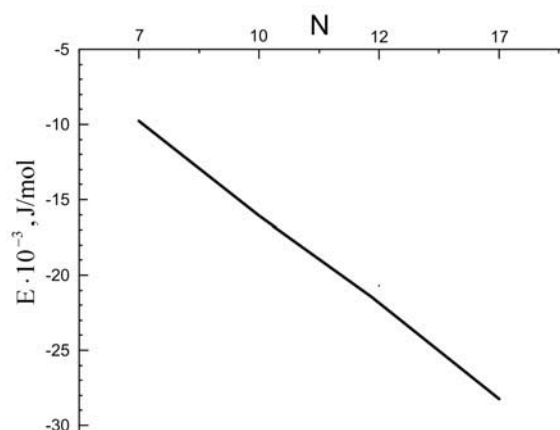


Рис. 7. Зависимость минимума энергии взаимодействия между молекулами алканов и поверхностью олигодиметилсилоксана от длины цепи (N – число модельных атомов углерода C' в молекуле)

Пользуясь функцией распределения Больцмана, и зная величину энергии взаимодействия E , были определены вероятности ориентаций при различных значениях углов θ , φ , ψ .

$$W_{nm} = \frac{\sum_l e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta \theta_n \cdot \Delta \varphi_m \cdot \Delta \psi_l}{\sum_{n,m,l} e^{-\frac{E_{nml}}{kT}} \cdot \sin \theta_n \cdot \Delta \theta_n \cdot \Delta \varphi_m \cdot \Delta \psi_l}, \quad (2)$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К – постоянная Больцмана.

На рис.8 – 10 приведены зависимости вероятности ориентации гептан (C_7H_{16}), декан ($C_{10}H_{22}$), додекан ($C_{12}H_{26}$) на поверхности кристалла олигодиметилсилоксана от углов θ , φ , ψ при $T=293$ К

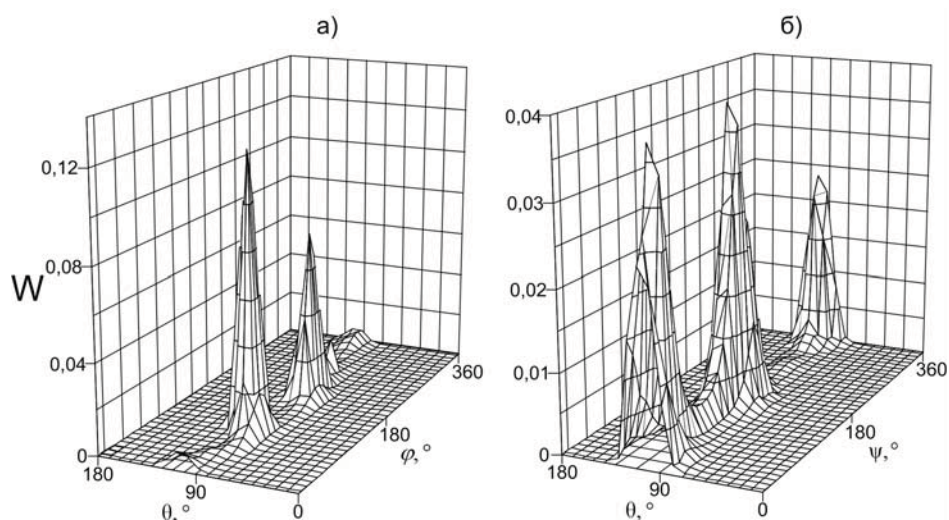


Рис.8. Вероятность ориентации молекулы гептан на поверхности олигодиметилсилоксана (а) зависимость от θ , φ , при $\psi=0^\circ$ (б) зависимость от θ , ψ , при $\varphi=0^\circ$

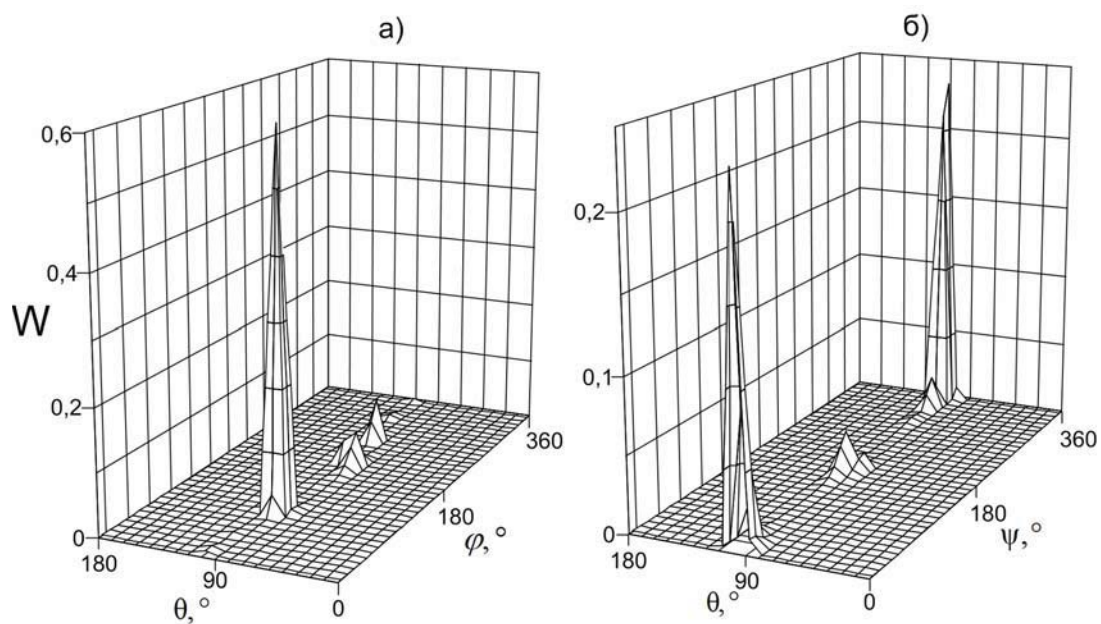


Рис.9. Вероятность ориентации молекулы декана на поверхности олигодиметилсилоксана (а), зависимость от θ , φ , при $\psi=0^\circ$ (б), зависимость от θ , ψ , при $\varphi=0^\circ$

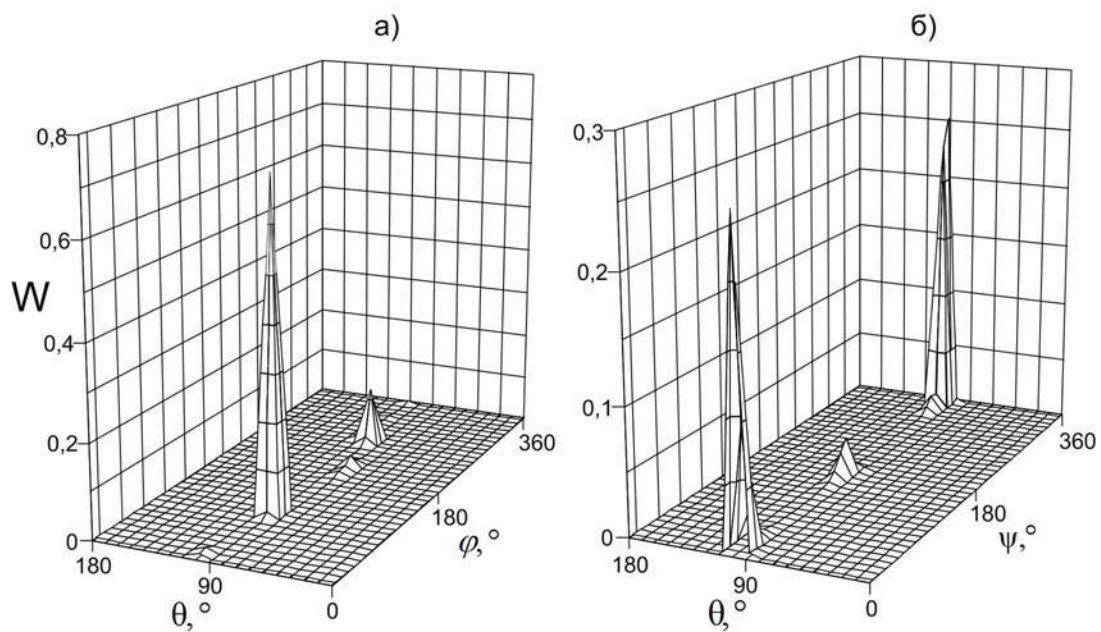


Рис.10. Вероятность ориентации молекулы додекана на поверхности олигодиметилсилоксана (а), зависимость от θ , φ , при $\psi=30^\circ$ (б), зависимость от θ , ψ , при $\varphi=30^\circ$

Как видно из рисунков 8 – 10, величина вероятности W реализации ~5% ориентационных состояний молекул алканов относительно поверхности олигодиметилсилоксана, на порядок больше вероятности реализации остальных состояний.

Получены зависимости энергии взаимодействия молекул углеводородов с поверхностью олигодиметилсилоксана от углов, характеризующих их ориентацию. Найдены вероятности ориентационных состояний. Получена зависимость энергии взаимодействия углеводородов с поверхностью олигодиметилсилоксана от числа атомов в молекуле.

Работа выполнена по грантам РФФИ №10-07-00385-а, 12-07-90007-Бел_а и грантам Президента Российской Федерации НШ-1495.2012.8 и МК-1969.2012.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hentschke, R., Schurmann, B.L.* // Surf. Sci. 1992. V.262. P.180.
2. *Israelachvili, J.N.* // Intermolecular and Surface Forces (Academic, London, 1992).
3. *Foster, J.S., Frommer, J.E.* // Nature (London), 1988. V.333. P.542.
4. *Hara, M. et al.* // Nature (London), 1990. V.344, P.228.
5. *Poulin, J.-C., Kagan, H.B.* // Acad. Sci., Ser.II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers, 1991. V.313. P.1533.
6. *Дадиванян, А.К., Киракосян, Л.Х., Игнатов, Ю.А.* // Вестник МГОУ, 2005. №1. С.59.
7. *Cognard, J.* Alignment of Nematic Liquid Crystals and Their Mixtures, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Suppl. 1 (Gordon and Breach, London, 1982).
8. *Negoro, M., Kawata, K.*: “Process for vertical alignment of rod-like liquid crystal molecules”, US Patent 6,726,966, Publication Date: April 27, 2004.
9. *Беляев, В.В., Мазаева, В.Г., Минько, А.А., Тимофеев, С.Н.* // Вестник МГОУ, 2010. №1. С.52
10. *Sobolevsky, M.V., Mazaeva, V.G., Kovalenko, V.I., Belyaev, V.V., Kalashnikov, A.Y.* // Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 1999. V.329. P.293.
11. *Mazaeva, V.G., Belyaev, V.V., Sobolevsky, M.V.* // J. SID. 2005. V.13. P.373
12. *Muravsky A.A., Murausky A.A., Mazaeva V.G., Belyaev V.V.* // J. SID, 2005. V.13. P.349.
13. *Стороженко, П.А., Мазаева, В.Г., Лотарев, М.Б., Назарова, Д.В., Поливанов, А.Н., Беляев, В.В.* // Патент РФ №2283338. Бюлл. изобретений РФ №25, 10.09.2006, приор. 07.07.2005
14. *Пашина, Ю.М., Чаусов, Д.Н., Дадиванян, А.К.* // Вестник МГОУ, Физика, 2010. № 3. С.48.
15. *Дадиванян, А.К., Ноа, О.В., Чаусов, Д.Н.* // Вестник МГОУ, 2007. №1, С.96.
16. *Дадиванян, А.К., Чаусов, Д.Н.* // Вестник МГОУ, Физика, 2007. №2, С.47.
17. *Jones, J. E.* // Proc. R. Soc. Lond. 1924. V. 106. P.463; Lennard-Jones, J. // Physica IY. 1937. №10. P.941
18. *Глушко, Н.К., Губина, Л.Н., Дубровицкий, В.И., Смехов, Ф.М., Кабанов, Н.М., Дадиванян, А.К.* // Высокомолек. соед. А, 1989. Т. 31, С.2224.

19. Katz, L., Levinthal, S. // Ann.Rev. of Biophys and Bioeng. 1972. V.1. P.465.
20. Дадиванян, А.К., Чаусов, Д.Н., Пашина, Ю.М., Беляев, В.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4(34). С.61.
21. Dadivanyan, A.K., Pashinina, Y.M., Chausov, D.N., Belyaev, V.V., and Solomatin, A.S. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 2011. V.545. P.159/[1383].
22. Poulin, J.-C., Kagan, H.B., Acad, C.R., // Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers. 1991. V. 313, P. 1533.
23. Walba, D.M., Stevens, F., Parks, D.C., Clark, N.A., Wand, M.D. // Science. 1995. V.267. P.1144.
24. Дашевский, В.Г., Стручков, Ю.Т., Аюбян, З.А. // Жур. структ. хим., 1966. Т.7. с.408.
25. Ahmed, N.A., Kitaigorodsky, A.I. and Mirskaya, K.V. // Acta Cryst. 1971. B.27. P.867.
26. Levitt, M. // J. Mol. Biol. 1974. V.82. P.393.

ALKANES INTERACTION WITH OLYGODIMETHYLSILOXANE SURFACE

D. Chausov, M. Svetlov, V. Belyaev, A. Dadivanyan

*Moscow Region State University,
10a, Radio str., Moscow, 105005, Russia*

Abstract. Orientation of hydrocarbon molecules – heptane (C_7H_{16}), decane ($C_{10}H_{22}$), dodecane ($C_{12}H_{26}$) towards the surface of olygodimethylsiloxane crystals has been simulated. The dependence of the interaction energy of alkane molecules with the surface on angles characterizing their orientation relatively to the olygodimethylsiloxane crystal surface is calculated. The dependences of the probability of various orientational states on the orientation angles are found. The dependence of the minimal value of the hydrocarbons interaction energy of with the surface on the number of atoms in the molecule is found.

Key words: hydrocarbons, orientation simulation, crystal surface, olygodimethylsiloxane.