

## Исследование геликоидальной структуры смектика $C^*$ методом молекулярной динамики

© М.А. Коршунов, А.В. Шабанов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

E-mail: kors@iph.krasn.ru, alexch\_syb@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 ноября 2011 г.  
В окончательной редакции 11 января 2012 г.)

Численное моделирование поведения молекул жидкого кристалла DOBAMBC методом молекулярной динамики позволило найти изменение конформации молекул в зависимости от температуры, а в смектической фазе  $C^*$  обнаружить геликоидальные структуры с различным шагом. Эти результаты объяснили на молекулярном уровне аномальные температурные зависимости параметра порядка, а также возникновение второй оптической гармоники в области смектика А.

### 1. Введение

Время реакции смектических жидких кристаллов при изменении внешнего поля меньше, чем в случае в нематических жидких кристаллов, поэтому они применяются в быстродействующих модуляторах света, управляемых фазовых пластинках, преобразователях в высшие гармоники и т.д. [1–4]. Смектики обладают уникальными кристаллоструктурными свойствами. В отличие от нематических жидких кристаллов они обладают слоистой структурой с пространственной периодичностью, что находит отражение в геликоидальной структуре смектика  $C^*$ , период которой зависит от структуры молекул и их наклона в слоях. В плоскости слоя трансляционный порядок отсутствует, аналогично, как и в нематиках, имеется ориентационная упорядоченность [5].

При изменении внешних параметров, в частности температуры, структура смектиков может измениться, как за счет изменения конфигурации молекул, так и за счет ориентационного параметра порядка, угла наклона молекул в слое и трансляционного периода. По этим причинам они обладают большим количеством структурных переходов [1–5].

Различные подходы позволяют объяснить поведение смектиков при определенных температурных изменениях [1–15]. Описать изменение свойств на молекулярном уровне в широком температурном интервале позволяет метод молекулярной динамики [16].

Среди сегнетоэлектрических жидких кристаллов наиболее изученным различными методами является *p'*-decyloxybenzylidene *p'*-amino 2-methylbutylcinnamate (DOBAMBC) [17]. В связи с этим целесообразно провести расчет основных характеристик данного кристалла на молекулярном уровне.

### 2. Расчет

Метод молекулярной динамики позволяет изучить структуру жидкого кристалла на уровне движения от-

дельных молекул. Он подробно описан в ряде работ [16,18–21]. Основной задачей при этом методе является расчет сил, которые находятся из потенциала. Выбор его является определяющим для конечного результата.

Молекулы жидкого кристалла протяженные и могут искажаться, что необходимо учитывать при расчетах. Эти искажения хорошо учитываются с помощью метода молекулярной механики [22]. Потенциал взаимодействия представляется в виде

$$U = U_s + U_b + U_t + U_{vdw} + U_e,$$

где  $U_s$  — потенциальная энергия валентных связей,  $U_b$  — валентных углов,  $U_t$  — торсионных углов,  $U_{vdw}$  — взаимодействий Ван-дер-Ваальса,  $U_e$  — кулоновских сил.

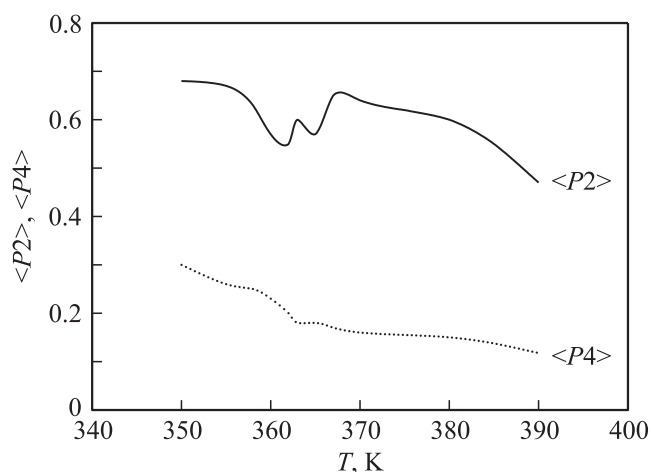
Коэффициенты в потенциалах  $U_s$ ,  $U_b$ ,  $U_t$  и  $U_e$  взяты из работ [16,23,24]. Для описания межмолекулярного взаимодействия использовался метод атом-атомных потенциалов [25]. Потенциал взаимодействия  $U_{vdw}$  был использован в форме

$$U_{vdw} = \sum_{i,j} \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} - B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij}) \right),$$

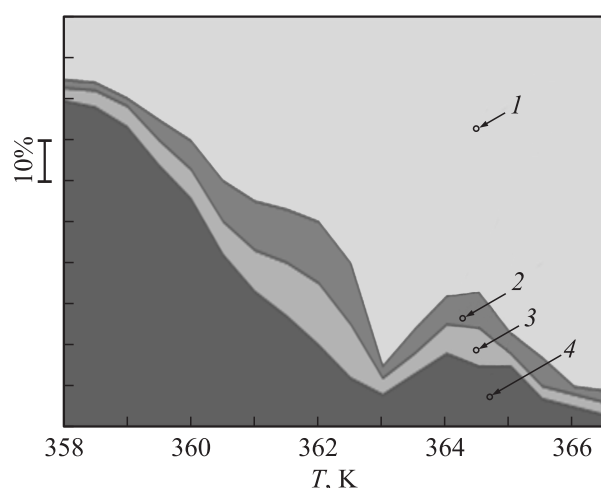
где  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  и  $C_{ij}$  — коэффициенты взаимодействия, полученные нами ранее [26–28],  $r_{ij}$  — расстояние между атомами.

Определив взаимодействие между атомами, можно найти силы, которые вычисляются как производные потенциальной энергии. Зная силы и задавая первоначальное распределение молекул и скорости атомов в них, можно с помощью алгоритма Верле в скоростной форме [29] найти изменение скоростей и координат атомов со временем. Шаг по времени равнялся 2 fs. Количество молекул составляло не более 2000.

Первоначальные значения скоростей задавались по распределению Максвелла. Температура системы поддерживалась путем коррекции скорости частиц. При этом использовался термостат Берендсена [30]. Расчеты проводились по программе, написанной на языке



**Рис. 1.** Параметр порядка  $\langle P2 \rangle$  и  $\langle P4 \rangle$  в зависимости от температуры для DOBAMBC.



**Рис. 2.** Относительное число молекул единичного объема жидкого кристалла смектической  $C^*$ -фазы DOBAMBC в зависимости от температуры конформации (области 1, 2 содержат неискаженные молекулы, 3, 4 — искаженные молекулы) и взаимной ориентации (области 1, 4 содержат молекулы, угол отклонения длинных осей которых от директора составляет менее  $30^\circ$ , 2, 3 — более  $30^\circ$ ).

FORTRAN, с применением технологии CUDA [31,32], позволяющей использовать при решении задач графические процессоры и проводить параллельные вычисления, что значительно повысило скорость расчетов.

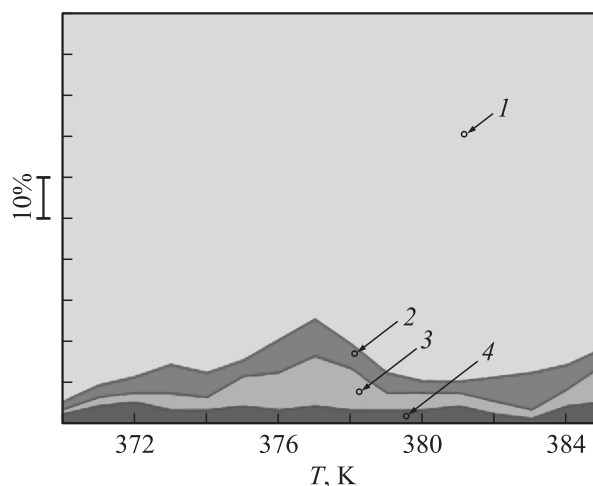
В результате расчетов были найдены распределение молекул DOBAMBC по ориентации их длинных осей (оси, проходящие вдоль молекулы через бензольные кольца) и их конформация в объеме изучаемого жидкого кристалла для ряда температур. Это позволило рассчитать параметры порядка  $\langle P2 \rangle$  и  $\langle P4 \rangle$  в зависимости от изменения температуры (рис. 1).

Как видно из рис. 1, в области фазового перехода из смектика  $C^*$  в смектик A при температуре около 363 K наблюдается аномальное поведение параметра порядка.

На основе расчетов получено расположение молекул в области существования фазы смектика  $C^*$ , при этом в структуре отмечается сосуществование ряда геликоидальных мод с разным периодом. Моды с коротким периодом в основном образованы искаженными молекулами. Поэтому можно построить зависимость числа молекул определенной конформации от температуры, которая, по-видимому, будет отражать соотношение геликоидальных мод с определенными шагами при данной температуре (рис. 2). На рис. 2 область 1 занимают молекулы с не искаженной конформацией. Искаженные молекулы располагаются в области 4. В структуре при одной и той же температуре отмечаются области ориентационно-разупорядоченных молекул, угол отклонения длинных осей которых от директора составляет более  $30^\circ$ . Эти области образованы как неискаженными (область 2 на рис. 2), так и искаженными молекулами (область 3 на рис. 2).

Расчеты показали, что в области от 358 до  $\sim 362.5$  K происходит увеличение числа неупорядоченных молекул, расстояние между слоями возрастает. При дальнейшем увеличении температуры в области 363 K большая часть молекул внутри слоев становится неискаженной, тем самым уменьшая расстояние между центрами тяжести. С увеличением температуры в области  $\sim 364$  K внутри слоев возникают флуктуации, не приводящие к разрушению глобальной структуры. При дальнейшем увеличении температуры расстояние между слоями увеличивается, при этом растет упорядоченность молекул внутри слоя. На рис. 2 отражено изменение структуры жидкого кристалла, которое согласуется с поведением параметра порядка на рис. 1.

Аналогичный график соотношения молекул разной конфигурации был построен и для области существования фазы смектика A (рис. 3). При этом в смектике A геликоидальных мод не наблюдается, но отмечается



**Рис. 3.** Относительное число молекул единичного объема жидкого кристалла смектической A-фазы DOBAMBC в зависимости от температуры конформации и взаимной ориентации. Обозначение областей то же, что на рис. 2.

увеличение флуктуации ориентации молекул в области 377 К.

### 3. Обсуждение

В DOBAMBC [17] экспериментально наблюдаются следующие переходы: при 349 К из кристаллического состояния в смектическое  $C^*$ , при 367 К из смектического  $C^*$  в смектическое  $A$  и при 388 К из смектика  $A$  в изотропное состояние.

Смектическая  $C^*$ -фаза имеет слоистую структуру, при этом преимущественное направление длинных осей молекул составляет угол  $\theta$  с нормалью к смектическим слоям. В каждом слое фазы  $C^*$  имеется единственный элемент симметрии — ось второго порядка.

Из-за хиральных свойств молекул происходит их поворот от слоя к слою в пространстве относительно оси, перпендикулярной смектическим слоям, при этом образуется спиральная структура (геликоид) с определенным шагом. В слоях смектической фазы  $A$  молекулы более подвижны, чем в слоях фазы  $C^*$ . В фазе  $A$  (угол  $\theta = 0$ ) также происходит скольжение слоев относительно друг друга.

Интересная особенность в поведении параметра порядка наблюдается в области перехода смектик  $C^*$ -смектик  $A$ . При экспериментальном изучении поведения отношения поляризации к углу наклона [33] в интервале с началом, отстоящим на 2 К от температуры фазового перехода смектик  $C^*$ -смектик  $A$ , обнаружено аномальное поведение. В другой работе аномальное поведение найдено при температуре на 0.5 К ниже точки фазового перехода [6]. Между тем в спектрах ЯМР [7] в этой области аномалий не наблюдается, хотя метод ЯМР является одним из наиболее чувствительных к изменению локальных параметров, например таких, как угол наклона. При исследовании методом ЯМР [34] кристалла с более короткой цепочкой (вместо  $C_{10}$  у него  $C_7$ ) S-2-methylbutyl 4-n-heptyloxybiphenyl-4'-carboxylate ( $C_7$ ) аномалии при фазовом переходе из смектика  $C^*$  в смектик  $A$  наблюдаются. Поэтому представляло интерес провести методом молекулярной динамики расчет изменения параметров порядка  $\langle P_2 \rangle$  и  $\langle P_4 \rangle$  для этого кристалла и сравнить с аналогичными данными для DOBAMBC. На рис. 1 представлены рассчитанные температурные зависимости  $\langle P_2 \rangle$  и  $\langle P_4 \rangle$  для DOBAMBC, а на рис. 4 — для  $C_7$ . Из сравнения рис. 1 и 4 видно более ярко выраженное изменение  $\langle P_4 \rangle$  для  $C_7$ , чем для DOBAMBC, т.е. флуктуации ориентации молекул и амплитуды наклона в DOBAMBC меньше.

Для объяснения поведения хиральных смектических жидких кристаллов используются различные теоретические подходы [1–15], так как описать их поведение в рамках единой модели не удается. Однако в работе [15] при учете нелинейного взаимодействия получено единое описание поведения цепочки молекул для энергий в широком интервале, охватывающем области упорядочения, ориентационного плавления и вращательного движения

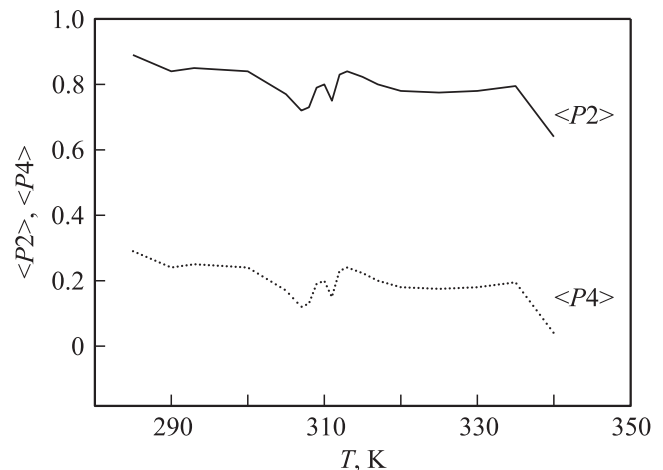


Рис. 4. Параметры порядка  $\langle P_2 \rangle$  и  $\langle P_4 \rangle$  в зависимости от температуры для  $C_7$ .

молекул в цепочке. При этом отмечается существование одновременно нескольких подсистем с разными периодами. Найдены решения для нелинейной подсистемы, как в виде одиночных волн, так и в виде периодических возбуждений. Среди моделей описания поведения смектических жидких кристаллов интересной представляется модель, в которой особенности физических и структурных свойств хиральных смектических жидких кристаллов описаны в рамках теории геликоидальных мод с малым шагом [11–13]. Эта модель хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными. В ней малым параметром является несоразмерность сверхрешетки, зависящая от хиральности. Вместе с длиной смектических корреляций названные характеристики позволяют в полуфеноменологической модели объяснять строение различных фаз.

Наши результаты на молекулярном уровне подтверждают наличие тонких структур на примере DOBAMBC и определяют температурные границы их существования. Как видно из рис. 2, поведение соотношения геликоидальных мод в области смектической фазы  $C^*$  коррелирует с поведением параметра порядка на рис. 1. Это поведение согласуется и с температурной зависимостью интенсивности второй гармоники [8–10], в том числе с наличием пика генерации второй гармоники (ГВГ) в параэлектрической фазе смектика  $A$ .

При приложении ориентирующего поля параллельно смектическим слоям молекулы в слое поворачиваются так, чтобы их дипольные моменты стали параллельными этому полю, что приводит к появлению макроскопической поляризации. При этом векторы спонтанной поляризации во всех смектических слоях ориентированы одинаково по направлению электрического поля. Симметрия такой структуры описывается точечной группой 2 с осью второго порядка. Для данной точечной группы тензор нелинейной диэлектрической восприимчивости имеет восемь ненулевых компонент, описывающих интенсивность ГВГ лазерного излучения [9], что согласуется с результатами работы [11], однако была обнаружена

ГВГ и для компонент, которые, согласно симметрии, должны быть равны нулю. Физически это означает, что произошло изменение тензора нелинейной восприимчивости второго порядка за счет случайных отклонений молекул от среднего положения. Флуктуации молекул в этой температурной области подтверждаются и другими методами [6]. Зависимость интенсивности ГВГ от величины ориентирующего поля имеет сложный характер [9]: с ростом поля первоначально интенсивность ГВГ возрастает, а затем уменьшается.

Как видно из расчетов [10], при больших полях внешнего воздействия происходит разрушение геликоидальной структуры, что уменьшает длину синхронизации, а следовательно, и интенсивность ГВГ.

Из рис. 3 видно, что в области 377 К наблюдается аномалия, связанная с увеличением беспорядка в расположении молекул, что находит отражение в появлении малоинтенсивного пика ГВГ при экспериментальном исследовании второй гармоники [10].

## 4. Заключение

Таким образом, численное моделирование поведения молекул жидкого кристалла DOBAMBC методом молекулярной динамики объяснило на молекулярном уровне аномальные температурные зависимости параметра порядка и возникновение второй оптической гармоники. Расчеты показали, что в температурной области с началом на 2 К ниже температуры перехода из фазы  $C^*$  в фазу смектика А наблюдается упорядоченная область расположения молекул, что объясняет ранее найденную аномалию в поведении отношения поляризации к углу наклона в этой области температур. Найдено, что с изменением температуры конформация молекул изменяется. В области существования фазы смектика  $C^*$  в структуре отмечается наличие геликоидальных мод (ансамблей молекул, спирально закручивающихся вдоль одной из координат). Шаг спирали зависит от конформации молекул в ансамбле. Для неискаженных молекул шаг спирали длиннее, для искаженных молекул короче. Расчеты показали возможность существования в структуре смектика  $C^*$  смеси из ансамблей молекул с разными шагами спиралей, что согласуется с данными работ [11–13]. На 10 К выше температуры фазового перехода из фазы  $C^*$  в фазу А обнаружена область повышенной флуктуации конформации молекул, что может приводить к образованию дефектов, инициирующих генерацию второй гармоники. Эта генерация наблюдается в эксперименте в области фазы смектика А, что ранее не получило объяснения.

## Список литературы

- [1] Г.М. Жаркова, А.С. Сонин. Жидкокристаллические композиты. Наука, Новосибирск. (1994). 214 с.
- [2] P.S. Drzaic. Liquid crystal dispersions. World Scientific. Singapore (1995). 430 p.
- [3] G.P. Crawford, S. Zumer. Liquid crystals in complex geometries. L. Taylor & Francis Publ. London (1996). 584 p.
- [4] Фотонные кристаллы и нанокмозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства. / Под ред. В.Ф. Шабанова, В.Я. Зырянова. Изд-во СО РАН, Новосибирск. (2009). 257 с.
- [5] L.M. Blinov. Structure and properties of liquid crystals. Springer, Dordrecht–Heidelberg–London–N.Y. (2011). 439 p.
- [6] A. Seppen. J. Phys. (France) **49**, 1569 (1988).
- [7] M. Luzar. Ferroelectrics **58** 115 (1984).
- [8] А.Н. Втюрин, В.П. Ермаков, Б.И. Островский, В.Ф. Шабанов. Препринт № 104Ф. ИФ СО АН СССР, Красноярск (1979). 30 с.
- [9] А.Н. Втюрин, В.П. Ермаков, В.И. Островский, В.Ф. Шабанов. Phys. Status Solidi B **107**, 1, 397 (1981).
- [10] А.Н. Втюрин, В.П. Ермаков, Б.И. Островский, В.Ф. Шабанов. Кристаллография **26**, 3, 1230 (1981).
- [11] М.В. Горкунов, С.А. Пикин, В. Хаазе. Письма в ЖЭТФ **69**, 3, 226 (1999).
- [12] M. Gorkunov, S. Pikin, W. Haase. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 81 (2000).
- [13] S.A. Pikin, S. Hiller, W. Haase. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **262**, 425 (1995).
- [14] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe. J. Mater. Chem. **4**, 997 (1994).
- [15] В.А. Лыках, Е.С. Сыркин. ТМФ. **2**, 2, 227 (2011).
- [16] A.V. Komolkin, A. Laaksonen, A. Maliniakb. J. Chem. Phys. **101**, 4103 (1994).
- [17] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller. J. Phys. (France) **36**, L-69 (1975).
- [18] M.P. Allen, D.J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford. (1987). 385 p.
- [19] D. Frenkel, B. Smit. Understanding molecular simulation. From algorithms to applications. Academic Press, London. (1996). 638 p.
- [20] D.C. Rapaport. The art of molecular dynamics simulation. University Press, Cambridge. (1995). 549 p.
- [21] M.R. Wilson. Int. Rev. Phys. Chem. **24**, 421 (2005).
- [22] Т. Кларк. Компьютерная химия. Мир, М. (1990). 380 с.
- [23] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman. J. Am. Chem. Soc. **117**, 5179 (1995).
- [24] N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.-H. Lii. J. Am. Chem. Soc. **111**, 8551 (1985).
- [25] А.И. Китаigorodskiy. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [26] В.Ф. Шабанов, В.П. Спиридонов, М.А. Коршунов. ЖПС. **25**, 4, 698 (1976).
- [27] М.А. Коршунов, В.Ф. Шабанов. Рос. нанотехнологии **5**, 1–2, 75 (2010).
- [28] М.А. Коршунов. Опт. и спектр. **106**, 3, 395 (2009).
- [29] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson. J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).
- [30] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [31] J.A. van Meel, A. Arnold, D. Frenkel, S.F. Portegies Zwart, R.G. Belleman. Mol. Simulation **34**, 3, 259 (2008).
- [32] W. Liu, B. Schmidt, G. Voss, W. Muller-Wittig. Computer Phys. Commun. **179**, 634 (2008).
- [33] S. Dumrongrattiana, C.C. Huang. Phys. Rev. Lett. **56**, 5, 464 (1986).
- [34] J.K. Cha, K.W. Lee, I.H. Oh, J.H. Han, C.E. Lee, J.-I. Jin, J.Y. Choi. J. Magnetism **15**, 61 (2010).