

УДК 532.783, 539.2, 539.6

Исследование методом молекулярной динамики смектика C* 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в полимерной матрице при воздействии электрического поля

М.А. Коршунов¹, А.В. Шабанов¹, В.Я. Зырянов^{1,2}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия² Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

Методом молекулярной динамики исследовано распределение молекул сегнетоэлектрического смектического жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в нанокapsule с фиксированным приграничным слоем при воздействии внешнего электрического поля. Получена температурная зависимость параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ как при наличии внешнего электрического поля, так и без него. Вычислена температура перехода из смектической фазы C* в смектическую фазу A в капсуле при наличии поля. Обсуждается изменение распределения молекул и их конформации при воздействии поля.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанокapsule, жидкий кристалл, сегнетоэлектрический смектик, параметр порядка

Molecular dynamics study of smectic C* 4-decyloxybenzylidene 4'-amino 2-methyl butyl cinnamate in a polymer matrix under applied electric field

M.A. Korshunov¹, A.V. Shabanov¹, and V.Ya. Zyryanov^{1,2}¹ L.V. Kirensky Institute of Physics, SB RAS, Krasnoyarsk, 660036, Russia² Krasnoyarsk Scientific Center, SB RAS, Krasnoyarsk, 660036, Russia

A molecular dynamics method is used to study the distribution of molecules of a ferroelectric smectic liquid crystal 4-decyloxybenzylidene 4'-amino 2-methyl butyl cinnamate in a nanocapsule with a fixed near-boundary layer under an externally applied electric field. The temperature dependence of the order parameter is obtained both in the presence and in the absence of the external electric field. The temperature of the smectic-C* to smectic-A phase transition in the capsule in the presence of the electric field is calculated. The variation of molecule distribution and molecule conformation under an applied electric field is discussed.

Keywords: molecular dynamics, nanocapsule, liquid crystal, ferroelectric smectic, order parameter

1. Введение

Применение жидких кристаллов в качестве электрооптических переключателей требует высокого быстродействия. На практике широко используются устройства, содержащие нематические жидкие кристаллы, время переключения которых составляет миллисекунды [1]. Сегнетоэлектрические хиральные жидкие кристаллы (смектики C*) дают возможность уменьшить времена переключения до микросекунд [2, 3].

Для практических целей в ряде случаев представляется удобным использование композитного материала, представляющего собой полимерную пленку с инкапсулированными в ней каплями жидкого кристалла

[4]. Это определяет более дешевую технологию изготовления устройств, отсутствие поляризаторов при использовании эффекта управляемого светорассеяния, высокую яркость, механическую гибкость и прочность [5]. Если пленка такого композита содержит сегнетоэлектрический жидкий кристалл, то дополнительно обеспечивается высокое быстродействие [6–9].

Расположение молекул жидкого кристалла сказывается на прохождении света через оптическую ячейку. Влиять на это можно с помощью внешних воздействий различной физической природы: электрическое и магнитное поле, интенсивное оптическое излучение, изменение температуры и др. Поэтому получение информа-

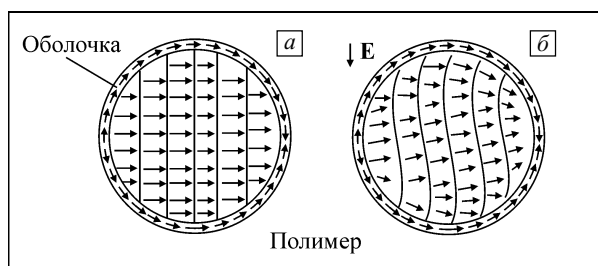


Рис. 1. Схематическое изображение поперечного сечения композитной пленки. Исходная конфигурация (а), результирующая конфигурация после воздействия электрического поля E (б). Стрелками внутри капли условно показаны молекулы сегнетоэлектрического жидкого кристалла, тонкими линиями — границы смектических слоев

ции о влиянии внешних полей на расположение молекул в жидких кристаллах представляется важной практической задачей. Имеется обширный экспериментальный материал о влиянии внешних воздействий на оптические свойства жидкокристаллических композитов [4, 10].

Среди сегнетоэлектрических жидких кристаллов классическим объектом, наиболее изученным различными методами, считается 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамат [2]. В предыдущей статье [11] авторами было проведено изучение влияния оболочки капсулы на расположение молекул данного кристалла, используя метод молекулярной динамики. Но воздействовать на молекулы жидкого кристалла можно, используя внешнее электрическое поле. Поведение молекул в подобных структурах на наномасштабном уровне при внешних воздействиях мало изучено. Это можно сделать, проведя численное моделирование с использованием метода молекулярной динамики.

2. Методика расчета

При расчетах использовался метод молекулярной динамики, описанный в работах [12–17]. В статье [11] подробно описано применение этого метода при исследовании смектического жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в отсутствие электрического поля.

Модель капсулированного полимером жидкого кристалла была представлена следующим образом. В расче-

тах расположение молекул в трех приповерхностных слоях задавалось жестко, т.к. из экспериментальных данных, приведенных в работе [18], следует, что ориентация молекул в приповерхностных слоях жидкого кристалла задается достаточно жестко влиянием полимерной матрицы. Ориентация длинных осей приповерхностных молекул задавалась вдоль меридианов, которые образуют биполярную конфигурацию с осью симметрии, лежащей в плоскости композитной пленки. Предполагалось, что эти молекулы составляют неподвижную оболочку сферической капсулы, и рассматривалось взаимодействие между ними и молекулами внутри объема капсулы, к которым применялся метод молекулярной динамики. Изначально смектические слои в объеме капсулы задавались плоскостями, ориентированными перпендикулярно плоскости композитной пленки. В расчетах рассматривался ансамбль из 3000 молекул смектика, которые исходно были перпендикулярны смектическим слоям. Внешнее электрическое поле было направлено параллельно смектическим слоям. На рис. 1 представлено схематическое изображение поперечного сечения композитной пленки: исходная и результирующая конфигурация после воздействия электрического поля E .

Расчеты проводились по программе, написанной на языке FORTRAN. При расчетах применялась технология CUDA [19, 20], позволяющая использовать при решении задач графические процессоры и проводить параллельные вычисления, что значительно повысило скорость компьютерных расчетов.

3. Обсуждение результатов

В кристалле 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата экспериментально наблюдаются следующие переходы: из кристаллического состояния в смектик C^* при температуре 349 К, из смектика C^* в смектик А при 367 К и из смектика А в изотропное состояние при 388 К [21]. На рис. 2 приведена молекула 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата. Молекула содержит следующие фрагменты: 1 — длинную алкильную группу $C_{10}H_{21}$, 2 — остов молекулы с двумя бензольными кольцами и 3 — группу, содержащую хиральный фрагмент и дипольный момент, которые являются ключевыми для формирования сегне-

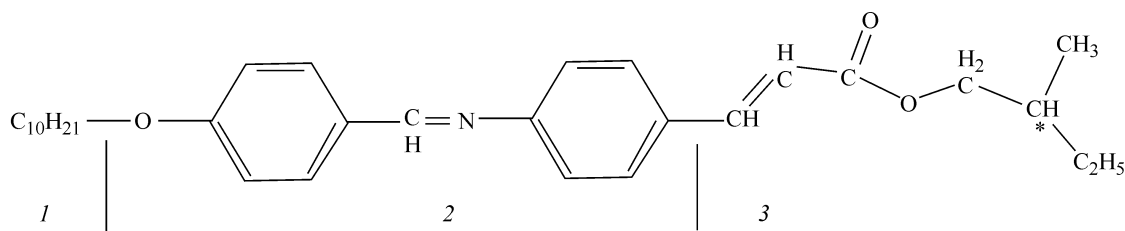


Рис. 2. Молекула 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата

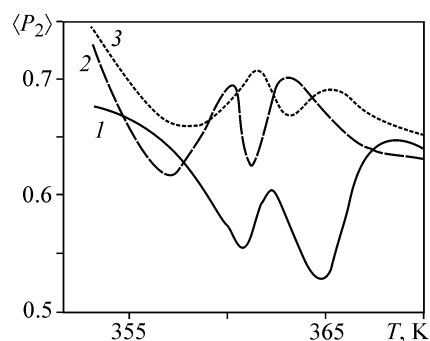


Рис. 3. Параметр порядка $\langle P_2 \rangle$ для некапсулированного жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в области существования смектика С* (1), для капсулированного без внешнего поля (2) и при наличии электрического поля (3) при изменении температуры

тоэлектрической смектической фазы. Представляло интерес изучить, как внешнее электрическое поле влияет на поведение этих фрагментов.

В результате расчетов было найдено распределение молекул жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата по ориентации их длинных осей (ось, проходящая вдоль молекулы через центры бензольных колец) и конформация этих молекул для ряда температур. Это позволило рассчитать температурную зависимость параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ (рис. 3) как при наличии внешнего электрического поля, так и без него. Методика определения $\langle P_2 \rangle$ представлена в работе [11]. На рис. 3 (кривая 1) приведен параметр порядка $\langle P_2 \rangle$ для некапсулированного жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в области существования смектика С*. Расчеты показали, что расчетная температура перехода из смектической фазы С* в смектическую фазу А (365 К) практически совпадает с экспериментально определенной температурой для объемных образцов (367 К) [1]. На рис. 3 (кривая 2) показан аналогичный график для капсулированного смектика. Температура перехода составляет 361 К (экспериментально определенная температура перехода для микрокапель данного смектика — 357 К [10]). При наличии поля расчетное значение температуры перехода смектика в капсуле смещается к 363 К (рис. 3, кривая 3). Увеличение температуры перехода под действием поля отмечается в работе [1], т.к. диполь-дипольное взаимодействие стабилизирует смектическую фазу С*.

Исследовано распределение молекул по диаметру в центральной части капсулы параллельно смектическим слоям. Для этого центральная часть по диаметру была разбита на 13 областей и для каждой найден параметр порядка $\langle P_2 \rangle$. При этом вначале для каждой из областей определялось направление преимущественной ориентации длинных осей молекул смектика, затем относитель-

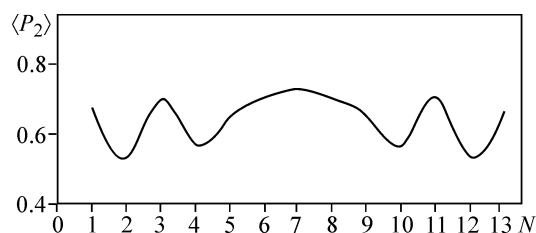


Рис. 4. Параметр порядка $\langle P_2 \rangle$ для капсулированного жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в области существования смектика С* для температуры 358 К вдоль диаметра центральной части капсулы

но этого направления рассчитывалось ориентационное упорядочение всех молекул указанной области. Распределение параметра порядка в указанном сечении представлено на рис. 4 при температуре 358 К. Как видим, упорядоченное расположение наблюдается у краев капсулы и в центральной части, а также в областях 3 и 11. В областях 2 и 12, где начинается изменение ориентации молекул от пристеночных областей 1, 13 с высокой упорядоченностью к объемной части капли, параметр порядка снижается.

У краев капли высокое значение параметра порядка объясняется ориентирующим влиянием оболочки. Вдали от границы параметр $\langle P_2 \rangle$ низок в области искривления смектических слоев за счет расщепления в ансамбле длинных осей молекул и имеет максимальное значение там, где смектический слой локально плоский. Необходимо отметить, что такая неоднородность величины параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ обусловлена размерным эффектом и заметно проявляется для рассматриваемых нанокapsул смектика, поскольку здесь радиус кривизны изогнутых слоев смектика примерно на порядок превосходит длину молекул. Волнообразная деформация смектических слоев была ранее обнаружена экспериментально в каплях размером ~ 15 мкм [22]. Но для капель микронных размеров параметр порядка в объеме капсулы будет практически неизменным, т.к. в этом случае радиус кривизны смектических слоев превышает длину молекул на три и более порядков.

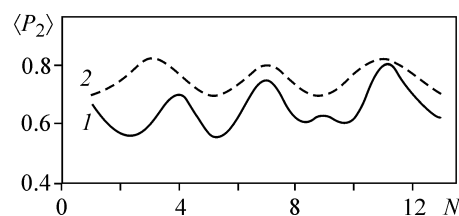


Рис. 5. Параметр порядка $\langle P_2 \rangle$ для капсулированного жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в области существования смектика С* для температуры 361 К вдоль диаметра центральной части капсулы при воздействии электрического поля в моменты времени $t_1 = 5$ пс (1) и $t_2 = 20$ пс (2)

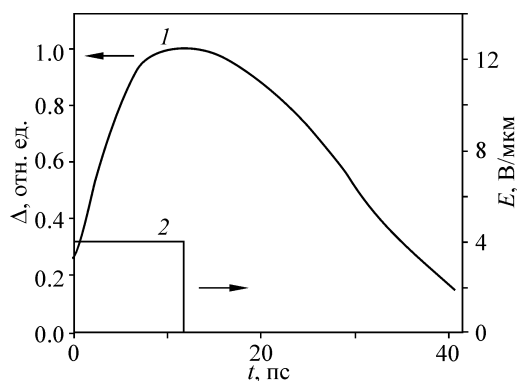


Рис. 6. Изменение ориентации Δ молекулы со временем при воздействии внешнего электрического поля для одиночной молекулы в нанокapsule (1), график изменения электрического поля E (2)

При исследовании распределения молекул по диаметру в центральной части капсулы при воздействии электрического поля в первоначальный момент времени (через 5 пс) отмечается нарушение симметрии относительно центра (рис. 5). По-видимому, поворот молекул в слое смектика происходит с разной скоростью для разных областей из-за взаимодействия между молекулами. Через некоторое время (20 пс) картина ориентационного упорядочения молекул вновь становится симметричной.

Было рассмотрено также влияние электрического поля на изменение ориентации молекул 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилциннамата в капсуле при изменении силы взаимодействия с оболочкой капсулы. Это было сделано как для одиночной молекулы, рис. 6 (кривая 1), так и для полностью заполненной капсулы (3000 молекул), рис. 7 (кривая 1). На графиках при достижении максимумов поле выключалось и происходила релаксация молекул. Графики изменения поля и его величина E приведены на рис. 6 (кривая 2) и 7 (кривая 2). Время реакции для одиночной молекулы меньше времени релаксации, хотя для заполненной капсулы

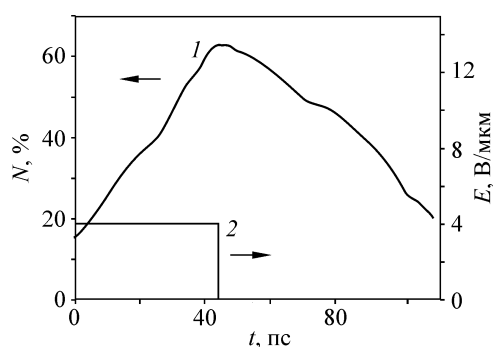


Рис. 7. Доля переориентированных молекул N для ансамбля молекул в нанокapsule при внешнем электрическом поле (1), график изменения электрического поля E (2)

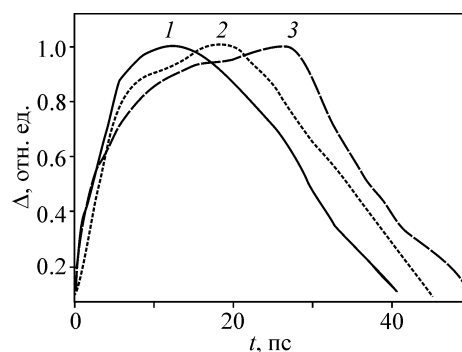


Рис. 8. Изменение ориентации молекулы Δ в нанокapsule со временем при внешнем электрическом поле для одиночной молекулы при изменении силы взаимодействия между молекулами в объеме и оболочке капсулы. Кривая 2 соответствует увеличению силы взаимодействия с оболочкой капсулы в 1.5 раза, кривая 3 — в 2 раза в сравнении с кривой 1

это менее выражено. Для группы молекул изменение ориентации под действием поля происходит неодновременно для всех молекул. Это показано на рис. 7 (кривая 1), где по оси ординат для заполненной капсулы отложено число молекул N , изменивших ориентацию. При увеличении силы взаимодействия между молекулами и поверхностью капсулы время реакции заметно увеличивается для одиночной молекулы (рис. 8) и для группы молекул (рис. 9). Это обусловлено тем, что время включения определяется разностью $f_e - f_s$ между силой воздействия электрического поля f_e и силой взаимодействия с поверхностью капсулы f_s . Понятно, что время релаксации определяется лишь силой f_s и ее возрастание приводит к ускорению релаксационного процесса.

Расчеты показали, что изменение ориентации молекул при воздействии поля, направленного параллельно смектическим слоям, происходит неодновременно для

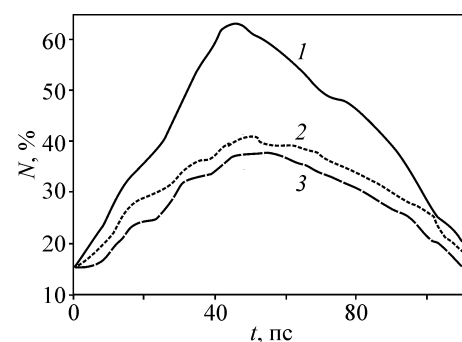


Рис. 9. Число молекул N , изменивших ориентацию в нанокapsule со временем при воздействии внешнего электрического поля при изменении силы взаимодействия между молекулами в объеме и оболочке капсулы (кривая 2 соответствует увеличению силы взаимодействия с оболочкой капсулы в 1.5 раза, кривая 3 — в 2 раза в сравнении с кривой 1)

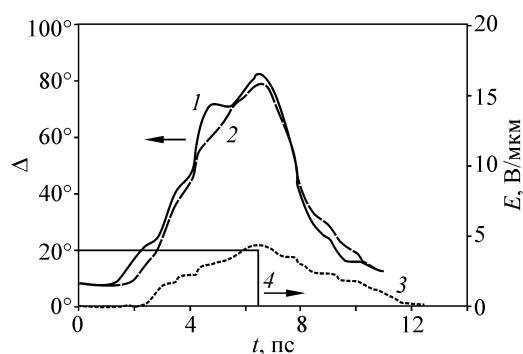


Рис. 10. Время реакции и релаксации фрагментов 1–3 (см. рис. 2): фрагмент 3 (линия 1), алкильный фрагмент 1 (линия 2) и фрагмент 2 (линия 3) молекулы 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилцининната в нанокapsule при внешнем электрическом поле

всех фрагментов молекул. Оно начинается с изменения ориентации фрагмента 3 (см. рис. 2) молекулы 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилцининната, а затем фрагмента 1. После этого происходит поворот фрагмента 2 по полю. Эта специфика отражена на рис. 10. Отклонение фрагмента 3 (на графике это линия 1) начинается раньше алкильного фрагмента 1 (линия 2). Изменение наклона фрагмента 2 представлено на рис. 10 (кривая 3). На том же рисунке показан график изменения электрического поля (линия 4). Если определять время реакции и время релаксации (после снятия поля) фрагментов 1 и 3 молекулы 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилцининната, то из рис. 10 видно, что для фрагмента 3 время реакции меньше, чем для алкильного фрагмента, а время релаксации примерно равное. Релаксация фрагмента 2 происходит медленнее, чем фрагментов 1 и 3. Таким образом, показано, что при воздействии электрического поля на молекулы смектика поворот молекул жидкого кристалла в целом сопровождается изменением их конформации.

4. Заключение

Проведено численное моделирование методом молекулярной динамики поведения молекул жидкого кристалла 4-децилоксибензилиден-4'-амино-2-метилбутилцининната в нанокapsule под действием электрического поля. Вычислены температурные зависимости параметров порядка $\langle P_2 \rangle$ как при наличии внешнего электрического поля, так и без него. Расчеты показали, что в нанокapsule температура перехода из смектической фазы C* в смектическую фазу А понижается по сравнению с данными для некапсулированных жидких кристаллов, что соответствует тенденции, наблюдаемой в экспериментах с жидкокристаллическими нанокomпозитами. Температура перехода C*–А в нанокapsule при наличии электрического поля выше (363 К), чем без поля (361 К), что согласуется с данными работы [1].

Найдено распределение молекул в центральной части среза капсулы (по диаметру) и вычислен параметр порядка $\langle P_2 \rangle$ как при воздействии внешнего электрического поля, так и без него. Упорядоченное расположение молекул наблюдается у краев капсулы и в центральной части без воздействия поля. При этом изменение параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ при переходе от стенок капсулы к центральной области связано с изгибом смектических слоев. Отмечается искажение распределения молекул в срезе в момент появления поля и упорядочение при дальнейшем воздействии. Оценено время изменения ориентации молекул в нанокapsule при включении электрического поля.

Изменение ориентации молекул начинается с изменения их конформации. Вначале изменяется ориентация фрагмента молекулы, обуславливающего дипольный момент и хиральность, потом алкильного фрагмента. При увеличении силы взаимодействия между молекулами и поверхностью капсулы время реакции увеличивается как для одиночной молекулы, так и для группы молекул.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ (проект № 15-02-06924) и программы Президиума РАН (проекты №№ 24.29, 24.32).

Литература

1. *Blinov L.M.* Structure and Properties of Liquid Crystals. – Dordrecht: Springer, 2011. – 439 p.
2. *Палто С.П., Блинов Л.М., Барник М.И., Лазарев В.В., Уманский Б.А., Штыков Н.М.* Фотоника жидкокристаллических структур // Кристаллография. – 2011. – Т. 56. – № 4. – С. 667–697.
3. *Palto S.P., Blinov L.M., Barnik M.I., Lazarev V.V., Umanskiy B.A., Shlykov N.M.* Photonics of liquid-crystal structures: a review // Crystallogr. Rep. – 2011. – V. 56. – No. 4. – P. 622–649.
4. *Clark N.A., Lagerwall S.T.* Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals // Appl. Phys. Lett. – 1980. – V. 36. – No. 11. – P. 899–901.
5. *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. – Новосибирск: Наука, 1994. – 214 с.
6. *Zharkova G.M., Sonin A.S.* Liquid Crystal Composites. – Novosibirsk: Nauka, 1994. – 214 p.
7. *Фотонные кристаллы и нанокomпозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства / Под ред. В.Ф. Шабанова, В.Я. Зырянова.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 257 с.
8. *Photonic Crystals and Nanocomposites: Structure Formation, Optical and Dielectric Properties / Ed. by V.F. Shabanov, V.Ya. Zyryanov.* – Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2009. – 257 p.
9. *Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф., Сморгон С.Л.* Модуляция света ориентированной дисперсией сегнетоэлектрических жидких кристаллов. – Красноярск, 1991. – 26 с. / Препринт ИФ СО РАН № 708Ф.
10. *Zyryanov V.Ya., Shabanov V.F., Smorgon S.L.* Light Modulation by Oriented Dispersion of Ferroelectric Liquid Crystals. – Krasnoyarsk 1991. – 26 p. / KIP SB RAS Preprint No. 708F.
11. *Zyryanov V.Ya., Smorgon S.L., Shabanov V.F.* Electro-optics of polymer dispersed ferroelectric liquid crystals // IV Int. Conf. on Optics of Liquid Crystals, Florida, 1991. – P. 70.
12. *Zyryanov V.Ya., Smorgon S.L., Shabanov V.F.* Polymer dispersed ferroelectric liquid crystals as display materials // Digest SID. – 1992. – V. 23. – P. 776–777.
13. *Kitzerow H.-S., Molsen H., Heppke G.* Linear electro-optic effects in polymer-dispersed ferroelectric liquid crystals // Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60. – No. 25. – P. 3093–3095.

10. Зырянов В.Я. Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов / Дис. докт. физ.-мат. наук. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2002. – 264 с.
Zyryanov V.Ya. Structural, Optical, and Electro-Optical Properties of Uniaxially Oriented Films of Polymer Dispersed Liquid Crystals / Doct. Degree Thesis (Phys. & Math.). – Krasnoyarsk: KIP SB RAS, 2002. – 264 p.
11. Шабанов А.В., Коршунов М.А. Исследование мезоморфного состояния *p'*-децилоксибензилиден-*p'*-амино-2-метилбутилциннамата в полимерной матрице методом молекулярной динамики // Физ. мезомех. – 2012. – Т. 15. – № 5. – С. 77–83.
Shabanov A.V., Korshunov M.A. Molecular dynamics study of the mesomorphic state of *p'*-decyloxy-benzylidene-*p'*-amino-2-methyl-butyl-cinnamate in a polymer matrix // *Fiz. Mezomekh.* – 2012. – V. 15. – No. 5. – P. 77–83.
12. Wilson M.R. Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystal molecules using a Gay-Berne/Lennard-Jones model // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. – P. 8654–8663.
13. Komolkin A.V., Laaksonen A., Maliniak A. Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101. – P. 4103–4116.
14. Cheung D.L., Clark S.J., Wilson M.R. Parametrization and validation of a force field for liquid-crystal forming molecules // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 65. – P. 051709(1)–051709(11).
15. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids.* – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
16. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications.* – London: Academic Press, 1996. – 638 p.
17. Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation.* – Cambridge: University Press, 1995. – 549 p.
18. Шабанов А.В., Пресняков В.В., Зырянов В.Я., Ветров С.Я. Особенности процесса переориентации биполярных капель нематика с жестко фиксированными полюсами // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 67. – № 9. – С. 696–700.
Shabanov A.V., Presnyakov V.V., Zyryanov V.Ya., Vetrov S.Ya. Characteristics of the process of reorientation of bipolar drops of a nematic with rigidly fixed poles // *JETP Letters.* – 1998. – V. 67. – No. 9. – P. 733–737.
19. Meel J.A., Arnold A., Frenkel D., Zwart P.S.F., Belleman R.G. Harvesting graphics power for MD simulations // *Mol. Simulat.* – 2008. – V. 34. – No. 3. – P. 259–266.
20. Sunarso A., Tsuji T., Chono S. GPU-accelerated molecular dynamics simulation for study of liquid crystalline flows // *J. Comput. Phys.* – 2010. – V. 229. – P. 5486–5497.
21. Meyer R.B., Liebert L., Strzelecki L., Keller P. Ferroelectric liquid crystals // *J. Phys. Lett.* – 1975. – V. 36. – L. 69.
22. Zyryanov V.Ya., Pozhidaev E.P., Smorgon S.L., Barannik A.V., Presnyakov V.V., Andreev A.L., Kompanets I.N., Weyrauch T., Haase W. Light modulation characteristics of single-polarizer PDFLC cells // *Ferroelectrics.* – 2000. – V. 243. – P. 179–188.

Поступила в редакцию
18.09.2014 г.

Сведения об авторах

Коршунов Михаил Анатольевич, к.ф.-м.н., снс ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН, kors@iph.krasn.ru
Шабанов Александр Васильевич, к.ф.-м.н., снс ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН, alexch@nikel.akadem.ru
Зырянов Виктор Яковлевич, д.ф.-м.н., проф., зам. дир. ИФ им. Л.В. Киренского СО РАН, zyr@iph.krasn.ru