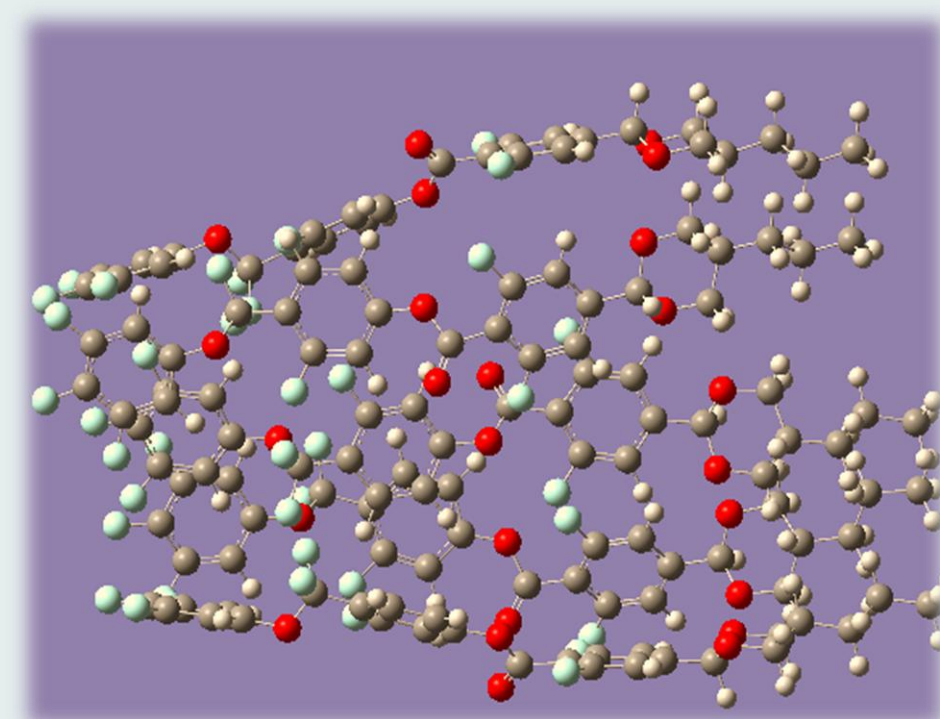


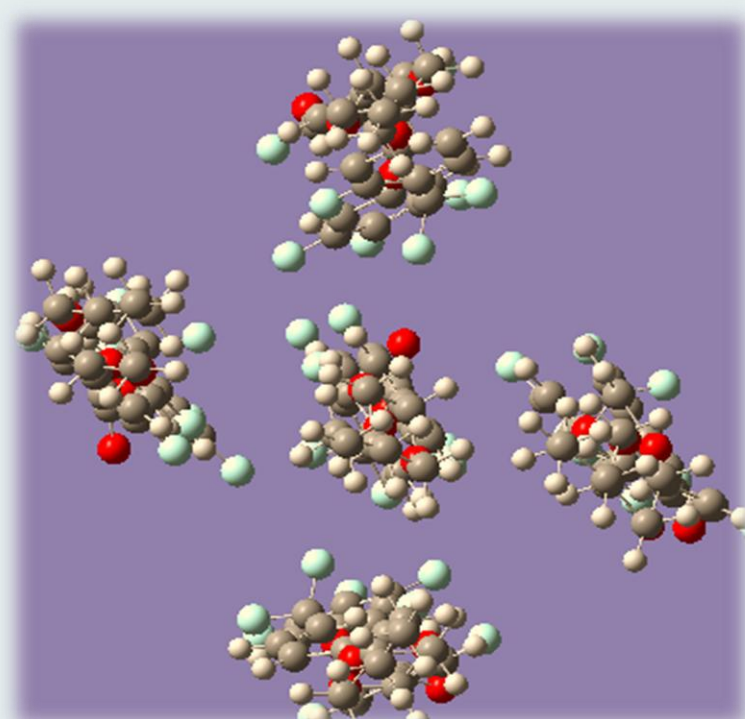
Modelowanie struktury molekularnej oraz modulowanej struktury nematycznej

Bartosz Nikiel, Antoni Kocot

1. Ostatnie badania fazy ciekłokrystalicznej z globalnym uporządkowaniem polarnym poczyniły znaczące postępy, gdy Nishikawa i in. [1] oraz Mandle i in. [2] niezależnie odkryli ferroelektryczną fazę nematyczną, charakteryzującą się nowymi, lekkimi cząsteczkami przypominającymi pręty, DIO i RM734. Faza ta wyróżnia się wysoką przenikalnością dielektryczną, nieliniowymi właściwościami elektrooptycznymi i płynnością, co czyni ją obiecującą alternatywą dla zastosowań technologicznych, przewyższającą tradycyjne ciała stałe ferroelektryczne. Chociaż Li i in. [3] dokładnie zbadali niektóre aspekty molekularne niezbędne do stabilizacji fazy ferroelektrycznej, duże podłużne momenty dipolowe i polaryzowalność nie są jedynymi czynnikami wpływającymi na powstawanie dalekosiężnego uporządkowania polarnego w fazach nematycznych. Jak wykazali Berardi i in. [4], gruszkowate mezogeny ze zróżnicowanymi oddziaływaniami głowa-ogon mogą skutkować globalnie polarną fazą nematyczną. Naszym celem jest zrozumienie mechanizmu powodującego przejścia fazowe do polarnego stanu nematycznego dalekiego zasięgu, skupiając się na tym, czy jest ono napędzane przez oddziaływania elektrostatyczne dipol- dipol, czy też stożkowy/klinowy kształt cząsteczek lub ich domen (ryc. 1 i 2). W tej prezentacji pokazujemy kompleksową symulację atomistyczną układu molekuł pochodnych DIO w ferroelektrycznej fazie nematycznej.

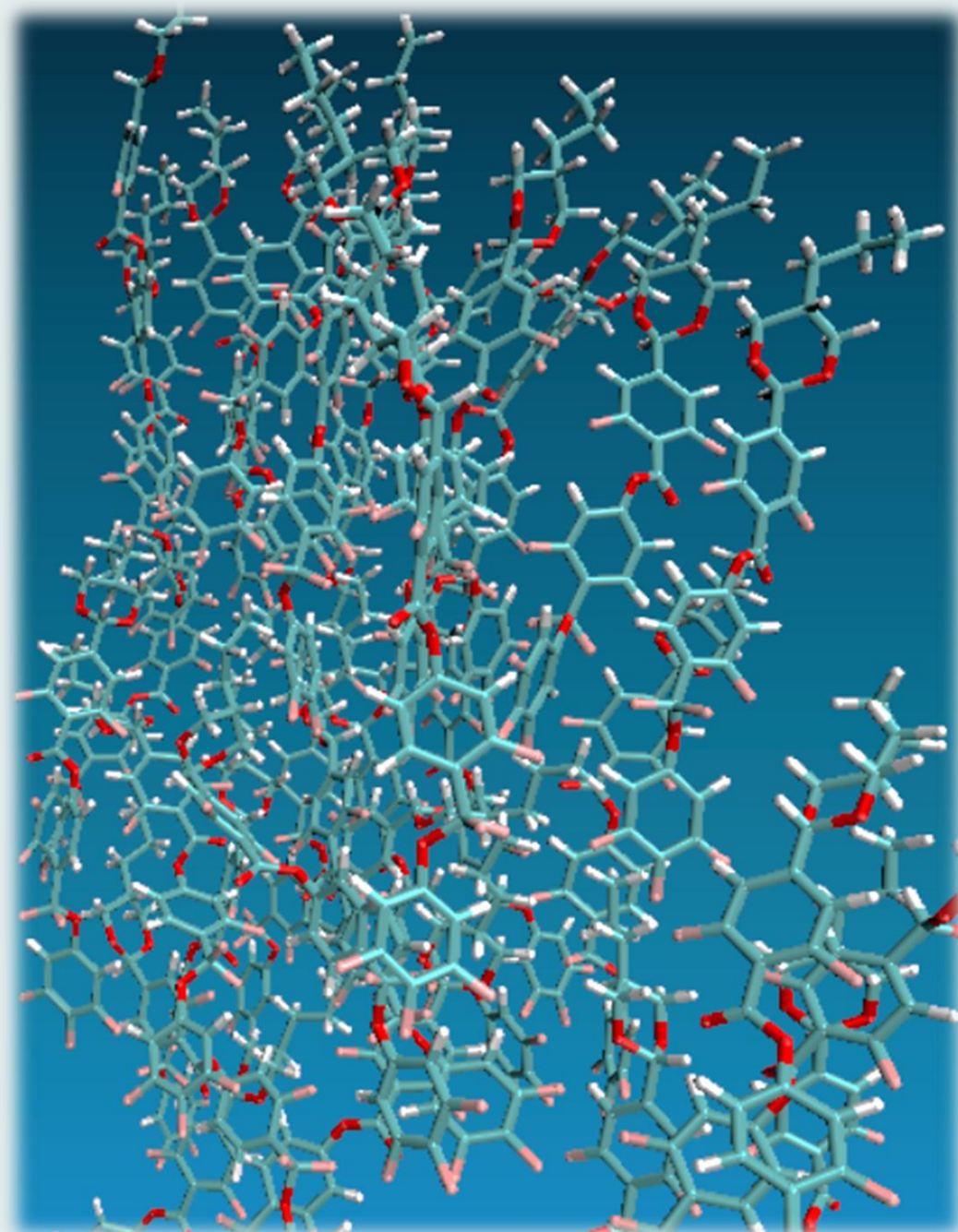


Ryc. 1



Ryc. 2

2. Modelowanie struktury molekularnej oraz dynamiki układu i przestrzenie modulowanego nematyka. Wykorzystując symulacje DFT struktury elektronowej cząsteczek, wyznaczono bariery rotacyjne i przeprowadzono optymalizację najbardziej prawdopodobnych konformerów, jakie mogłyby pojawić się w rzeczywistych próbkach (ryc. 5). Dla każdego z mostków łączących pierścienie znaleziono co najmniej dwie energetycznie stabilne konformacje dla cząsteczek. Symulowane widma teoretyczne posłużyły do identyfikacji najważniejszych pasm w widmach doświadczalnych, a także do określenia kierunków dipolowego momentu przejścia molekuł. Jednak ze względu na małą barierę torsyjną mostków oddziaływania najbliższego sąsiada mogą znacząco wpływać na konformacje i drgania danej cząsteczki. Wyznaczono parametry molekularne (moment dipolowy i jego składowe) oraz teoretyczne widma IR oraz Ramana dla izolowanej molekuly oraz w obecności sąsiadów (ryc. 4). Wyliczono składowe ($||$ i $\perp$) dipolowego momentu przejścia oraz tensor pochodnej polaryzowalności co pozwoliło na wyznaczenie teoretycznych widm polaryzacyjnych co w dalszym etapie zostało wykorzystane do wyznaczenia parametrów porządku.

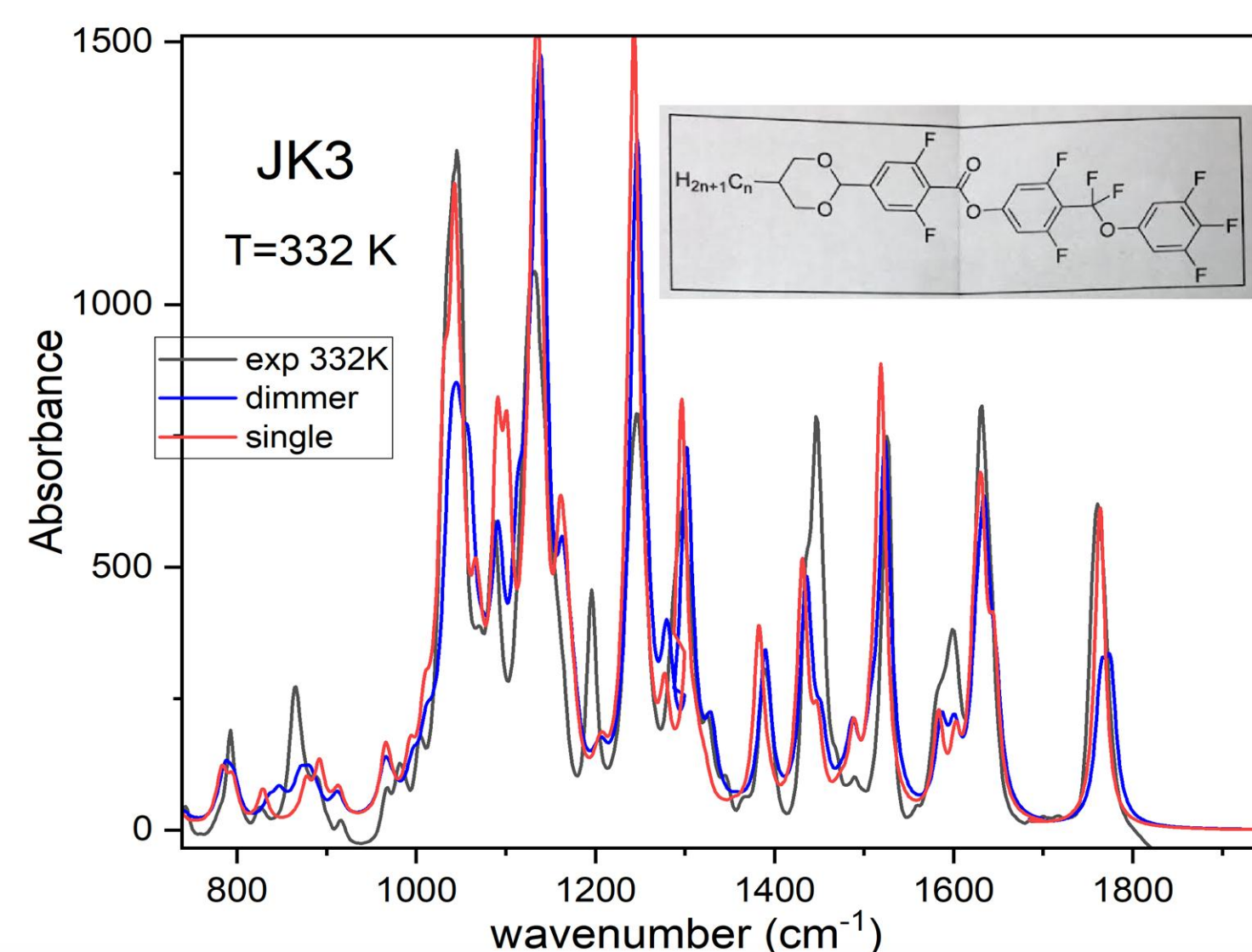


Ryc. 3

Bibliografia:

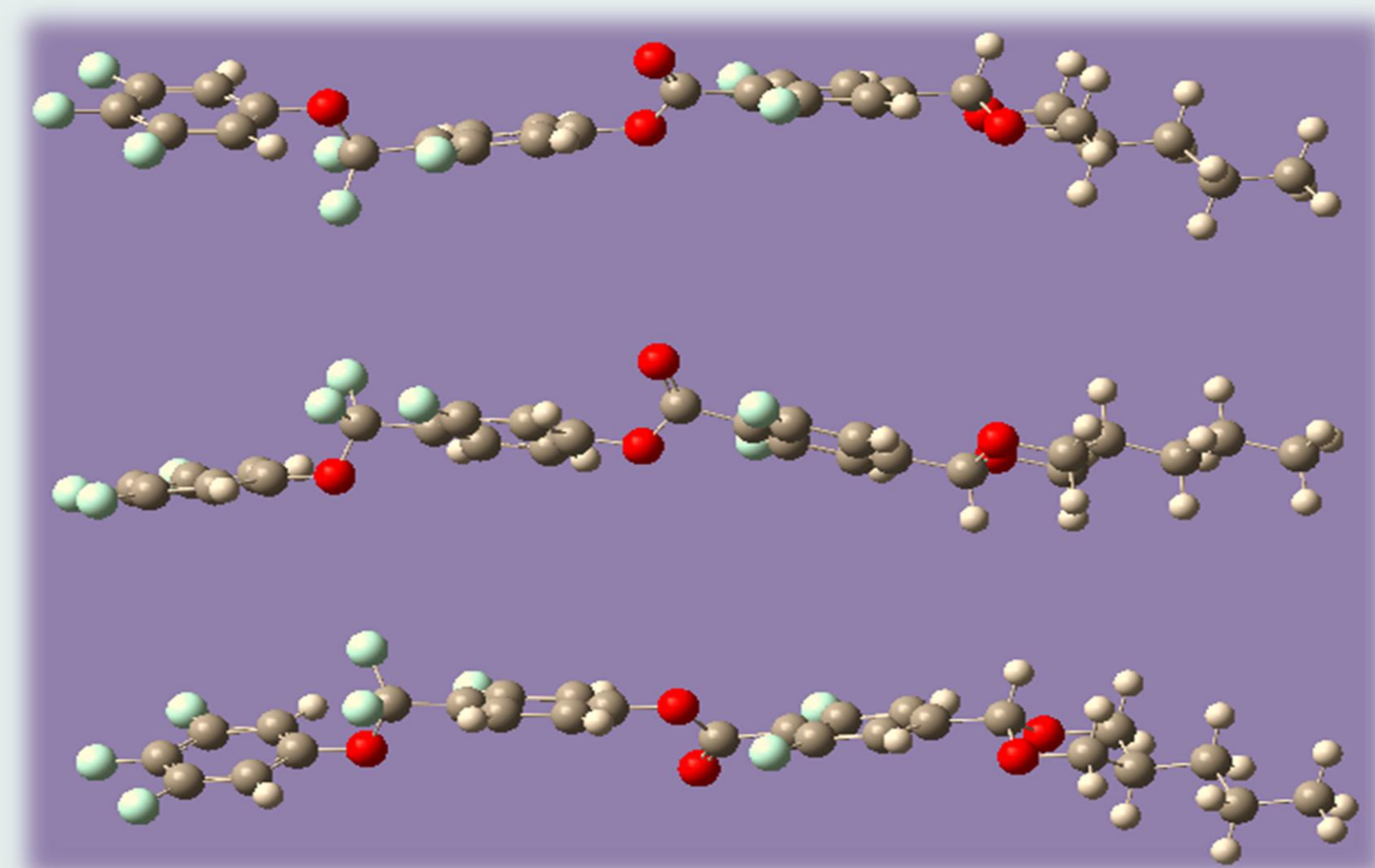
- [1] H. Nishikawa, et al. Advanced materials 29,1702354 (2017).
- [2] R. J. Mandle, S. J. Cowling, and J. W. Goodby, Chem. Eur. J. 23, 14554 (2017).
- [3] J. Li, et al. Science Advances 7, eabf5047 (2021).
- [4] R. Berardi, M. Ricci, and C. Zannoni. Ferroelectrics 309, 3 (2004).
- [5] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. Gaussian 09, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, UK, 2009.
- [6] Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [7] Hertwig, R.H.; Koch, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? Chem. Phys. Lett. 1997, 268, 345.
- [8] Goodby, J.W.; Davis, E.J.; Mandle, R.J.; Cowling, S.J. Nano-Segregation and Directed Self-Assembly in the Formation of Functional Liquid Crystals. Isr. J. Chem. 2012, 52, 863–880.
- [9] Sims, M.T.; Abbott, L.C.; Goodby, J.W.; Moore, J.N. Shape segregation in molecular organization: A combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals. Soft Matter 2019, 15, 7722–7732.

3. W tej pracy obliczenia struktury elektronowej cząsteczek wykonano przy użyciu pakietu oprogramowania Gaussian_09 (wersja E.01) [5]. Struktury cząsteczkowe, energie wiązania, stałe siłowe dla drgań harmoniczných, bezwzględne natężenia IR i składowe momentów dipolowych przejściowych obliczono przy użyciu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Zastosowano trójparametrowy funkcjonal wymiany Becke'a w połączeniu z funkcjonalem korelacji Lee, Yanga i Parra (B3LYP) z zestawem baz polaryzacyjnych (6-311 (d, p)). [6,7]. Informacje o składowych dipolowego momentu przejścia dla określonej wibracji umożliwiają obliczenie równoległych i prostopadłych składowych gęstości widmowej. Równoległy składnik współczynnika absorpcji obliczono jako kwadrat składowej dipolowego momentu przejścia wzdłuż osi pokrywającej się z długą osią molekuly. Aby określić prostopadłą składową gęstości widmowej, wykorzystano sumę kwadratów momentów dipolowych przejścia wzdłuż kierunków pionowych. Kierunek momentu dipolowego przejścia określono zgodnie z molekularnym układem odniesienia. Teoretyczne częstotliwości drgań skalowano stosując jeden współczynnik równy 0,98, aby uprościć porównanie z eksperymentem, a profil Gaussa zastosowano z 7 cm⁻¹ szerokości połówkowej (FWHM).



Ryc. 4

4. Aby określić uporządkowanie cząsteczek w fazach nematycznych dla układu, zoptymalizowano geometrię układu pięciu sąsiadujących molekuł. Po optymalizacji zaobserwowano, że odległość między sztywnymi mezogenami zmniejszyła się (w zakresie od 4,1 Å do 4,7 Å), co dobrze odpowiada średniej poprzecznej odległości międzycząsteczkowej określonej na podstawie pomiarów rozpraszania promieni rentgenowskich (~4,5 Å) jakie dla takich cząsteczek. zaobserwowano W licznych eksperymentach fizycznych, zaobserwowano nano-segregację na tzw. pseudowarstwy: ogony alkilowe mające tendencję do ułożenia równoległego względem siebie, tworząc warstwę alifatyczną, w efekcie przyciągania łańcuchów alkilowych [8,9]. W wyniku tego następuje segregacja części aromatycznych, a te z kolei, mając większą swobodę reorientacji zbliżają się do siebie bardziej niż grupy alkilowe. W efekcie powstaje domena o kształcie klina. W kolejnym etapie zamrożono zewnętrzną cząsteczkę, podczas gdy częstotliwości drgań i momenty dipolowe przejścia obliczono dla cząsteczki, która pozostaje w centrum. Teoretyczne widmo IR dla otoczonej cząsteczki powinno odzwierciedlać sytuację, w której uwzględniane są siły międzycząsteczkowe (IMF). Widmo IR cząsteczki, w której rozważane są siły międzycząsteczkowe, porównano z widmem cząsteczki izolowanej i widmem eksperymentalnym w fazach N i NF. W przypadku dipoli podłużnych wykryto spadek intensywności pasm dla układu z IMF w porównaniu z pojedynczym monomerem. Wynik ten jest zgodny z korelacją wzdłuż kierunku Z, widoczną w eksperymentach IR. Zaobserwowano również wzrost intensywności pasm poprzecznych. Wynik ten oznacza korelację dipoli poprzecznych w kierunku prostopadłym do porządku nematycznego (tzw. uporządkowanie wiązań).



Ryc. 5

Podziękowania: autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie- grant nr 2022/45/B/ST5/04093. Wszystkie obliczenia DFT zostały przeprowadzone przy użyciu programu Gaussian09 z wykorzystaniem infrastruktury PL-Grid na klastrze Ares.