

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

**Violetta Raczyńska**

**Badanie własności warstw  
ciekłokrystalicznych wybranych  
cyjanobifenyli na powierzchniach  
nanostruktur węgla i azotku boru metodą  
symulacji komputerowych**

PRACA DOKTORSKA

Promotor:

dr hab. Zbigniew Dendzik, prof. UŚ

Promotor pomocniczy:

dr Krzysztof Górny

Katowice 2023

## **Podziękowania**

Chciałabym podziękować promotorowi dr hab. Zbigniewowi Dendzikowi, doktorowi Krzysztofowi Górnemu oraz pozostałym członkom zespołu za ich pomoc, liczne oraz cenne wskazówki merytoryczne, cierpliwość i zrozumienie.

## Streszczenie

Materiały kompozytowe, oparte na ciekłych kryształach i materiałach 2D takich jak grafen czy heksagonalny borek azotu, są bardzo interesujące, ze względu na ich praktyczne zastosowanie w optoelektronice, mikroelektronice czy telekomunikacji. O ich właściwościach w dużej mierze decydują oddziaływania pomiędzy mezogenem a substratem, które wciąż nie są dostatecznie dobrze zbadane na poziomie molekularnym. W ramach pracy doktorskiej, metodą symulacji komputerowych zbadane zostały właściwości wielowarstwowych kompozytów zbudowanych z cyjano-bifenyli ulokowanego pomiędzy warstwami grafenowymi, heksagonalnym borkiem azotu lub powierzchnią wiązki jednościennych nanorurek węglowych. Przebadany został zarówno wpływ odległości między powierzchniami substratu jak i efekty związane z długością molekuł z rodziny cyjano-bifenyli.

Przeprowadzone symulacje wykazały tworzenie się wyraźnie odróżnialnych, molekularnych warstw mezogenu, których grubość i uporządkowanie zależy od odległości od substratu. Dodatkowo, w badanych układach z molekułami z szeregu cyjano-bifenyli wykazano występowanie zjawiska związanego z długością molekuł, tzw. zjawiska odd-even. Molekuły o nieparzystej ilości atomów węgla w ogonie węglowodorowym wykazują wyższe uporządkowanie niż molekuły o parzystej ilości. Zwiększanie odległości pomiędzy warstwami substratu powoduje osłabienie efektów odd-even, co sugeruje, że są one wywoływane przez oddziaływania w warstwie interfejsu mezogen-substrat. Ponadto, nieparzyste mezogeny z szeregu mają wyższą energię aktywacji termicznej relaksacji reorientacyjnej. Z praktycznego punktu widzenia, istotny jest też wniosek, że polaryzacja substratu (heksagonalny azotek boru) znacząco wpływa na strukturę warstw mezogenu i przyspiesza reorientację molekuł.

## Słowa kluczowe:

symulacje komputerowe, relaksacja strukturalna, uporządkowanie, cyjano-bifenyly, struktury 2D, grafen, heksagonalny borek azotu, kompozyty

## Abstract

Composite materials based on liquid crystals and 2D materials such as graphene or hexagonal boron nitride are very interesting due to their practical application in optoelectronics, microelectronics and telecommunication. Their properties are largely determined by the interactions between the mesogen and the substrate, which are still not sufficiently studied at the molecular level. As part of the doctoral thesis, the properties of multilayer composites made of cyano-biphenyl located between graphene layers, hexagonal boron nitride or the surface of a bundle of single-walled carbon nanotubes were examined using computer simulations. Both the influence of the distance between the substrate surfaces and the effects related to the length of molecules from the cyano-biphenyl family were investigated.

The performed simulations showed the formation of clearly distinguishable, molecular mesogen layers, the thickness and order of which depend on the distance from the substrate. In addition, in the systems with molecules from a series of cyano-biphenyls, the occurrence of a phenomenon related to the length of molecules, the so-called odd-even phenomenon, has been identified. Molecules with an odd number of carbon atoms in the hydrocarbon tail show higher order than molecules with an even number. Increasing the distance between the substrate layers weakens the odd-even effects, which suggests that they are caused by interactions in the mesogen-substrate interface layer. Moreover, the odd mesogens in the series have a higher activation energy of thermal reorientation relaxation. From a practical point of view, it is also important to conclude that the polarization of the substrate (hexagonal boron nitride) significantly affects the structure of mesogen layers and accelerates the reorientation of molecules.

## Key words:

computer simulation, structural relaxation, ordering, cyanobiphenyls, 2D structures, graphene, hexagonal boron nitride, composite materials

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Materiały</b>	<b>9</b>
2.1	Ciekłe kryształy . . . . .	9
2.1.1	Rodzaje ciekłych kryształów i ich fazy . . . . .	10
2.1.2	Własności ciekłych kryształów . . . . .	12
2.1.3	Zastosowania ciekłych kryształów . . . . .	14
2.2	Substraty . . . . .	15
2.2.1	Alotropy węglowe . . . . .	15
2.2.2	Heksagonalny azotek boru . . . . .	17
2.3	Symulacje ciekłych kryształów w ograniczonej objętości . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Metodologia symulacji</b>	<b>21</b>
3.1	Metoda dynamiki molekularnej . . . . .	22
3.2	Algorytm całkowania równań ruchu . . . . .	23
3.3	Dynamika Langevina . . . . .	24
3.4	Potencjały oddziaływania . . . . .	26
3.5	Potencjał CHARMM . . . . .	27
3.6	Elastyczny model cząsteczek z rodziny nCB . . . . .	29
3.7	Badane wielkości fizyczne . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Badane układy</b>	<b>34</b>
4.1	Badanie własności 5CB pomiędzy warstwami grafenowymi. . . . .	36
4.2	Badanie własności 5CB pomiędzy nanorurkami węglowymi. . . . .	38
4.3	Badanie własności 5CB we wnękach o różnej grubości. . . . .	40
4.4	Badanie własności szeregu nCB we wnękach o różnej grubości. . . . .	42
<b>5</b>	<b>Dyskusja wyników</b>	<b>44</b>
5.1	Badanie 5CB pomiędzy warstwami grafenu . . . . .	44

5.2	Badanie 5CB pomiędzy nanorurkami . . . . .	47
5.3	Badanie wpływu geometrii i substratu . . . . .	51
5.4	Badanie szeregu nCB . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>74</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>76</b>

# Rozdział 1

## Wstęp

Materiały kompozytowe zbudowane z mezogenów i nanomateriałów 2D cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich praktyczne zastosowanie w elastycznych wyświetlaczach, optoelektronice, mikroelektronice i telekomunikacji. Właściwości takich kompozytów są bardzo złożone i silnie zależą od interakcji pomiędzy materiałem bazowym/substratem a ciekłokrystalicznym wypełnieniem.

Własności cienkich warstw mezogenu zakotwiczonych na różnych podłożach zyskały znaczną uwagę zarówno ze względu na ich potencjalne znaczenie aplikacyjne, jak i ze względu na to że wyniki takich badań mają wpływ na nowe podejścia do teoretycznego opisu fizyki mezogenów. Co więcej, mają one silny wpływ na nowe podejścia do teoretycznego opisu fizyki ciekłych kryształów. Właściwości optyczne cienkich warstw molekularnych (np. przezroczystość) oraz możliwość łatwego i kontrolowanego przełączania między konfiguracjami orientacyjnymi czynią je dobrymi materiałami na wyświetlacze i transoptory.

Znaczący rozwój technik obliczeniowych, stymulowany rozwojem w dziedzinie dostępnych mocy obliczeniowych, umożliwił precyzyjne modelowanie takich systemów. Symulacje komputerowe, w szczególności symulacje dynamiki molekularnej, zostały wykorzystane do zbadania cząstek polarnych zamkniętych wewnątrz nanorurek [1, 2, 3], ultracienkich warstw mezogenu na zewnętrznej powierzchni nanorurek [4, 5], zraszania powierzchni kryształów i ciał amorficznych przez mezogeny [6, 7] czy fizysozpcji/dokowania (anchoring) ciekłych kryształów na powierzchni organicznych, samorganizujących się monowarstw [8].

Właściwe uporządkowanie ciekłych kryształów jest kluczową cechą, która określa praktyczną wartość urządzenia opartego na mezogenie, a zwiększenie stopnia uporządkowania takiego systemu jest jednym z podstawowych celów badań nad ciekłymi kryształami. Mezogeny są szczególnie wrażliwe na procesy zachodzące na granicach międzyfazowych [9, 10]. Uporządkowanie orientacyjne, właściwości elektryczne i dielektryczne ciekłych kryształów mogą być silnie uzależnione od zakotwiczania ich na różnych podłożach, takich jak grafen [11, 12, 13] lub nanorurki węglowe [14, 15]. Zrozumienie genezy

tych mechanizmów na poziomie molekularnym jest wciąż niewystarczające i wymaga dalszych badań. Ta praca kontynuuje i poszerza ten nurt badań na przypadek układów wielu warstw mezenów w układach o ograniczonej geometrii wymuszonej przez zastosowanie substratów materiałów 2D - grafenu i heksagonalnego azotku boru.



## Rozdział 2

# Materiały

### 2.1 Ciekłe kryształy

Stanem skupienia materii nazywa się formę, w jakiej występuje substancja. Termin stan skupienia materii określa zarazem jej podstawowe właściwości fizyczne. Z kolei właściwości wynikają z ułożenia oraz zachowania się cząsteczek tworzących daną substancję. O tym, w jakim stanie znajdzie się substancja, decydują warunki termodynamiczne: ciśnienie i temperatura. Tradycyjny podział stanów skupienia wyróżnia trzy stany [16]:

- stały, w którym objętość i kształt są zachowane, a cząsteczki charakteryzują się uporządkowaniem pozycyjnym i orientacyjnym,
- ciekły, w przypadku tego stanu trudno jest zmienić objętość; z kolei ciecz dopasowuje się do kształtu naczynia, w którym jest umieszczona i może także płynąć; cząsteczki w stanie ciekłym mogą się dowolnie poruszać i orientować, tzn. tracą uporządkowanie pozycyjne i orientacyjne,
- gazowy, w którym jest łatwo zmienić objętość, a cząsteczki wypełniają równomiernie całą dostępną objętość; w przypadku tego stanu, podobnie jak w ciekłym, również nie ma uporządkowania pozycyjnego i orientacyjnego.

Jednak rozróżnianie tylko i wyłącznie trzech stanów skupienia nie jest do końca prawidłowe [17], gdyż już w 1888 roku austriacki botanik Friedrich Reinitzer zaobserwował nieznaną wcześniej sekwencję przemian fazowych. W szczególności zauważył, że w temperaturze  $145.5^{\circ}\text{C}$  benzoesan cholesterylu topił się ze stanu stałego do mętnej cieczy, a fazę klarownej cieczy osiągał dopiero w  $178.5^{\circ}\text{C}$  [18]. Reinitzer zaobserwował kaskadę przejść zamiast pojedynczego. Nie jest to jednak zupełnie niezwykła sytuacja w przypadku materiałów organicznych, kiedy obserwuje się całkiem nowe fazy. Dla benzo-esanu cholesterylu nowe fazy zaobserwowano pomiędzy stanem stałym a ciekłym, czyli mechaniczne i symetryczne właściwości faz pośrednich są z pogranicza cieczy i kryształu. Stąd też się wzięła

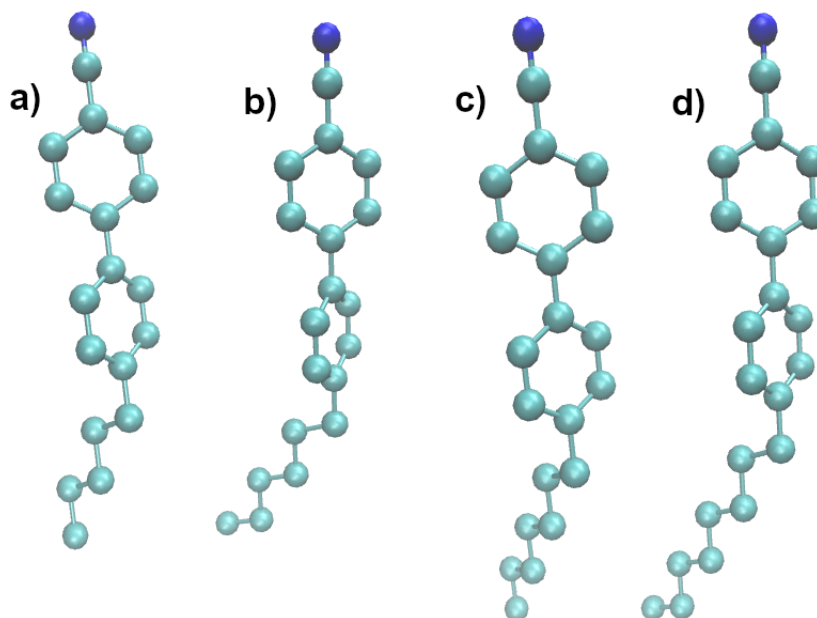
nazwa - ciekłe kryształy [17]. Cząsteczki w ciekłych kryształach poruszają się losowo (nie wykazują uporządkowania pozycyjnego), jednak mają pewną orientację. Z tego też powodu mówi się o nich jako o substancjach anizotropowych [19]. Woda jest izotropowa, gdyż jej właściwości we wszystkich kierunkach są takie same, ciekłe kryształy wykazują jednak uporządkowanie orientacyjne, stąd ich różne właściwości fizyczne w różnych kierunkach.

Dlaczego benzoesan cholesterylu podczas topnienia przechodzi przez fazę ciekłokrystaliczną, a inne substancje nie? Wiele zależy od ich budowy. Fazę tę mogą przejść tylko te substancje, które mają silnie anizotropowy kształt, czyli które albo są wydłużone (jak np. ołówki), albo silnie spłaszczone (przypominają dyski). Chcąc ułożyć wiele ołówków nawet w skali makroskopowej widać cechy, którym podlegają ciekłe kryształy. Najłatwiej jest ułożyć ołówki równolegle (względnie antyrównolegle) względem siebie. Jeżeli już ołówki znajdują się w pudełku, bardzo łatwo mogą się względem siebie przesuwać, natomiast zdecydowanie trudniej obracać (nawet jeżeli pudełko jest dostatecznie duże), gdyż napotykają na opór pozostałych ołówków. Topnienie cieczy izotropowej polega na tym, że molekuly takiej cieczy podczas tego procesu zyskują zarówno możliwość przesuwania się, jak i obracania względem siebie. W przypadku ciekłego kryształu oba powyższe procesy nie zachodzą w jednej temperaturze. Najpierw, w niższej temperaturze, cząsteczki uzyskują możliwość translacji, czyli płynięcia. W wyższej temperaturze, tzw. temperaturze klarowności, molekuly uzyskują również swobodę rotacji, a substancja staje się zwykłą cieczą izotropową. Schematycznie ten proces pokazuje rys. 2.2. Z kolei na rys. 2.1 zwizualizowane są molekuly z grupy nCB, których dotyczy niniejsza dysertacja.

### 2.1.1 Rodzaje ciekłych kryształów i ich fazy

Na rys. 2.2 można zauważyć kilka faz, które zostaną teraz krótko omówione. Należy zacząć od zdefiniowania pojęcia termotropowego ciekłego kryształu [21] - jest to substancja, która przechodzi w stan ciekłokrystaliczny pod wpływem temperatury. Istnieje kilka rodzajów termotropowych ciekłych kryształów różniących się między sobą rodzajem uporządkowania. Najprostszą fazę ciekłokrystaliczną nazywa się fazą nematyczną lub po prostu nematykiem. W tej fazie obserwuje się uporządkowanie kierunkowe. W przypadku molekuł ołówkopodobnych mówi się o uporządkowaniu ich długich osi, w przypadku molekuł dyskopodobnych o uporządkowaniu ich osi krótkich. Natomiast środki ciężkości cząsteczek nematyka nie są uporządkowane. W fazie nematycznej nie występuje idealne uporządkowanie z uwagi na ruchy termiczne cząsteczek - molekuly są odchylone od uśrednionego kierunku o pewien kąt. Ten uśredniony kierunek nazywany jest директором, zaś miarę odchylenia cząsteczek od kierunku direktora nazywa się parametrem porządku.

Bardziej złożone uporządkowanie występuje w fazach smektycznych (smektykach). Dochodzi tutaj uporządkowanie środków ciężkości molekuł, które tworzą warstwy. Odległość między warstwami w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw jest ustalona i nazywana stałą sieci. Co charakterystyczne dla tej fazy, warstwy mogą się przesuwać względem siebie.



Rysunek 2.1: Molekuły z grupy nCB, w kolejności od lewej: a) 5CB, b) 6CB, c) 7CB, d) 8CB.

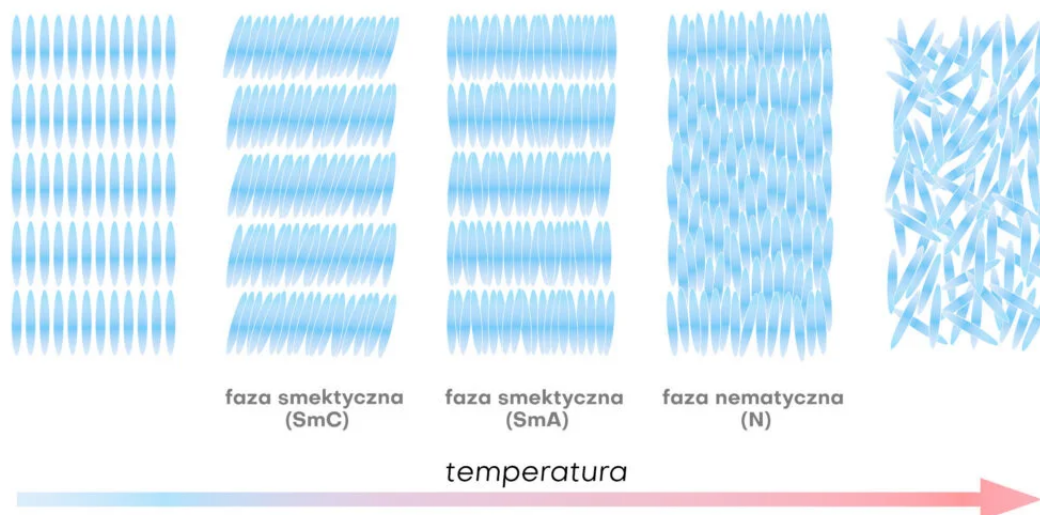
Łącznie można wyróżnić nawet kilkadziesiąt faz smektycznych które można podzielić z uwagi na kilka kryteriów. Jednym ze sposobów jest podział względem stopnia uporządkowania cząsteczek. Wyróżnia się tutaj:

- kryształopodobne, które wykazują pozycyjne ułożenie cząsteczek w warstwie,
- cieczipodobne, w których nie ma uporządkowania w warstwach, występuje tylko uporządkowanie środków ciężkości.

Inny podział wynika z orientacji warstw smektycznych względem direktora:

- smektyki ortogonalne, w których direktor jest prostopadły do powierzchni warstw,
- smektyki pochylone, w których ołówkopodobne cząsteczki w warstwach są pochylone w stosunku do ich płaszczyzny, a więc direktor przecina powierzchnie warstw pod kątem innym niż prosty,
- smektyki skręcone, w których kąt pochylenia zmienia się przy przechodzeniu z warstwy do warstwy, skutkiem czego direktor jest helisą.

Oprócz termotropowych ciekłych kryształów wyróżniamy także liotropowe ciekłe kryształy [21]. Przejście fazowe do stanu ciekłokrystalicznego zachodzi w tym przypadku pod wpływem rozpuszczalnika. Takie kryterium może spełniać substancja której molekuły składają się zarówno z części

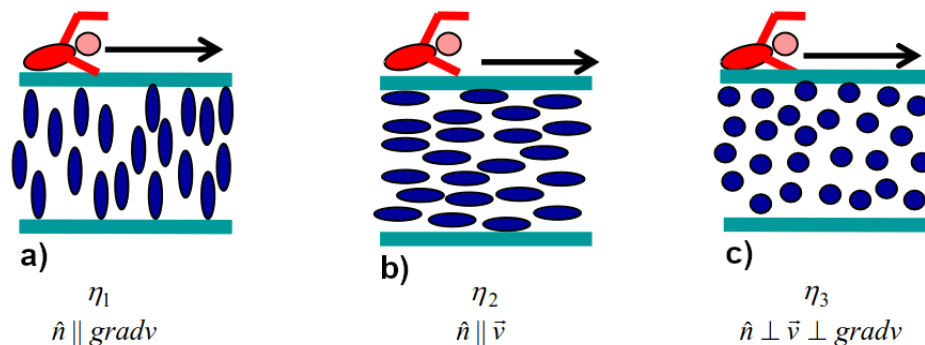


Rysunek 2.2: Fazy ciekłokrystaliczne, źródło rysunku: [20]

hydrofobowej jak i hydrofilowej. Przykładem może być tutaj fosfolipid, składający się z polarnej główki i niepolarnych ogonów. Jeżeli taką substancję amfifilową zanurzy się w środowisku polarnym lub niepolarnym, będzie ona wykazywała tendencję do tworzenia miceli. Przy odpowiednim stężeniu rozpuszczalnika następuje przejście do uporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej, w której micelle wykazują stabilność i wysokie uporządkowanie. Micelle mogą być prętopodobne i wtedy tworzą strukturę komórkową lub mogą tworzyć strukturę kubiczną, kiedy mają kształt kulek. Trzecia możliwość polega na tym, że cząsteczki amfifilowe ostawiają się równoległe do siebie i tworzą warstwy, pomiędzy którymi znajdują się warstwy rozpuszczalnika. Skutkiem tego procesu powstanie twór przypominający fazy smektyczne nazywany lamelą.

### 2.1.2 Własności ciekłych kryształów

Jedną z najważniejszych własności ciekłych kryształów jest zdolność płynięcia [22, 23]. Jak w przypadku każdej cieczy, także i tutaj mówi się o tzw. współczynniku lepkości  $\eta$ , który, najprościej mówiąc, określa opór cieczy przy przepływie. Jednak różnica między cieczą a ciekłym kryształem polega na tym, że w pierwszym przypadku mierzy się tylko współczynnik lepkości dynamicznej, który jest taki sam niezależnie od kierunku w którym go mierzymy. W fazie ciekłokrystalicznej zależy on jednak od kierunku i w tym przypadku należy zdefiniować aż pięć liniowo niezależnych współczynników lepkości. Poglądowo można to przeanalizować na podstawie rys. 2.3. Wyobraźmy sobie pływaka, który pływa w basenie wypełnionym substancją w stanie ciekłokrystalicznym, założmy znajdującą się w idealnej fazie nematycznej. Zmęczenie pływaka będzie różne w zależności od tego, w którym



Rysunek 2.3: Różne możliwości uporządkowania molekuł w basenie ciekłokrystalicznym.

kierunku względem kierunku uporządkowania direktora będzie się poruszał. Okazuje się, że pływak najbardziej się zmęczy w sytuacji pokazanej na lewym rysunku, zaś najmniej w sytuacji pokazanej na środkowym rys. 2.3. Oprócz pokazanych na rys. 2.3 współczynników, tzw. współczynników Mię-sowicza, wyróżnia się jeszcze  $\eta_{12}$  w sytuacji, gdy dyrektor tworzy kąt  $45^\circ$  z kierunkiem przepływu. Ostatni, piąty jest tzw. rotacyjnym współczynnikiem lepkości  $\gamma_1$ , który mierzy się badając moment sił skręcających działających na cząsteczkę.

Inną powszechnie wykorzystywaną własnością ciekłych kryształów jest zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji światła oraz zdolność łatwego przereorientowania się pod wpływem pola elektrycznego [22]. Polaryzację definiuje się jako  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ , gdzie  $\alpha$  jest polaryzowalnością molekularną, a  $E$  natężeniem pola elektrycznego. Dla obiektów sferycznych, takich jak np. fulleren C60, polaryzowalność jest wielkością skalarną i  $P \parallel E$ . Dla molekuł ołówkopodobnych  $\alpha_{ij}$  jest tensorem drugiego rzędu i  $P_j = \alpha_{ij} E_i$ . Tensor może być zdiagnozowany w następujący sposób:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

gdzie  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  i  $\alpha_{zz}$  reprezentują trzy główne polaryzowalności molekularne. Dla molekuł o symetrii cylindrycznej, ołówko- i dyskopodobnej i z osią symetrii  $z$ , w macierzy diagonalizacji pozostają tylko dwa komponenty:  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{\perp}$  i  $\alpha_{zz} = \alpha_{\parallel}$ . Jeżeli cząsteczka jest symetryczna, wtedy jest niepolarna i jej moment dipolowy  $p_e = 0$ , natomiast jeżeli nie jest symetryczna, pojawia się niezerowy trwały moment dipolowy [22]. Jest on mierzony w Debayach i definiowany jako  $1D = 3.3 \cdot 10^{-30} C \cdot m$  w układzie SI lub jako  $1D = 10^{-18} CGSQ \cdot cm$  w układzie Gaussa. Można więc powiedzieć, że 1D odpowiada jednemu ładunkowi elektronowo dodatniemu oddalonemu od jednego ładunku elektronowo ujemnego o  $\approx 0.2 \text{ \AA}$ . Jeżeli molekula jest złożona,  $\vec{p}_e$  oblicza się jako sumę wektorową wszystkich wewnątrzcząsteczkowych wiązań chemicznych i zapisuje  $p_e = \sum p_i$ . Wektory trwałego momentu dipolowego oraz tensora polaryzowalności są używane do opisu liniowych właściwości elektrycznych

i optycznych. Obecność zewnętrznego pola magnetycznego indukuje w molekuły momenty magnetyczne i wyraża się wzorem  $p_{mi} = m_{ik}H_k$ , gdzie  $m_{ik}$  jest tensorem podatności diamagnetycznej [22]. Jego struktura jest tożsama z tensorem polaryzowalności z dwoma lub trzema głównymi składnikami. Niektóre cząsteczki mają trwały moment magnetyczny, np. pochodzący od niesparowanych elektronów w powłokach wewnętrznych atomów metali takich jak żelazo, kobalt, nikiel w związkach metal - mezen. Inny przypadek dotyczy wolnych rodników o trwałych momentach magnetycznych takich grup cząsteczkowych, w których spiny niesparowanych elektronów są umieszczone na atomach tlenu (np. -NO). Wspomniany rodnik może być częścią podłużnej cząsteczki mezogenicznej, ważne jest jednak, aby orientacja pola momentów spinowych była prawie oddzielona od od ruchu szkieletu molekularnego.

### 2.1.3 Zastosowania ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy stanowią jedynie niewielki procent wszystkich związków organicznych. Mimo tego ich znaczenie cały czas rośnie. Każdy kojarzy wykorzystanie ciekłych kryształów w wyświetlaczach LCD, jednak ich zastosowanie znajdziemy również w optoelektronice, nanolitografii, inżynierii komórki, sensorach i biosensorach. Są one także źródłem dostarczającym fundamentalnych modeli biologicznej samoorganizacji materii. Tak szerokie zastosowanie ciekłych kryształów wynika z ich dwoistej natury, dzięki czemu ich struktury mogą być łatwo stymulowane przez zewnętrzne pola i dysponują zdolnością samo-regeneracji powstałych defektów. Dzięki temu, że materiały zbudowane na bazie ciekłych kryształów tak łatwo reagują na bodźce zewnętrzne (pole elektryczne i magnetyczne, światło, ciśnienie, naprężenia, itd.), mogą pełnić funkcję nie tylko sensora, ale również wykazują też cechy sprzężenia zwrotnego. Można je wręcz określić mianem funkcjonalnych materiałów inteligentnych.

Dzięki swoim właściwościom i pomimo tego, że aż do lat 60 dwudziestego wieku musiały czekać na zastosowanie (George H. Helmeir), obecnie są w centrum zainteresowania badaczy z wielu dziedzin. Dzięki ich pracy, w ostatnich dziesięcioleciach wysyntetyzowano kilkadziesiąt tysięcy związków ciekłokrystalicznych i zbadano ich właściwości [21, 17, 18]. Skutkiem tego, oprócz wyświetlaczy, ciekłe kryształy znalazły zastosowanie:

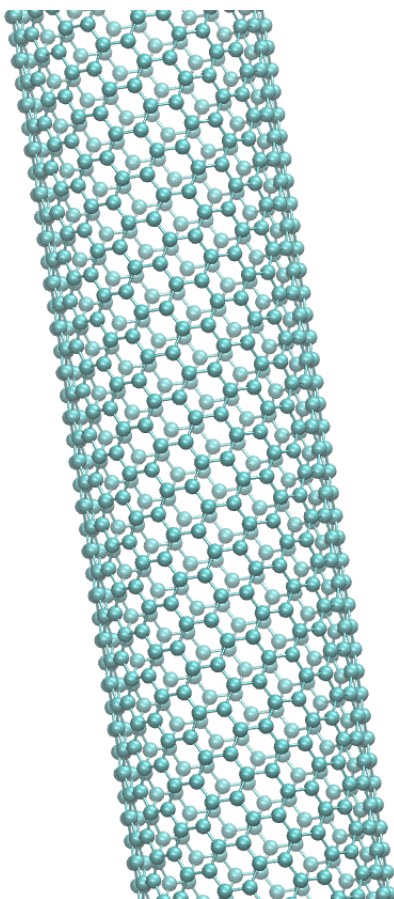
- jako dodatki do farb i emulsji, gdyż wykazują zdolność do zmiany barwy pod wpływem temperatury (przyciemnienie szyb samochodowych, zabawki dla dzieci),
- w kosmetyce (kremy z ciekłymi kryształami zapobiegają utracie wody z naskórka),
- w detektorach temperatury, gdzie wykorzystuje się zmianę barwy odbijanego światła w zależności od temperatury,
- w optoelektronice jako bramki logiczne.

## 2.2 Substraty

### 2.2.1 Alotropy węglowe

Carboneum jest pierwiastkiem chemicznym o liczbie atomowej 6, niemetalem z bloku p układu okresowego. Należy do grupy 14. Jest jednym z pierwiastków znanych już w starożytności. Jego pierwszą polską nazwę - węgiel - zaproponował Filip Walter. Węgiel jest niezbędny dla wszystkich organizmów żywych. Bez niego życie, jakie znamy, nie mogło by istnieć. Co więcej, węgiel zapewnia życie na Ziemi, gdyż cykl węglowo - azotowo - tlenowy dostarcza część energii wytwarzanej przez Słońce i inne gwiazdy. Węgiel ma cztery elektrony walencyjne, które dają orbitale 2s, 2px, 2py i 2pz. Dwa elektrony powłoki wewnętrznej należą do sferycznie symetrycznego orbitalu 1s. Dzięki tym właściwościom węgiel tworzy struktury 0D - 3D [24]. Zastosowania węgla i jego związków są niezwykle różnorodne. Może on tworzyć stopy z żelazem (np. stal węglowa). Z kolei grafit łączy się z glinkami, dzięki czemu powstają rysiki do ołówków. Jest również stosowany jako smar i pigment, jako materiał do formowania w produkcji szkła, w elektrodach do suchych baterii, w szczotkach do silników elektrycznych oraz jako moderator neutronów w reaktorach jądrowych.

Różne odmiany alotropowe węgla wykazują bardzo różne właściwości. Na przykład diament jest najtwardszą substancją występującą naturalnie na Ziemi. Z kolei grafit jest jedną z substancji o najmniejszej twardości. Nie sposób omówić tutaj właściwości wszystkich odmian alotropowych węgla, dlatego pokrótce opiszę tylko te, które wykorzystałam podczas prowadzonych badań: nanorurki węglowe (CNT) i grafen (GS). Nanorurki to struktury nadcząsteczkowe, mające postać pustych w środku walców. Współcześnie najlepiej zbadane są nanorurki węglowe, chociaż istnieją też nanorurki utworzone z siarczku wolframu [25] czy DNA [26]. Użyty w symulacjach model CNT został pokazany na rys. 2.4. Nanorurki węglowe zbudowane są ze zwiniętego pojedynczego arkusza grafitu - grafenu. Jako pierwszy nanorurki węglowe zaobserwował Iijima w 1991 roku. Były to nanorurki wielościennie. Nanorurki jednościennie zostały odkryte dwa lata później, równoległe przez Iijimę w NEC Research Laboratory w Japonii oraz Bethune w IBM Almaden Laboratory w Kalifornii [27, 28, 29, 30, 31]. Odkrycie nanorurek i prace teoretyczne, które przewidywały wiele niezwykle interesujących właściwości nanorurek węglowych spowodowały, że na wiele lat znalazły się one w centrum zainteresowania naukowców. Nanorurki węglowe mogą być zarówno metalami jak i półprzewodnikami. Mają wytrzymałość mechaniczną porównywalną z diamentem. Są znakomitymi przewodnikami ciepła. Te własności sprawiają, że są badane jako obiecujące materiały do zastosowań w nanotechnologii, elektronice, optyce, nanomedycynie i badaniach materiałowych [28, 32, 33]. Dodatkowym atutem są stosunkowo wydajne, stabilne i niedrogie metody produkcji CNTs, np. metoda Chemical Vapour Deposition (CVD) [34]. Niezwykłe właściwości elektroniczne nanorurek są bezpośrednio związane ze szczególną strukturą pasmową grafenu, który jest półprzewodnikiem o zerowej przerwie energetycznej z dwoma liniowo rozpraszającymi się pasmami, które stykają się w rogach pierwszej strefy Brillouina [35]. Dzięki odkryciu technologii odseparowywania pojedynczych warstw grafenu w 2004 roku, jest on od



Rysunek 2.4: Użyty w symulacjach model nanorurki węglowej.

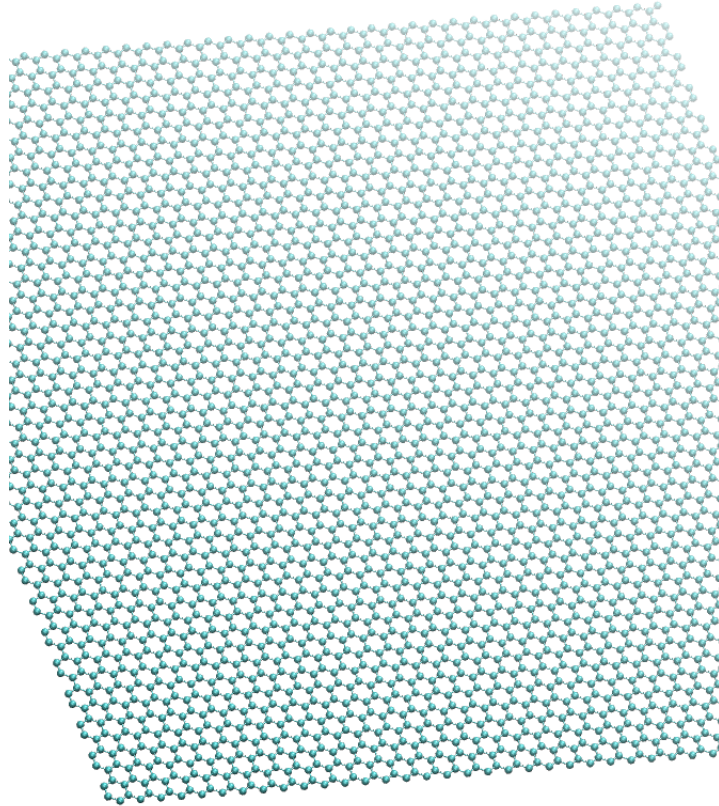
tamtej pory intensywnie badany, co pozwoliło na odkrycie wielu jego właściwości takich jak np.:

- wysokiego przewodnictwa cieplnego oraz elektrycznego,
- niewielkiej rezystywności,
- bardzo wysokiej ruchliwości elektronów w temperaturze pokojowej,
- większej od kevlaru wytrzymałości na rozciąganie. [36]

Grafen (rys. 2.5) jest płaską strukturą złożoną z atomów węgla połączonych w sześciokąty i przypominającą plaster miodu. Jest on dwuwymiarową formą węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . Każdy atom węgla w grafenie tworzy trzy wiązania  $\sigma$  z każdym z najbliższych sąsiadów. Wiązania te są zorientowane w kierunku tych sąsiadów, a tworzą je trzy elektrony walencyjne. Czwarty elektron nie tworzy wiązania kowalencyjnego, jest w stanie  $2p_z$  zorientowanym prostopadłe do płaszczyzny



grafenu i tworzy przewodzące pasmo  $\pi$ .



Rysunek 2.5: Struktura grafenu wykorzystana w symulacjach.

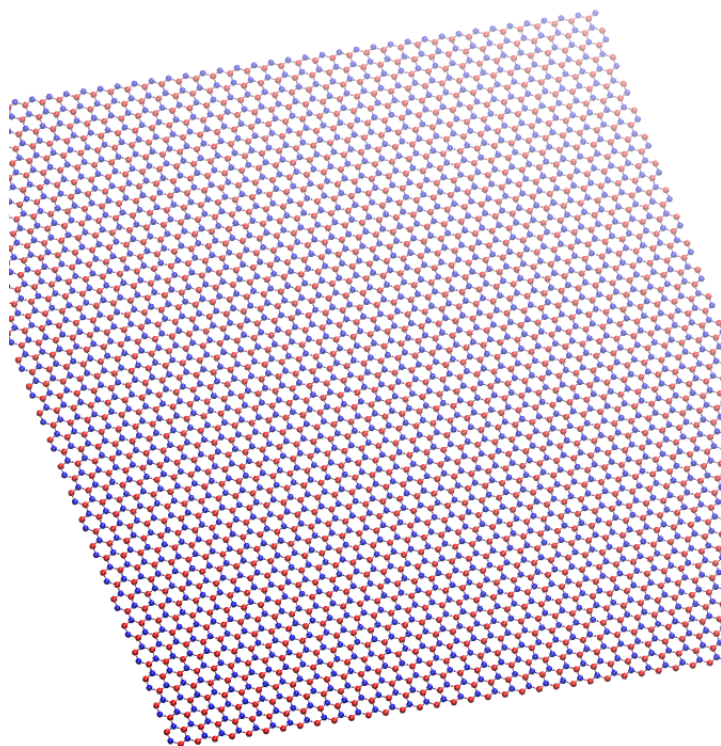
### 2.2.2 Heksagonalny azotek boru

Azotek boru (BN), został po raz pierwszy otrzymany w 1842 roku. Występuje on w trzech odmianach krystalograficznych:

- $\alpha$  – BN o strukturze heksagonalnej, analogicznej do struktury grafitu,
- $\beta$  – BN o strukturze regularnej, analogicznej do struktury diamentu,
- $\gamma$  – BN o strukturze heksagonalnej ściśle upakowanej (romboedrycznej).

Istnieje wiele metod otrzymywania azotku boru. Spośród nich należy wymienić metody pirolizy produktów reakcji estrów lub halogenków boru z amoniakiem lub pirolizę lotnych związków boroorganicznych. Jeszcze inną metodą jest mielenie jonowe i obróbka termiczna powłok tribologicznych [37]. Metody te, chociaż czasami wymagają drogich i specjalnie oczyszczonych surowców i drogiej aparatury, pozwalają na otrzymanie BN o bardzo wysokiej czystości i pozwalają na otrzymanie warstw azotku boru o strukturach bliskich strukturom monokryształu.

Pojedyncza warstwa azotku boru (BNS), którą poglądowo przedstawia rys. 2.6 jest pod względem geometrycznym podobna do grafenu, różni się jednak właściwościami chemicznymi i elektronicznymi. BNS są izolatorami elektrycznymi z pasmem wzbronionym  $\approx 5.9eV$  [38]. BNS można osadzać przez



Rysunek 2.6: Pojedyncza warstwa heksagonalnego azotku boru.

katalityczny rozkład borazyny w temperaturze  $\approx 1100^{\circ}C$  w układzie chemicznego osadzania z fazy gazowej, na powierzchni podłoża do około  $10cm^2$ . Ze względu na swoją heksagonalną strukturę i małe niedopasowanie sieciowe z grafenem, jest on wykorzystywany jako podłoże do urządzeń opartych na grafenie [38, 39].

Główne właściwości BNS:

- średni moduł Younga jest równy 0.865 TPa, a wytrzymałość na pękanie 70.5 GPa,
- przewodność cieplna należy do najwyższych wśród półprzewodników i izolatorów elektrycznych,
- jednowarstwowy azotek boru nie utlenia się do 700°C,
- jest bardzo dobrym podłożem dla grafeny, dwusiarczku molibdenu i wielu innych urządzeń elektronicznych i fonicznych opartych na materiałach 2D [40].

## 2.3 Symulacje ciekłych kryształów w ograniczonej objętości

Prekursorem badań nad dynamiką ciekłych kryształów w ograniczonej objętości był profesor Claudio Zannoni z Uniwersytetu w Bolonii. Kierowana przez niego grupa badawcza zbadała własności warstw mezogenu na powierzchni kryształów [6, 7] oraz porządkowanie się warstw mezogenów z rodziny nCB na powierzchni samorganizujących się organicznych monowarstw [8]. W szczególności wykazano, że morfologia i jakość (ilość defektów) tych samoorganizujących się podłoży znacząco wpływa na uporządkowanie warstwy mezogenu. Wykazano również, że istotny wpływ na uporządkowanie mezogenu ma również interfejs między cienką warstwą a „próżnią”, co może sugerować silny wpływ podciśnienia i konieczność opisu problemu za pomocą zachowania podobnego do krytycznego [7].

We wcześniejszych badaniach naszej grupy badawczej wykazano, że uporządkowanie ultracienkich cienkich warstw mezogenu n-cyjanobifenyli zaadsorbowanych na powierzchni nanorurek węglowych wykazuje efekty „odd-even”, podobnie do warstw zaadsorbowanych na powierzchni nanorurek węglowo-krzemowych (SiC), podczas gdy ten drugi system wykazuje bardziej selektywny wzór dyfuzji [4].

Uzyskane z symulacji komputerowych wyniki sugerują, że wprowadzenie polaryzacji substratu, jak ma to miejsce w przypadku nanorurek borowo-azotowych (BNNT), prowadzi do istotnych zmian w organizacji molekularnej i dynamice cienkich warstw mezogenu [5]. Rozkład kątowy cząsteczek na powierzchni BNNT znacznie różni się od układów zakotwiczonych na niepolarniej powierzchni o praktycznie identycznej morfologii i średnicy powierzchni. Polaryzacja podłoża poprawia globalne uporządkowanie filmu, ale także wprowadza pewne lokalne zniekształcenia w strukturze warstwy mezogenu. Te zniekształcenia prowadzą do znacznie zmienionej dynamiki, co zakłóca obserwowane w tego rodzaju systemach wzorce „odd-even”. Spolaryzowana powierzchnia BNNT indukuje wzrost parametru porządku dla wszystkich badanych molekuł z rodziny nCB w porównaniu z cienkimi warstwami na nanorurkach węglowych lub węglowo-krzemowych. Wielkość efektów „odd-even” jest podobna jak w przypadku warstw tworzących się na nanorurkach węglowych jako substratach. Poza zmianami stopnia uporządkowania obserwuje się tu znaczny spadek energii aktywacji dynamiki translacyjnej i rotacyjnej.

Zastąpienie niepolarnego substratu (nanorurka węglowa) polarnym odpowiednikiem (nanorurka borowo-azotowa) prowadzi do znacznego zwiększenia stopnia uporządkowania nematycznego przy jednoczesnym zmniejszeniu się wartości stałej dielektrycznej, co wynika z dominującej antyrównoległej orientacji mezogenów [5]. Przedstawione wyniki sugerują, że mezogeny domieszkowane nanocząstkami ferroelektrycznymi mogą być szczególnie interesujące pod kątem potencjalnych zastosowań w optoelektronice, ze względu na wymuszanie wzajemnej orientacji cząsteczek, zwiększenie uporządkowania i zmniejszenie energii aktywacji reorientacyjnej. Dodatkowo, kompozyty tego typu mogą zostać wykorzystane w konstrukcji anten dla sieci komórkowych 5G i 6G [41, 42].

## Rozdział 3

# Metodologia symulacji

Symulacja komputerowa jest eksperymentem komputerowym przeprowadzonym na modelu matematycznym danego układu lub zjawiska fizycznego, ekonomicznego, społecznego lub innego, przeprowadzonym za pomocą dedykowanego programu. Symulacje znajdują swoje zastosowanie w tych dziedzinach nauki, gdzie analityczne rozwiązanie problemu jest zbyt pracochłonne, kosztowne, a nawet niemożliwe. Wykorzystywana jest również dla rozrywki, np. w grach komputerowych. Obecnie symulacje komputerowe są wykorzystywane na szeroką skalę, jednak jej początki były dość trudne. Biorąc za przykład symulacje cieczy, to ich wczesne modele składały się z pudła z z umieszczonymi w środku metalowymi kulami [43]. Układ mechanicznie wprawiano w wibracje, dzięki czemu kule przemieszczały się na podobieństwo molekuł w cieczy. Jednak taki model miał kilka ograniczeń, choćby tych związanych z grawitacją działającą na kule. Pierwszą komputerową symulację cieczy przeprowadzono blisko 20 lat później, na komputerze MANIAC [44]. W tamtym czasie zostały także stworzone podwaliny metody Monte Carlo (MC), pozwalającej próbować przestrzeń stanów układu z wykorzystaniem liczb pseudolosowych i losowych modyfikacji układu.

Wraz z rozwojem technik komputerowych model MC został zastąpiony przez bardziej rzeczywisty, którym oddziaływania między atomami zostały opisane potencjałem Lennarda - Jonesa (LJ). Dzięki temu możliwe stało się porównywanie danych eksperymentalnych z danymi z symulacji komputerowych. Aby odzwierciedlić właściwości dynamiczne układu, posługiwano się odmienną techniką, tzw. dynamiką molekularną (MD), polegającą na rozwiązywaniu klasycznych równań ruchu. Pierwszą taką symulację przeprowadził Alder i Wainwright w 1957 roku [45]. Natomiast pierwsze zastosowanie potencjału LJ w symulacjach MD miało miejsce w 1964 roku [46]. W odróżnieniu od pierwszych symulacji MD, atomy już nie poruszały się ze stałą prędkością pomiędzy idealnie sprężystymi zderzeniami. Obecnie, w czasach szeroko rozwiniętej techniki komputerowej, możliwa jest w pełni atomowa symulacja dużych molekuł, np. białek. Wzrasta zainteresowanie układami w skali nano. Eksperymentalne badanie takich układów jest bardzo kosztowne, stąd od momentu pojawienia się komputerów o odpowiedniej mocy obliczeniowej, wykorzystuje się je do badań wstępnych. W ten

sposób symulacje wypełniają lukę pomiędzy teorią a eksperymentem.

### 3.1 Metoda dynamiki molekularnej

Dynamika molekularna jest techniką symulacji komputerowej, w której ewolucja czasowa układu wyliczana jest przez całkowanie klasycznych równań ruchu. Dla danego systemu obliczane są trajektorie w  $6N$  wymiarowej przestrzeni fazowej zbioru  $N$  oddziałujących ze sobą cząstek (atomów/molekuł), z których każda podlega klasycznym równaniom ruchu [47]. Jest to technika deterministyczna - znając położenia i prędkości (lub pędy) cząstek tworzących układ w pewnej chwili czasu, można ściśle określić dalszą ewolucję układu.

W symulacjach prowadzonych techniką MD w centrum zainteresowania są układy o skończonej liczbie stopni swobody, gdzie ruch określa równanie Lagrange'a: [48].

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

gdzie  $i = 1, 2, \dots$ , liczba stopni swobody układu  $S$ , a

$$L(q_1, q_2, \dots, q_S, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_S, t) = L(q, \dot{q}, t)$$

jest funkcją Lagrange'a badanego układu, zależną od współrzędnych, prędkości uogólnionych oraz czasu. Powyższe równania tworzą układ  $S$  równań różniczkowych drugiego rzędu dla  $S$  niewiadomych funkcji  $q_i(t)$  [49]. Rozwiązanie tego układu zależy od  $2S$  stałych. Aby je określić, należy znać warunki początkowe charakteryzujące badany układ, czyli wartości wszystkich położenia i prędkości w określonej chwili czasu przyjętej jako chwila początkowa.

W symulacjach komputerowych stosuje się równoważne ale wygodniejsze podejście związane z opisem stanu we współrzędnych kanonicznych. W tym przypadku energia układu jest przedstawiona w postaci funkcji Hamiltona:

$$H(p, q, t) = \sum_{i=1}^S p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t)$$

W powyższym równaniu pędy uogólnione wyrażają się wzorem:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

gdzie  $i = 1, 2, \dots, S$ . Równania ruchu Hamiltona (w zmiennych  $p$  i  $q$ ) zdefiniowane są następująco:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Powyższy układ 2S równań różniczkowych pierwszego rzędu jest równoważny układowi S równań Lagrange'a. Podobnie, jak w przypadku równań Lagrange'a, do rozwiązania konieczną jest znajomość początkowych położeń i prędkości/pędów molekuł lub atomów w układzie.

We współrzędnych kartezjańskich, funkcja Lagrange'a ma postać:

$$L = \sum_i \frac{m_i V_i^2}{2} - U(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

Równania ruchu przyjmują postać równań Newtona i są zdefiniowane następująco:

$$m_a \frac{d\vec{V}_a}{dt} = -\nabla_{r_a} U$$

$$\vec{F}_a = -\nabla_{r_a} U$$

Jeżeli zastosować formalizm hamiltonowski, hamiltonian jest dany wyrażeniem:

$$H = \sum_i \frac{m_i V_i^2}{2} + U$$

co we współrzędnych kartezjańskich daje następujące równania ruchu:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i}$$

$$\dot{p}_i = -\nabla U$$

## 3.2 Algorytm całkowania równań ruchu

W przypadku złożonych układów wielociałowych rozwiązanie równań Lagrange'a czy Hamiltona w sposób analityczny nie jest wykonalne, dlatego w metodzie MD stosuje się metodę różnic skończonych. Główne założenie tej metody polega na znajomości wszystkich położeń i prędkości w ściśle określonym czasie  $t$ . Mając wiedzę o prędkościach i położeniach w czasie  $t$ , można je obliczyć dla późniejszej chwili  $t + \Delta t$ , gdzie  $\Delta t$  jest dyskretnym przedziałem czasu, a równania ruchu są rozwiązywane krok-po-kroku. Niezmiernie istotnym jest tutaj dobór właściwego kroku czasowego, gdyż jest to jeden z determinantów poprawnego przebiegu symulacji. Inny krok czasowy będzie w przypadku superatomów, a inny dla symulacji w pełni atomistycznych.

Spośród istniejących algorytmów rozwiązywania równań ruchu najlepsze są te, które spełniają następujące warunki:

- są szybkie

- wymagają jak najmniejszej ilości pamięci
- możliwie najwierniej odtwarzają trajektorię ruchu cząsteczki/atomu
- umożliwiają ustawienie długich kroków czasowych
- zapewniają prawa zachowania energii, pędu i momentu pędu
- zapewniają odwracalność w czasie
- są łatwe w implementacji.

Jednym z bardzo często używanych algorytmów jest prędkościowa postać algorytmu Verleta (Velocity Verlet). Został on zaproponowany przez Swopa, Andersona, Berensa oraz Wilsona [50] i składa się z dwóch części. W pierwszej obliczane są położenia dla czasu  $t + \Delta t$  i prędkości dla czasu  $t + 0.5\Delta t$ :

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \Delta t \vec{V}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) \\ \vec{V}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) &= \vec{V}(t) + \frac{1}{2} \Delta t \vec{a}(t)\end{aligned}$$

Następnie, z nowych położen, obliczane są siły, przyspieszenia oraz prędkości dla czasu  $t + \Delta t$ :

$$\vec{V}(t + \Delta t) = \vec{V}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t \vec{a}(t + \Delta t)$$

Podstawiając do powyższego wzoru zdefiniowany wcześniej wzór na prędkość otrzymujemy algorytm obliczający położenia i prędkości dla czasu  $t + \Delta t$  w jednym kroku:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \Delta t \vec{V}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) \\ \vec{V}(t + \Delta t) &= \vec{V}(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)]\end{aligned}$$

Algorytm Velocity Verlet, oprócz swej szybkości i łatwości w implementacji jest również oszczędny jeżeli chodzi o pamięć RAM, gdyż wymaga przechowywania tylko 9N zmiennych.

### 3.3 Dynamika Langevina

W pracy został wykorzystany termostat Brungera–Brooksa–Karplusa [51]. Układ termostatowany tą metodą podlega ewolucji opisanej dynamiką Langevina. Równania ruchu Langevina są opisane następującymi wzorami:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= \vec{F}_i - \gamma_i \left[ \frac{\vec{p}_i}{m_i} - \vec{u}_i \right] + \eta_i\end{aligned}$$



Dla standardowego termostatu Langevina  $F_i$  jest siłą zachowawczą, która zależy tylko od położenia cząstek, a prędkość rozpuszczalnika  $\bar{u}_i$  jest równa 0.

$$\langle \eta_{i\alpha} \rangle = 0$$

$$\langle \eta_{i\alpha} \eta_{i\beta} \rangle = 2\gamma_i k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')$$

Aby uzyskać algorytm podobny do algorytmu Verleta należy skorzystać z ujęcia Fokkera - Plancka, uwzględniając rozwinięcia Kramersa - Moyala [52]:

$$\partial_t \rho(\Gamma; t) = (L_1 + L_2 + L_3 + L_4) \rho(\Gamma; t)$$

Powyższe równanie opisuje dyspatywny układ podlegający stochastycznej ewolucji, w której operatory są zdefiniowane następująco:

$$\begin{aligned} L_1 &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \frac{\bar{p}_i}{m_i} \\ L_2 &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{p}_i} \bar{F}_i \\ L_3 &= \sum_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial \bar{p}_i} \left[ \frac{\bar{p}_i}{m_i} - \bar{u}_i \right] \\ L_4 &= k_B T \sum_i \gamma_i \frac{\partial^2}{\partial \bar{p}_i^2} \end{aligned}$$

Używając rozwinięcia Trottera [53]:

$$\exp[(L_1 + L_2 + L_3 + L_4)\Delta t] = \exp\left[L_1 \frac{\Delta t}{2}\right] \cdot \exp[(L_2 + L_3 + L_4)\Delta t] \cdot \exp\left[L_1 \frac{\Delta t}{2}\right] + O(\Delta t^3)$$

$L_1$  zawiera tylko pochodne po położeniu cząstek, a  $L_2 + L_3 + L_4$  pochodne po pędzie. Uwzględniając powyższy fakt otrzymujemy algorytm rzędu  $O(\Delta t^3)$  aktualizujący położenia dla  $t + 0.5\Delta t$ , pędy dla  $t + \Delta t$  i ponownie położenia dla kolejnego pełnego kroku czasowego ( $t + \Delta t$ ). Dla tej sekwencji pierwsza aktualizacja pozycji jest zdefiniowana następująco:

$$\bar{r}_i(t + 0.5\Delta t) = \bar{r}_i(t) + 0.5\Delta t \frac{\bar{p}_i(t)}{m_i}$$

Dokładne rozwiązanie równania Langevina aktualizuje pęd w kolejnym kroku czasowym zgodnie z poniższym równaniem:

$$\bar{p}_i(\Delta t) = d_i(\Delta t)\bar{p}_i(0) + q_i(\Delta t)\Phi_i + \sigma(\Delta t)\zeta_i$$

$d_i(\Delta t)$ ,  $q_i(\Delta t)$  oraz  $\sigma(\Delta t)$  są parametrami, które można obliczyć na początku symulacji zgodnie z poniższymi definicjami:

$$\begin{aligned} d_i(\Delta t) &= \exp\left(-\frac{\gamma_i}{m_i} \Delta t\right) \\ q_i(\Delta t) &= \frac{m_i}{\gamma_i} \left[1 - \exp\left(1 - \frac{\gamma_i}{m_i} \Delta t\right)\right] \\ \sigma(\Delta t) &= \sqrt{m_i k_B T \left[1 - \exp\left(-2\frac{\gamma_i}{m_i} \Delta t\right)\right]} \end{aligned}$$

Zmienne losowe  $\zeta$  oraz  $\Phi$  są zgodnie z rozkładem Gaussa, nie są wzajemnie zależne, mają zerową średnią i jednostkową wariancję. Zatem, zakładając zerową wartość współczynnika  $\gamma$  i brak dodatkowej siły  $\eta_i$ , równania powyższe rozwiązując równań ruchu Lagrangea sprowadzają się do algorytmu Velocity-Verlet.

### 3.4 Potencjały oddziaływania

Potencjał oddziaływania, opisując oddziaływania w badanym układzie, jest podstawą symulacji MD i opiera się najczęściej na modelu w którym badany układ jest złożony z cząstek (w przypadku symulacji w pełni atomistycznych - reprezentujących atomy), które są połączone śprężynami reprezentującymi wiązania. W nomenklaturze angielskiej jest to nazywane valence force field. Można iść dalej i rozważać osobno ruch elektronów i jąder atomowych (przybliżenie Borna - Oppenheimera), jednak w przypadku mechaniki molekularnej ruch elektronów nie jest rozważany - energia potencjalna molekuly jest tylko funkcją położeń atomów.

Parametry potencjału są dobierane najczęściej w taki sposób, żeby wyniki symulacji komputerowych zgadzały się z wynikami otrzymanymi w eksperymencie. W przypadku układu izolowanego, całkowitą energię układu  $N$  oddziałujących ze sobą cząstek można wyrazić sumując poszczególne energie [54]:

$$E_N = E_1 + E_2 + \dots, + E_N$$

Energię izolowanego układu, składającego się z  $N$  nieoddziałujących cząstek można zapisać podobnie:

$$E'_N = E'_1 + E'_2 + \dots, + E'_N$$

Różnica między zdefiniowanymi powyżej energiami daje całkowitą energię oddziaływania układu  $N$  oddziałujących cząstek jako funkcję położeń:

$$U = E_N - E'_N = \sum_{i < j} V_2(r_1, r_2) + \sum_{i < j < k} V_3(r_1, r_2, r_3) + \dots + \sum_{i < j < k < \dots < N} (r_1, r_2, \dots, r_n)$$

W symulacjach komputerowych MD stosuje się przybliżenie, obcinając n-ciałowe rozwinięcie potencjału na oddziaływaniach trój- lub czterocząsteczkowych. Robi się tak gdyż zdefiniowanie wielociałowego oddziaływania jest skomplikowane, a ponadto, wraz ze zwiększaniem liczby oddziałujących ze sobą cząstek znacząco wzrasta czas obliczeń. W związku z tym potencjał oddziaływania wykorzystywany w symulacjach MD zapisuje się najczęściej w postaci:

$$V = V_{bond} + V_{angle} + V_{torsion} + V_{nonbond}$$

gdzie pierwsze trzy wrazy sumy odpowiadają za energię oddziaływania związanych atomów, a czwarty, ostatni, za energię niezwiązanych atomów.  $V_{bond}$  w powyższym wzorze zależy od położenia tylko dwóch atomów i opisuje zmianę energii związaną ze zmianą długości wiązania. Najczęściej jest to człon harmoniczny lub potencjał Morse'a.  $V_{angle}$  jest energią związaną ze zmianą kąta wiązania. Zależy ona od położenia trzech atomów.  $V_{torsion}$  uwzględnia energię związaną z obrotami atomów wokół osi wiązania. Ta składowa całkowitego potencjału zależy od współrzędnych czterech atomów. Rys. [WSTAWIĆ RYSUNEK] pokazuje reprezentację oddziaływań dwu, trój i czterocząsteczkowych w przypadku, gdy występują oddziaływania między związanymi atomami.

### 3.5 Potencjał CHARMM

CHARMM to skrót od Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics. Jest to potencjał szeroko wykorzystywany w symulacjach komputerowych dynamiki molekularnej, w szczególności w modelowaniu cząsteczek organicznych [55, 56, 57, 2, 58, 59, 3]. Funkcja energii w potencjale CHARMM jest opisana jako:

$$V_{CHARMM} = V_{bonded} + V_{nonbonded}$$

Pierwszy wyraz powyższego wzoru reprezentuje wiązania kowalencyjne, a drugi odpowiada za niewiążące interakcje między atomami lub cząsteczkami.  $V_{bonded}$  jest definiowana następująco:

$$V_{bonded} = V_{bond} + V_{angle} + V_{ub} + V_{dihedral} + V_{improper} + V_{cmap}$$

W poniższych wzorach definiujących poszczególne składowe  $V_{bonded}$   $K_i$  oznacza stałą siłową każdej interakcji.

Pierwszy wyraz reprezentuje zmianę długości wiązania chemicznego:

$$V_{bond} = \sum_{bonds} K_i^{bond} (r_i - r_0)^2$$

$V_{angle}$  odzwierciedla zmianę wartości kąta wiązania chemicznego:

$$V_{angle} = \sum_{angles} K_i^{angle} (\Theta_i - \Theta_0)^2$$

$V_{ub}$  oznacza składową energii Urey-Bradley. Jest to dodatkowy wyraz harmoniczny opisujący rozciąganie  $V_{bond}$  i zginanie kątowe  $V_{angle}$  korygując odległość pomiędzy pierwszym a trzecim atomem w wyrażeniu kątowym:

$$V_{ub} = \sum_{U-B} K_i^{ub} (b_i^{1-3} - b_0^{1-3})^2$$

Człon oposujący kąt dwusieczny reprezentuje poprawkę do całkowitej energii potencjalnej wynikającą z obrotu skrętnego czterech atomów wokół centralnego wiązania:

$$V_{dihedral} = \begin{cases} \sum_{dihedrals} K_i^{dihedral} (1 + \cos(n\varphi_i - y_i)), & n \neq 0 \\ \sum_{dihedrals} K_i^{dihedral} (\varphi_i - y_i)^2, & n = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

$V_{improper}$  jest związana z chiralnością atomów i stanowi składową energii  $E_{bonded}$ :

$$V_{improper} = \sum_{angles} K_i^{angle} (\omega_i - \omega_0)^2$$

$V_{cmap}$  w obecnej parametryzacji CHARMM, nie ma większego znaczenia w obecnej pracy, gdyż jest to składowa energii służąca do poprawy właściwości konformacyjnych szkieletów białek:

$$V_{cmap} = \sum_{cmap} e_{cmap}(\phi, \psi)$$

$V_{nonbonded}$  składa się z dwóch członów i reprezentuje wiązania niekowalencyjne:

$$V_{nonbonded} = V_{vdW} + V_{Coulomb}$$

Oddziaływania van der Waalsa modeluje się przy pomocy standardowego potencjału Lennarda-Jonesa 12 - 6 [60]:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

gdzie  $\varepsilon$  jest studnią potencjału,  $r$  odległością między cząstkami, a  $\sigma$  to skończona odległość, przy której potencjał międzycząsteczkowy wynosi zero.

Parametry interakcji między różnymi atomami wyznaczone są z reguł mieszania Lorentza-Berhelota:

$$\sigma_{ij} = 0.5(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$$

Drugim członem  $V_{nonbonded}$  są oddziaływania elektrostatyczne. Opisane są one przez prawo Coulomba:

$$V_{Coulomb} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$q_i$  oraz  $q_j$  są cząstkowymi ładunkami na atomach  $i$  oraz  $j$ , natomiast  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni.

Oddziaływania  $V_{nonbonded}$  są uwzględniane tylko do pewnej odległości. Ma to na celu uproszczenie obliczeń. Typowy promień obcięcia zwykle mieści się granicach 10 - 15 Å. W układach z warunkami brzegowymi (PBC - Periodic Boundary Condition), jak w przypadku tej pracy, nie można pominąć oddziaływań elektrostatycznych dalekozasięgowych [61]. W programach do symulacji MD, takich jak użyty przez mnie NAMD [62, 63], są już zaimplementowane algorytmy uwzględniające oddziaływania elektrostatyczne dalekiego zasięgu (sumowanie Ewalda [64] czy metoda siatki cząstek Ewalda (PME - Partition Mesh Ewald) [65]).

### 3.6 Elastyczny model cząsteczek z rodziny nCB

W niniejszej pracy wszystkie oddziaływania były modelowane w pełni atomistycznie lub na poziomie modelu United Atom [66, 67, 68, 69, 70]. W przypadku tego modelu molekuly mogą przyjmować różne konformacje przestrzenne. Na przykład n-butan może istnieć zarówno w konfiguracji trans, w której wszystkie atomy węgla znajdują się płaszczyźnie, jak i gauche, gdzie jeden atom węgla znajduje się poza płaszczyznę. Oznacza to, że zastosowany model jest dynamiczny w porównaniu z np. modelem molekuly sztywnej, bardziej odzwierciedlając rzeczywistość.

Z drugiej strony wykorzystanie pełnych potencjałów atomowych, obejmujących także wszystkie atomy wodoru, wymaga dużej mocy obliczeniowej. Aby zmniejszyć zapotrzebowanie na zasoby komputera przy jednoczesnym zastosowaniu modelu atomistycznego, zostało zastosowane przybliżenie united-atom (zjednoczonego atomu) [71]. W tym przybliżeniu grupy CH, CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> traktowane są jako odpowiednio sparametryzowane sferyczne miejsca interakcji. Oddziaływania między molekulami nCB w badanych układach były modelowane przy użyciu potencjału typu CHARMM [70]. W tabelach 3.1, 3.2, 3.3 oraz 3.4 podane są parametry pola siłowego (force field) CHARMM, ładunku elektrycznego oraz przybliżenie superatomów dla przykładowej molekuly 4-cyano-4-n-pentylobiphenylu.

Nanorurki (CNT), warstwy grafenowe (GS), jak i warstwy azotku boru (BNS) były traktowane jako sztywne. Oddziaływania pomiędzy BNS a molekulami mezogenicznymi były zamodelowane w identyczny sposób, jak w pracy Won i Aluru [1]. W badanych układach uwzględniono także polaryzację warstwy BNS poprzez przypisanie ładunku równego 0.4 e do atomów boru i ładunku -0.4 e do atomów azotu.

Tablica 3.1: Parametry CHARMM27 dla modelu molekuly 5CB

$E_{bond}$	$K_i/kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{-2}$	$r_0/\text{\AA}$
C00 - C0	95.9	1.42
C1 - C1	469.0	1.41
C00 - C1	469.0	1.41
C00 - C00	469.0	1.48
C2 - C2	95.9	1.54
C2 - C3	95.9	1.54
C0 - N	600.0	1.16
C00 - C2	317.0	1.51

$E_{angle}$	$K_i/kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{-2}$	$\Theta_0/degrees$
C2 - C2 - C2	63.0	112.4
C2 - C2 - C3	62.1	114.0
C3 - C2 - C3	62.1	114.0
C00 - C00 - C1	85.0	120.0
C1 - C00 - C1	85.0	120.0
C00 - C1 - C1	85.0	120.0
CY - C00 - C1	85.0	120.0
C00 - C0 - N	79.5	180.0
C1 - C00 - C2	70.0	120.0
C00 - C2 - C2	63.0	112.4

$E_{dihedral}$	$K_i/kcal\ mol^{-1}$	n	$y_i/degrees$
C00 - C1	2.65	2	180.0
C1 - C1	5.3	2	180.0
C2 - C00	0.5	6	0.0
N - C0 - C00 - C1	0.0	1	180.0
C2 - C2	0.6706	1	0.0
C2 - C2	0.1365	2	0.0
C2 - C2	1.4	3	0.0
C00 - C00	0.01	1	180.0
C00 - C00	0.692	2	180.0
C00 - C00	0.001	3	180.0
C00 - C00	1.064	4	0.0

### 3.7 Badane wielkości fizyczne

Właściwości badanych układów były analizowane dzięki obliczeniu kilku wielkości fizycznych, zarówno dynamicznych, jak i strukturalnych. Poniżej przedstawiam definicje analizowanych wielkości. Ruch termiczny cząsteczek w temperaturach wyższych od zera absolutnego jest nazywany dyfuzją.

Tablica 3.2: Parametry van der Waalsa

$V_{LJ}$	$\varepsilon/kcal\ mol^{-1}$	$2^{1/6}\sigma/2\ \text{\AA}$	m/u
N	-0.17	1.824	14.01
C0	-0.086	1.908	12.0
C00	-0.708	1.95	12.0
C1	-0.708	1.95	13.008
C2	-0.0705	2.035	14.016
C3	-0.105	2.05	15.024

Tablica 3.3: Wielkości ładunków

site	charge $ e $
N	-0.559
C1	0.767
C2	-0.804
C3 (CH), C4 (CH)	0.242
C5 (CH), C6 (CH)	0.156
C7	-0.211
C8	-0.33
C9 (CH), C10 (CH)	0.15
C11 (CH), C12 (CH)	0.196
C13	-0.64
C14 (CH2)	0.296
C15 (CH2)	0.03
C16 (CH2)	-0.056
C17 (CH2)	0.03
C18 (CH3)	-0.004

Tablica 3.4: Typy superatomów w modelu molekuly 5CB

typ atomu	nazwa superatomu	opis/hybrydyzacja
N	N	sp azot
C0	C1	sp węgiel (bez wodoru)
C00	C2, C7, C8, C13	$sp^2$ węgiel (bez wodoru)
C1	C3 - C6, C9 - C12	$sp^2$ węgiel (1 atom wodoru)
C2	C14 - C17	$sp^3$ węgiel (2 atomy wodoru)
C3	C18	$sp^3$ węgiel, (3 atomy wodoru)

Można ją zmierzyć przy pomocy odchylenia średniokwadratowego (MSD - Mean Square Displacement) określającego średnią odległość, na jaką przemieściły się oznaczone cząsteczki w przedziale czasu  $t$ . MSD definiuje się jako:

$$\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

Współczynnik dyfuzji  $D$  jest wielkością makroskopową, współczynnikiem transportu, obliczanym w tej pracy na podstawie MSD dzięki użyciu relacji Einsteina:

$$2Dt = \frac{1}{3} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle,$$

co można uprościć do wyrażenia:

$$\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle = 6Dt$$

Kolejną dynamiczną wielkością fizyczną omawianą w tej pracy jest znormalizowana funkcja autokorelacji momentu dipolowego TCF (Time Correlation Function) [72]. Jest ona zdefiniowana następująco:

$$\Phi(t) = \frac{\langle M(t)M(0) \rangle}{\langle M^2(0) \rangle}$$

gdzie

$$M(t) = \sum_{n=1}^N \mu_i(t)$$

gdzie  $N$  jest liczbą molekuł nCB w układzie, a  $\mu_i$  jest momentem dipolowym  $i$ -tej molekuly.

Relaksacja momentu dipolowego pojedynczej molekuly jest przybliżona pojedynczą funkcją KWW (Kohlrausch - Williams - Watts) zdefiniowaną następująco:

$$\phi(t) = e^{-(t/\tau_{KWW})^\beta}$$

W powyższym równaniu  $\tau_{KWW}$  jest miarą pewnego charakterystycznego czasu relaksacji, a  $0 < \beta < 1$  jest miarą rozkładu czasu relaksacji.

Obliczony średni czas relaksacji  $\tau$  jest kolejną wielkością prezentowaną i dyskutowaną w niniejszej pracy. Jest on zdefiniowany jako:

$$\tau = \int_0^\infty \phi(t) dt = \frac{\tau_{KWW}}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

gdzie  $\Gamma$  jest Eulerowską funkcją gamma.

Zależność temperaturowa średniego czasu relaksacji  $\tau$  jest często opisywana za pomocą prawa



Arrheniusa

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_\beta T}}$$

gdzie  $E_a$  jest energią aktywacji, a  $k_\beta$  jest stałą Boltzmana.

Wszystkie wielkości fizyczne omówione powyżej zostały obliczone przy pomocy napisanych w naszej grupie badawczej programów, które analizują trajektorie symulacji MD i na jej podstawie wykonują obliczenia.

Ostatnią wielkością, którą chciałam omówić jest masowy profil gęstości. Obliczenia profili gęstości zostały wykonane za pomocą narzędzie Density Profile Tool [73] - wtyczce analitycznej VMD [74], która oblicza jednowymiarowe projekcje różnych gęstości atomowych. Obliczenia prezentowane w niniejszej pracy zostały uśrednione po wybranych 30 ramkach trajektorii.

Chwilowy parametr porządku  $P_2(t)$  pozwala na zidentyfikowanie przejścia między fazą nematiczną a izotropową.  $P_2$  może być obliczony jako największa wartość własna macierzy porządku  $\vec{Q}$ , zdefiniowanego następująco:

$$\vec{Q} = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N [3\vec{u}_i(t) \otimes \vec{u}_i(t) - \vec{I}]}{2N} \right\rangle$$

W powyższym wyrażeniu  $\vec{u}(u)$  jest wektorem jednostkowym wzdłuż wybranej osi molekularnej,  $\vec{I}$  jest macierzą jednostkową o wielkości  $3 \times 3$ , a  $N$  jest całkowitą liczbą molekuł mezogenu. Uśrednienie jest przeprowadzane po wszystkich krokach czasowych trajektorii. Wektor własny odpowiadający najwyższej wartości własnej określa kierunek uporządkowania próbki jako całości, tzw director próbki. Sam parametr porządku  $P_2$ , obliczony dla warstwy, definiuje się następująco:

$$P_2(\cos(\Theta)) = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2(\Theta) - \frac{1}{2} \right\rangle$$

gdzie  $\Theta$  jest kątem pomiędzy directorem warstwy i wiązaniem CN w molekule mezogenicznej, zaś  $\langle \rangle$  oznacza uśrednienie po wszystkich molekułach w warstwie.

Uporządkowanie molekuł oraz ich stabilność termiczną można również zbadać stosując indeks Lindemanna [75, 76]. Indeks Lindemanna możemy zdefiniować jako:

$$\delta_L = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle},$$

gdzie  $r_{ij}$  to odległość między i-tą a j-tą molekułą/atomem, a nawiasy  $\langle \rangle$  oznaczają uśrednienie po wszystkich dostępnych krokach czasowych. Indeks Lindemana może być traktowany jako miara termicznego nieuporządkowania w układzie. Odejście od liniowej zależności termicznej indeksu lub przekroczenie wartości progowej 0.1 jest często traktowane jako wskaźnik przejścia fazowego ciało stałe - ciecz [77].

## Rozdział 4

# Badane układy

W przeprowadzonych przeze mnie badaniach wykorzystywałam technikę symulacji komputerowych MD (Molecular Dynamics). Symulacje zostały wykonane w różnych wersjach programu NAMD, począwszy od wersji NAMD 2.9, aż po wersję 2.14 [62, 63] tak, aby w kolejnych etapach badań wykorzystywać najnowszą dostępną wersję. Do wizualizacji otrzymanych wyników używałam programu VMD w wersji 1.9.2 lub nowszej, 1.9.3 [74]. Oprogramowanie VMD było także pomocne w przygotowaniu modeli badanych układów, generowaniu nanostruktur użytych w symulacjach (nanorurki, grafen, warstwy azotku boru), oraz do częściowej analizy otrzymanych wyników, np. do obliczania profilu gęstości, przygotowania zrzutów ekranów - wizualizacji badanych układów. Wyniki pozostałych wielkości fizycznych omawianych w tej pracy, m. in. średniego kwadratowego odchylenia, parametru porządku, funkcji autokorelacji momentu dipolowego, zostały obliczone przy pomocy zaimplementowanego oprogramowania do analizy trajektorii ruchu molekuł w badanych układach.

Przeprowadzone przeze mnie badania składały się z czterech etapów:

1. Badanie właściwości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy warstwami grafenowymi.
2. Badanie właściwości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy nanorurkami węglowymi.
3. Badanie właściwości molekuł 5CB we wnękach o różnej wysokości i różnym typie podłoża.
4. Badanie właściwości molekuł z rodziny nCB we wnękach o różnej wysokości i różnym typie podłoża.

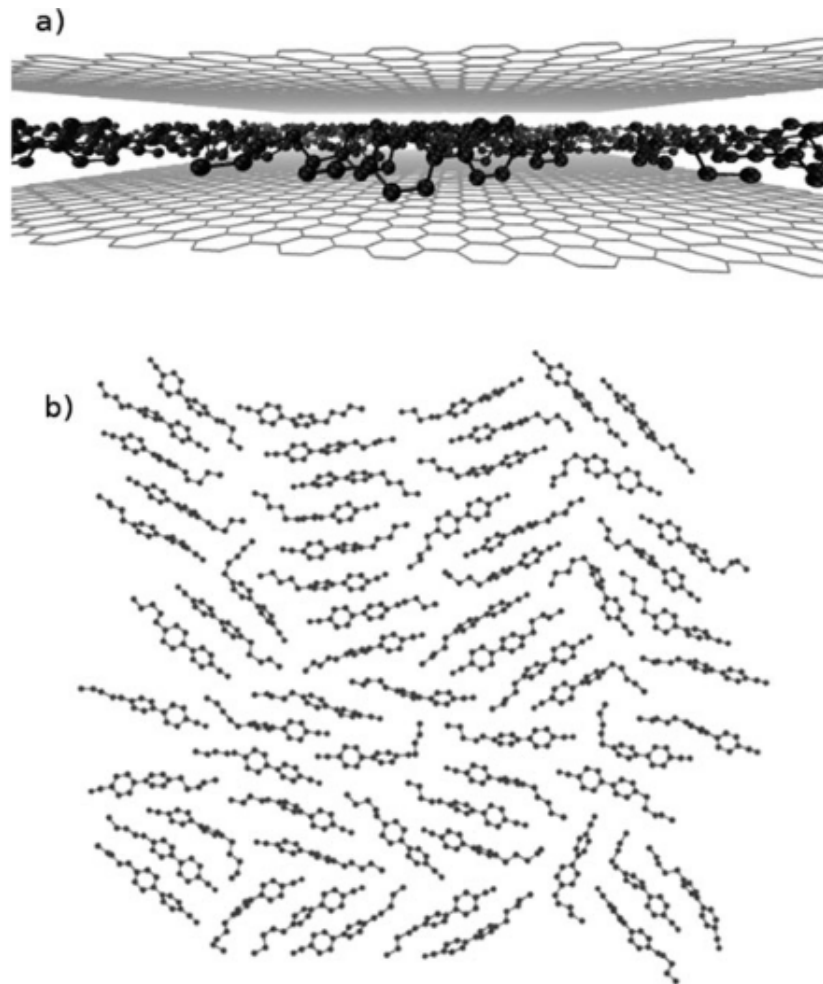
Zanim przejdę do omówienia poszczególnych etapów, chciałam omówić te parametry symulacji, które były dla nich wspólne. We wszystkich przeprowadzonych symulacjach krok czasowy był równy 1 fs. Promień obcięcia dla oddziaływań dalekozasięgowych był równy 15 Å. Oddziaływania elektrostatyczne były obliczane przy użyciu metody Partition Mesh Ewald. Równania ruchu całkowano za pomocą algorytmu Brungera–Brooksa–Karplusa zaimplementowanego w programie NAMD [51]. Temperaturę kontrolowano za pomocą termostatu Langevina, z przyjętym współczynnikiem tłumienia 5 ps<sup>-1</sup>. We wszystkich symulacjach użyto periodycznych warunków brzegowych, gdzie rozmiar wzdłuż osi x oraz y był porównywalny z rozmiarem GS, BNS lub macierzy CNT. Dzięki temu badane

układy można w płaszczyźnie  $x, y$  traktować jako nieskończone.

## 4.1 Badanie własności 5CB pomiędzy warstwami grafenowymi.

Badany układ składał się z 63 molekuł 5CB, które zostały umieszczone pomiędzy dwoma równoległymi warstwami grafenowymi o rozmiarach około  $70 \times 70 \text{ \AA}$ . W układzie zastosowane zostały periodyczne warunki brzegowe. Rozmiar komórki symulacyjnej był równy  $70.7 \times 72.4 \times 90.0 \text{ \AA}$ , przy czym istotne znaczenie miał rozmiar wzdłuż osi x i y, odpowiadający rozmiarowi płaszczyzn grafenowych. Wysokość komórki symulacyjnej nie miała istotnego znaczenia i była na tyle duża, żeby molekuly z przeciwnych stron układu nie oddziaływały same ze sobą wzdłuż osi z.

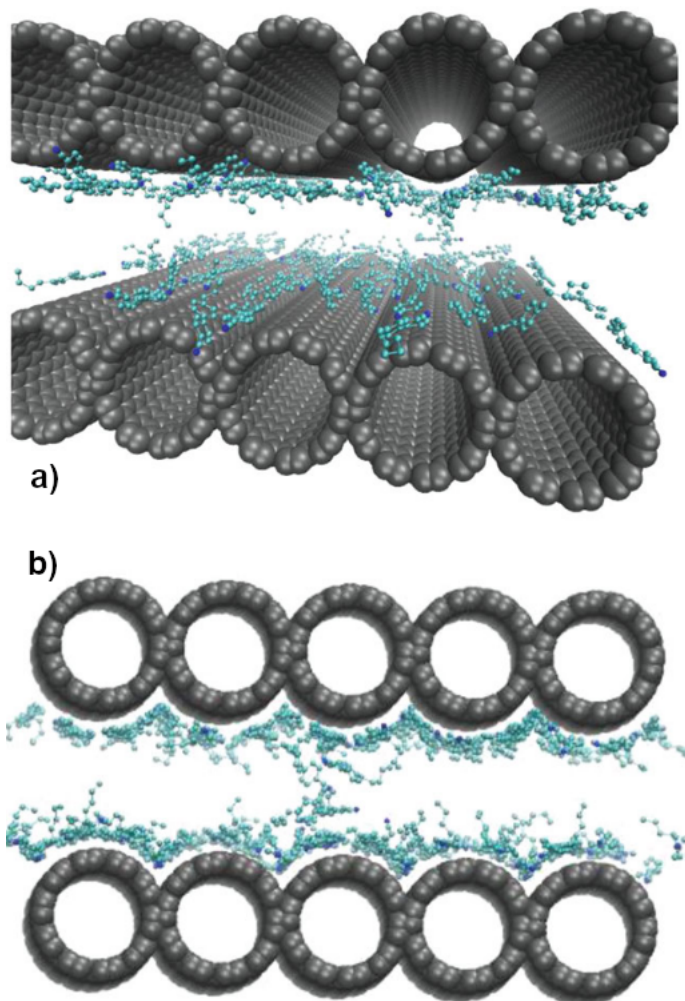
Symulacje przeprowadzono dla kilku odległości pomiędzy warstwami grafenowymi (9, 10, 11, 12, 13, 14, 16 i 18  $\text{\AA}$ ). Tę część symulacji przeprowadzono w temperaturze  $T = 270 \text{ K}$ . Każdy układ został wstępnie zównoważony przez 5 ns. Zarówno równoważenie, jak i tę część symulacji, podczas których zbierano dane do opracowania wyników, zostały przeprowadzone w układzie kanonicznym NVT (stała liczba cząstek, stała objętość, stała temperatura). Rys. 4.1 pokazuje przykładową konfigurację chwilową układu, w którym warstwy grafenowe znajdowały się w odległości 9  $\text{\AA}$  od siebie. Ten etap symulacji przeprowadzono w programie NAMD 2.9.



Rysunek 4.1: Konfiguracja chwilowa układu z warstwami grafenowymi odległymi od siebie o  $9\text{\AA}$ . a) widok z boku, b) widok z góry. Na rys. b) GS nie została pokazana.

## 4.2 Badanie własności 5CB pomiędzy nanorurkami węglowymi.

Wizualizacje badanego układu pokazano na rys. 4.2.



Rysunek 4.2: Konfiguracja chwilowa układu z dwoma macierzami nanorurek odległymi od siebie o  $l = 20 \text{ \AA}$ , w temperaturze 310 K. a) widok z włączoną perspektywą, b) widok ortogonalny.

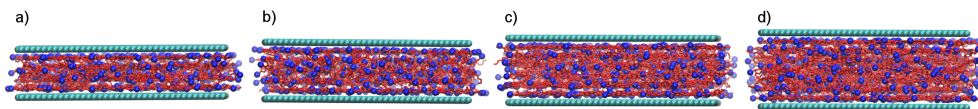
Zaprezentowany układ składał się ze 126 molekuł 5CB oraz 10 nanorurek tworzących dwie warstwy równoległe do siebie. Molekuły ciekłego kryształu umieszczone zostały pomiędzy warstwami z CNT. Badano właściwości układu dla trzech odległości między głównymi osiami CNT,  $d = 26, 31$  i  $36 \text{ \AA}$ , co odpowiada najmniejszym odległościom  $l = 15, 20$  i  $25 \text{ \AA}$  pomiędzy naprzeciwległymi

warstwami nanorurek. Rozmiar komórki symulacyjnej był równy  $75 \times 71.2 \times 100.0 \text{ \AA}$ . Wszystkie badane układy były wstępnie równoważone przez 5 ns. Symulacje przeprowadzono w zespole NVT. Badania przeprowadzono dla pięciu temperatur,  $T = 270, 290, 310, 330$  i  $350 \text{ K}$ , poczynając od najniższej. Układem startowym w wyższej temperaturze była konfiguracja końcowa w temperaturze niższej, przy czym, po podniesieniu temperatury, równoważono układ przez 1 ns. Dopiero później rozpoczynała się faza symulacji związana ze zbieraniem danych do wyników.

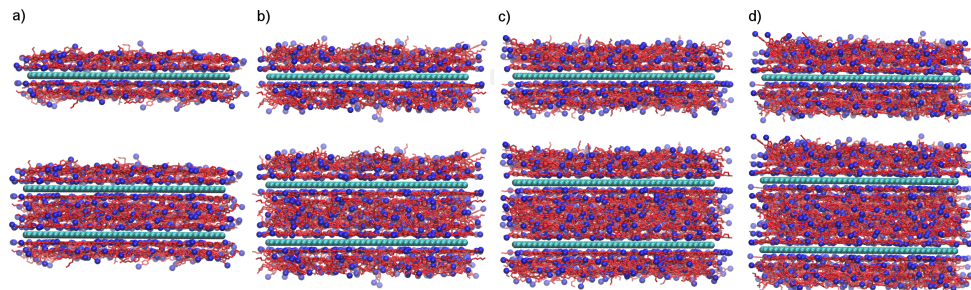
### 4.3 Badanie własności 5CB we wnękach o różnej grubości.

Celem tej części symulacji było zbadanie różnic w zachowaniu się molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy warstwami GS oraz BNS. Badano cztery układy, różniące się między sobą odległościami pomiędzy warstwami GS/BNS,  $d \approx 22, 26, 30$  i  $34 \text{ \AA}$ , jednak w odóżnieniu od pierwszej części badań, gdzie liczba molekuł 5CB pozostawała niezmienna, tutaj ilość molekuł mezogenu dobierano w taki sposób, aby gęstość atomów 5CB pomiędzy warstwami w każdym układzie była zbliżona. Stąd w najchudszym układzie znajdowały się 393 molekuły 5CB, a w kolejnych 483, 553, aż do 643 w najgrubszym.

Opisane powyżej układy badane były w dwóch różnych konfiguracjach - z jedną lub z dwoma warstwami substratu. Dodatkowo, konfiguracje różniły się rozmiarem komórki symulacyjnej wzdłuż osi  $z$ . W przypadku konfiguracji z jedną warstwą (oznaczaną w dalszej części pracy skrótem PBS) wartość ta była równa wysokości układu ( $\approx 22, 26, 30, 34 \text{ \AA}$ ) tak, żeby molekuły 5CB po przeciwnych stronach komórki symulacyjnej mogły ze sobą oddziaływać również wzdłuż osi  $z$ . W przypadku konfiguracji z dwoma warstwami (oznaczanymi w dalszej części pracy skrótem DSBS) rozmiary układów wzdłuż osi  $z$  były na tyle duże, żeby atomy warstw GS lub BNS, pomiędzy którymi znajdował się ciekły kryształ, nie oddziaływały ze sobą. Na rys. 4.3 oraz 4.4 zaprezentowano przykładowe konfiguracje startowe badanych układów, po procesie równoważenia. Rys. 4.4 składa się z dwóch wierszy. W górnym panelu pokazano oryginalną komórkę symulacyjną, natomiast dolny rząd przedstawia komórkę symulacyjną wraz z jej obrazem wzdłuż osi  $z$ .



Rysunek 4.3: Konfiguracje startowe układów DSBS z grafenem: a)  $d = 22 \text{ \AA}$ , b)  $d = 26 \text{ \AA}$ , c)  $d = 30 \text{ \AA}$ , d)  $d = 34 \text{ \AA}$ .



Rysunek 4.4: Konfiguracje startowe układów PBS z grafenem: a)  $d = 22 \text{ \AA}$ , b)  $d = 26 \text{ \AA}$ , c)  $d = 30 \text{ \AA}$ , d)  $d = 34 \text{ \AA}$ . Górny panel: bez włączonych warunków brzegowych, dolny panel: z włączonymi warunkami brzegowymi wzdłuż osi  $z$ .



Zamodelowanie badanych układów PBS odbyło się według następującej procedury. Na początku wygenerowałam dwa duże układy 5CB, pomiędzy którymi została umieszczona warstwa GS/BNS. Następnie układy te były równoważone w zespole izobaryczno - izotermicznym NPT, działającym wzdłuż osi z. W płaszczyźnie x, y rozmiar komórki symulacyjnej od początku był zdeterminowany przez rozmiary warstw i wynosił  $91 \times 90.4 \text{ \AA}$  zarówno dla GS, jak i BNS. Końcowym etapem było usunięcie nadmiaru molekuł 5CB tak, aby otrzymać układy pokazane na rysunku 4.4, i zrównoważenie każdego z nich w zespole NVT przez 30 ns w  $T = 350 \text{ K}$ .

Nieco inna procedura została zastosowana w przypadku układów DSBS, dla których punktem wyjściowym stały się układy PBS. W tym przypadku 5CB znajdujące się pod warstwą GS/BNS przeniesiono minimalnie powyżej tych znajdujących się ponad grafenem/azotkiem boru. Następnie od góry przyłożono kolejną warstwę GS/BNS w taki sposób, że odległość między nimi wzdłuż osi z była równa rozmiarowi analogicznego układu PBS. Tak przygotowane układy równoważono w  $T = 350 \text{ K}$  przez 30 ns, w zespole NVT.

Symulacje zostały przeprowadzone dla czterech temperatur: 290, 310, 330 i 350 K. Jak wspomniałam wcześniej, układy równoważone były w najwyższej temperaturze  $T = 350 \text{ K}$ . Z tego też powodu w tej części symulacji zastosowano procedurę chłodzenia pomiędzy kolejnymi temperaturami (konfiguracja końcowa otrzymana w temperaturze wyższej była startową dla temperatury niższej). Dodatkowo zmiana temperatury nie następowała skokowo - układy były powoli schładzane z interwałem  $-0.000002 \text{ K}$  krok<sup>-1</sup>. Następnie układy były dodatkowo równoważone przez 10 ns i dopiero wtedy następowała faza zbierania danych z symulacji. Każdy przebieg symulacji został powtórzony pięciokrotnie. Wyniki tej części symulacji omawiane w następnym rozdziale są uśrednieniem po niezależnych przebiegach. Te symulacje zostały przeprowadzone przy użyciu programu NAMD 2.12.

## 4.4 Badanie własności szeregu nCB we wnękach o różnej grubości.

Ta część badań jest rozszerzeniem badań opisanych w poprzednim podrozdziale i dotyczy molekuł 5CB, 6CB, 7CB i 8CB z szeregu cyjano-bifenyli. Z uwagi na znaczącą ilość układów do przesymulowania przy powtórzeniu wszystkich badań, ograniczono się tylko do konfiguracji DSBS i układów, gdzie odległość między warstwami GS wynosiła odpowiednio 22 i 34 Å. Nie symulowano także przypadków z warstwami azotku boru, ponieważ zarówno różnice pomiędzy PSB a DSBS, jak i pomiędzy GS a BNS zostały wykazane przy okazji badań opisanych w poprzednim podrozdziale.

W tym przypadku proces przygotowania modelu przebiegał inaczej niż poprzednio. Na początku, znając rozmiary grafenu, obliczono ile molekuł danego ciekłego kryształu ma się znaleźć w odpowiadającym układzie tak, żeby gęstość atomowa dla każdego systemu była taka sama i była zbliżona do eksperymentalnie zmierzonej gęstości 5CB. Następnie wygenerowano układy z odpowiednimi ilościami nCB, po czym dołożono do systemów warstwy GS (od góry i od dołu). Kolejnym etapem było wykonanie serii symulacji SMD (Steered Molecular Dynamic) z ustalonymi periodycznymi warunkami brzegowymi ( $91 \times 90.4$  Å w płaszczyźnie xy), podczas których zmniejszano grubość układu. Z uwagi na fakt, że podczas symulacji SMD przesuwana była tylko jedna warstwa GS z niewielką prędkością 0.5 m/s, udało się z bardzo dużą precyzją ustalić rozmiar układów na 22 i 34 Å, a nie z dokładnością  $\pm 1$  Å, jak w poprzednich systemach. Tak przygotowane układy były równoważone w  $T = 350$  K przez 30 ns, w zespole izotermicznym. Finalnie układy wyglądały bardzo podobnie do tych pokazanych na rys. 4.3 a i d. Warto nadmienić, że również systemy z 5CB zostały przygotowane według opisanej powyżej procedury - nie wykorzystano już istniejących. Z tego też powodu wyniki otrzymane dla 5CB w poprzednim i bieżącym etapie symulacji mogą się w niewielkim stopniu różnić.

Badania przeprowadzone zostały dla identycznych temperatur co poprzednio ( $T = 290, 310, 330$  i  $350$  K). Po zrównoważeniu w  $T = 350$  K układy zostały powoli ( $-0.000001$  K  $\text{krok}^{-1}$ ) schłodzone do  $T = 290$  K, następnie dodatkowo zrównoważone przez 10 ns i dopiero wtedy rozpoczęto zbieranie danych do wyników. Podobnie było w przypadku zmiany temperatury na wyższą - układy były podgrzewane ( $0.000001$  K  $\text{krok}^{-1}$ ), następnie równoważone 10 ns, po czym następowała faza zbierania danych do wyników. Badania wszystkich systemów powtórzono pięciokrotnie, a wyniki prezentowane w tej pracy są uśrednieniem po wszystkich otrzymanych trajektoriach. W tej części badań używano oprogramowania NAMD 2.14. Tabela 4.1 pokazuje ilości molekuł nCB w poszczególnych układach.

Tablica 4.1: Ilości molekuł nCB w poszczególnych układach.

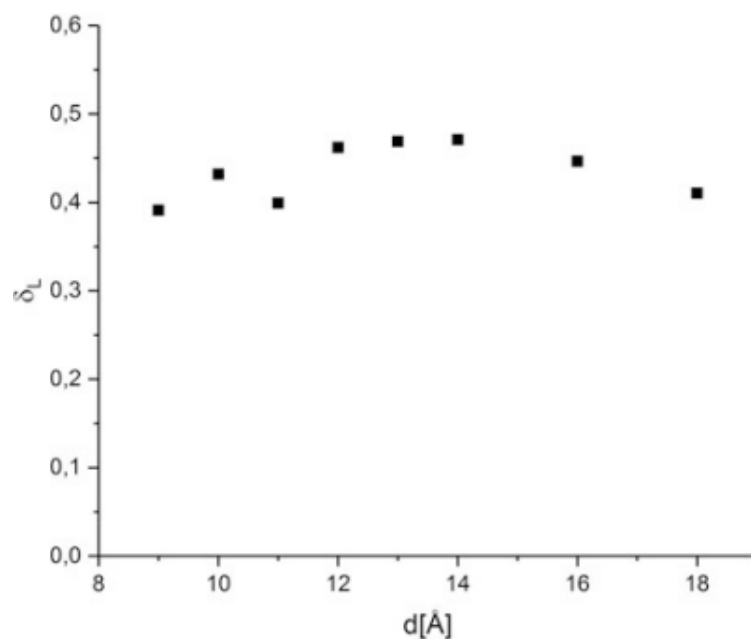
nCB	d = 22 Å	d = 34 Å
5CB	437	674
6CB	410	644
7CB	397	626
8CB	387	598

## Rozdział 5

# Dyskusja wyników

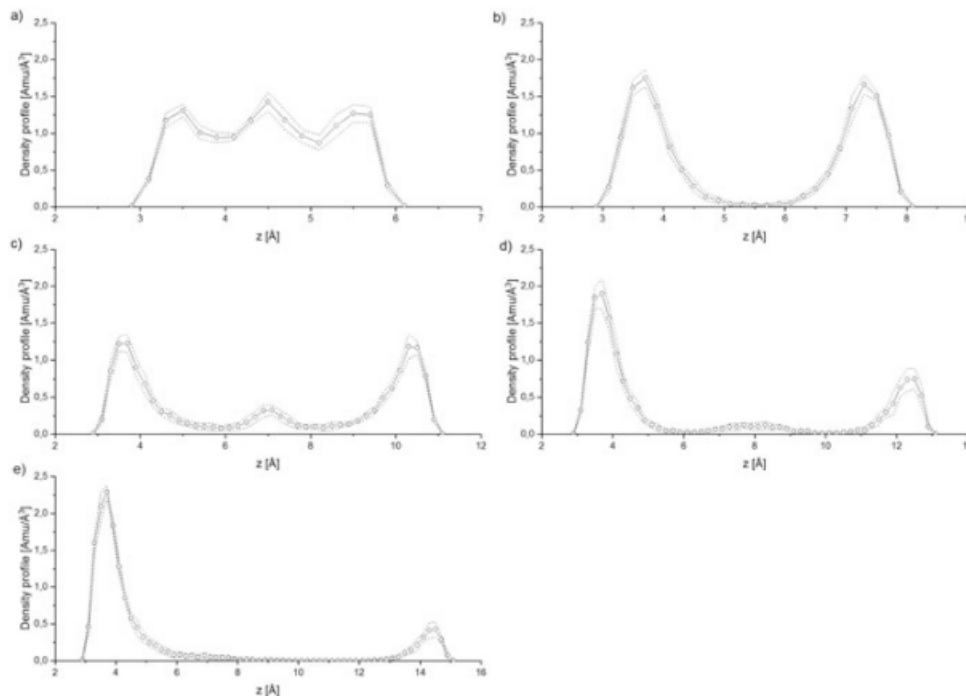
### 5.1 Badanie właściwości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy warstwami grafenowymi.

Omówienie wyników chciałam rozpocząć od analizy obliczonych wartości indeksu Lindemanna dla różnych odległości pomiędzy GS (rys. 5.1). Indeks Lindemanna można powiązać z ruchliwością czą-



Rysunek 5.1: Index Lindemanna obliczony dla molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy warstwami GS versus odległość między płaszczyznami grafenowymi.

steczek. Jak widać na rys. 5.1, molekuly 5CB wykazują największą ruchliwość dla odległości między warstwami GS równej 12, 13 i 14 Å. W przypadku mniejszej lub większej odległości pomiędzy grafenami ruchliwość 5CB jest mniejsza. Na podstawie tylko samego wykresu Lindemanna trudno jest podać przyczynę takiego zachowania molekul ciekłego kryształu. Z tego też powodu przygotowałam wykresy profili gęstości 5CB dla kilku odległości między płaszczyznami grafenowymi (rys. 5.2).



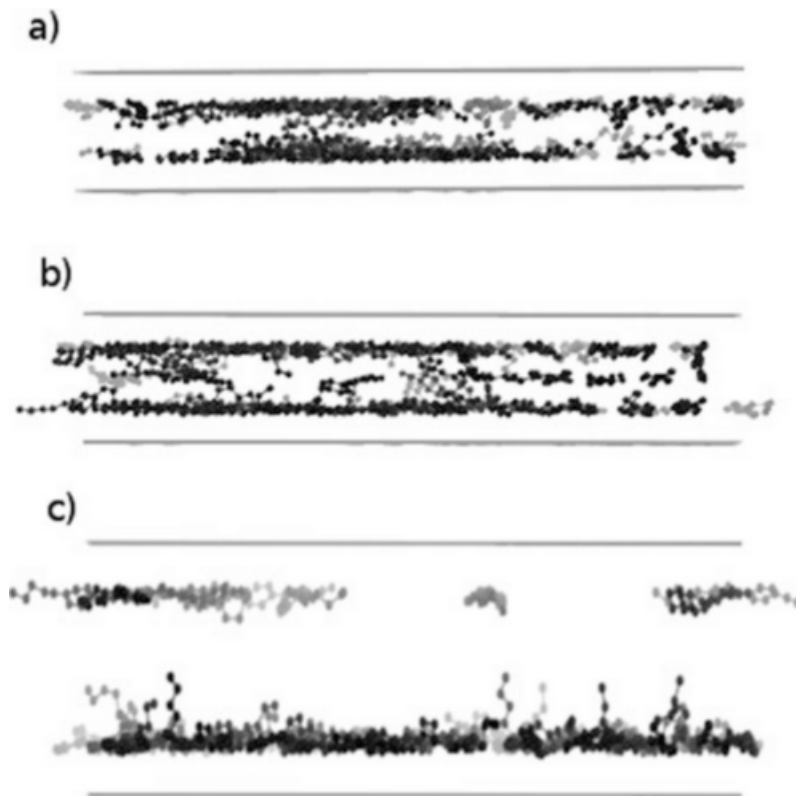
Rysunek 5.2: Profile gęstości, wzdłuż osi  $z$ , dla molekul 5CB umieszczonych pomiędzy płaszczyznami grafenowymi w odległościach: a) 9 Å, b) 11 Å, c) 14 Å, d) 16 Å, e) 18 Å.

Dla najmniejszej odległości 9 Å widać równomierny rozkład molekul 5CB. Na wykresie 5.2a) są wprawdzie widoczne trzy maksima, jednak różnica między nimi a minimami jest bardzo niewielka i wynosi około  $0.5 \text{ AMU } \text{Å}^{-3}$ . Dodatkowo, odległość między maximami, równa w przybliżeniu 1 Å potwierdza fakt równomiernego rozłożenia molekul w odróżnieniu od tworzenia się warstw, na co wskazywać by mógł sam kształt rys. 5.2a). Ostatecznym potwierdzeniem równomiernego rozkładu molekul jest rys. 4.1, z którego można także wywnioskować, że pomiędzy GS 5CB układa się w sposób charakterystyczny dla ciekłego kryształu tworząc domeny, w których molekuly są ułożone względem siebie równolegle bądź antyrównolegle.

Molekuly 5CB w przypadku kolejnego pokazanego systemu (rys. 5.2b)) rozlokowane są blisko GS, natomiast zwiększając odległość między warstwami grafenowymi widzimy, że układ staje się mniej stabilny. Dla odległości 14 i 16 Å pojawia się niewielkie trzecie maksimum, które w zestawieniu z

rys. 5.2e), dla największej odległości między BS sugeruje, że molekuly ciekłego kryształu przemieszczają się od jednej GS do drugiej. Płaszczyzny grafenowe można w tym przypadku potraktować jako dwa równoważne minima energii, a molekuly 5CB tworzą warstwę na losowo wybranej GS. Tym należy tłumaczyć wzrost dynamiki układu widoczny na rys. 5.1, zaś kluczową rolę w tym wzroście odgrywa zjawisko adsorpcji fizycznej. Dominujące w obserwowanym wzroście ruchliwości 5CB są oddziaływania van der Waalsa między adsorbentem (molekuly mezogenu), a adsorbentem (GS).

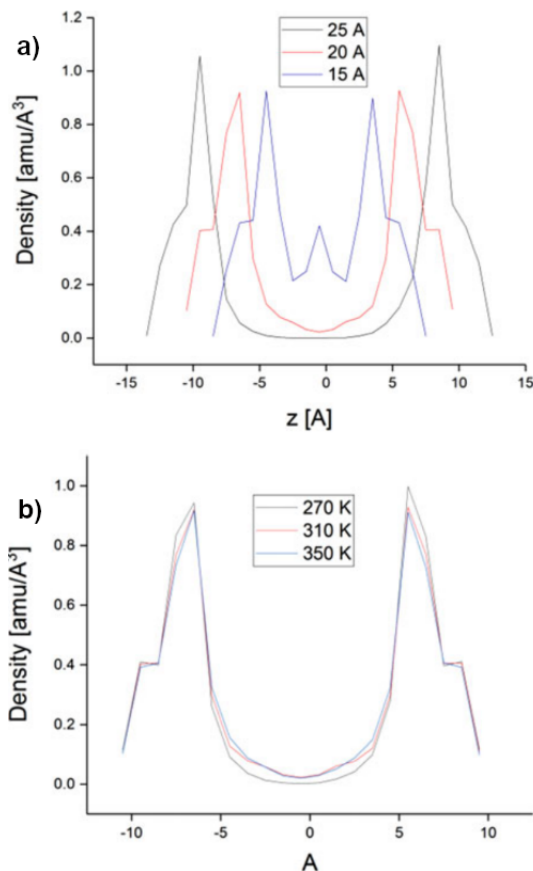
Potwierdzenie powyższego wniosku można znaleźć na konfiguracjach chwilowych pokazanych na rys. 5.3. W przypadku rys. a) i b) widać 5CB przemieszczające się od jednej GS do drugiej, natomiast na rys. c) nie widać żadnych molekul w środkowej przestrzeni. Zauważyć też można różną ilość molekul ciekłego kryształu przy każdym z grafenów, co znalazło swoje odzwierciedlenie na rys. 5.2e).



Rysunek 5.3: Konfiguracje chwilowe układów o odległościach między GS równych: a) 13 Å, b) 14 Å, c) 15 Å.

## 5.2 Badanie właściwości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy nanorurkami węglowymi.

Omówienie tej części symulacji chciałabym rozpocząć od analizy wykresów profili gęstości molekuł 5CB (Rys. 5.4). Wyraźnie widoczne maksima znajdują się bezpośrednio przy macierzach CNT w

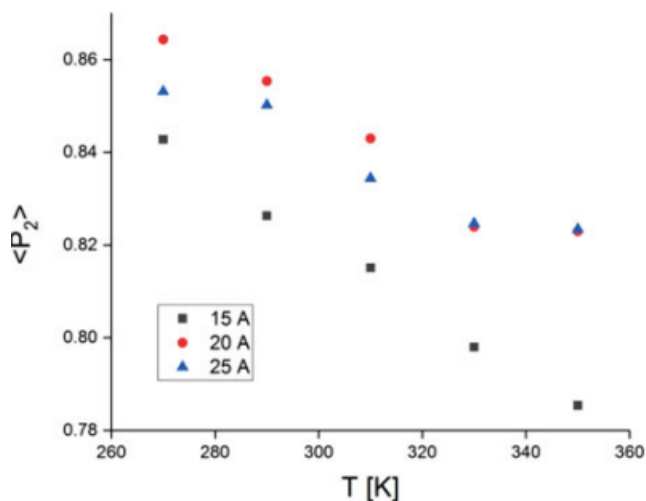


Rysunek 5.4: Profile gęstości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy macierzami CNT. a) w funkcji odległości  $l = 15, 20$  i  $25$  Å między CNT,  $T = 310$  K, b) w funkcji temperatur  $T = 270, 310$  i  $350$  K,  $l = 20$  Å.

przypadku każdej odległości między nimi (rys. 5.4a)), co oznacza, że właśnie tam tworzą się warstwy ciekłego kryształu. Molekuły 5CB zajmują również wnęki między nanorurkami, ponieważ maksima te rozszerzają się w stronę macierzy CNT (można to zaobserwować dla wartości około  $0.5 \text{ AMU} \text{ \AA}^3$ ). Opisane zachowanie molekuł ciekłego kryształu jest widoczne na rys. 4.2. W każdym badanym układzie utworzyły się dwie warstwy 5CB, a w układzie w którym odległość między macierzami CNT jest najmniejsza widać również zaczątki trzeciej. Można to przypisać frustracji molekuł ciekłego kryształu, które znajdują się pomiędzy dwoma równoważnymi centrami energetycznymi. W

systemach, gdzie odległość między CNT jest większa, bardziej korzystne energetycznie jest ułożenie się na jednej z warstw najbliższych macierzy substratu. Rys. 5.4b) pokazuje zmiany w profilu gęstości dla różnych temperatur. Zauważyć można, że wzrost temperatury prowadzi do częściowej desorpcji układu spowodowanej albo desorpcją miękkich łańcuchów alkilowych albo wręcz całych molekuł 5CB. Większy wkład ma tutaj desorpcja łańcuchów alkilowych - podczas wizualnej analizy trajektorii symulacji desorpcja całych molekuł ciekłego kryształu była dość rzadko obserwowana.

Wartości parametru porządku drugiego rzędu  $P_2$ , obliczone dla molekuł 5CB są pokazane na rysunku rys. 5.5. Wysokie wartości  $P_2$  zarówno dla badanych temperatur, jak i różnej odległości między macierzami CNT wskazują, że w każdym przypadku molekuly mezogenu znajdują się w fazie nematycznej. Można zauważyć, że dla odległości  $l = 15 \text{ \AA}$  między CNT wartości te są nieco niższe. Jest to spowodowane pojawieniem się trzeciej, szczytkowej warstwy 5CB (rys. 5.4a)), w której znajduje się niewiele molekuł i dysponują one, w porównaniu do tych znajdujących się blisko CNT, większą objętością swobodną. W efekcie prowadzi to do ich większej ruchliwości i zmniejszenia uprządkowania całego układu. Wartości  $P_2$  spadają wraz ze zwiększaniem się temperatury układów. Jednak, jak można zauważyć dla większych układów ( $l = 20$  i  $25 \text{ \AA}$ ), spadek ten jest łagodzony przez silną adsorpcję 5CB we wnękach między nanorurkami. Molekuly, które się tam znajdują nie mogą się obracać ani desorbować z powierzchni adsorbentu. Dzięki temu skutecznie stabilizują układ, najmniejsza wartość  $P_2$  dla układów o  $l = 20 \text{ \AA}$  i  $l = 25 \text{ \AA}$  jest równa 0.82.

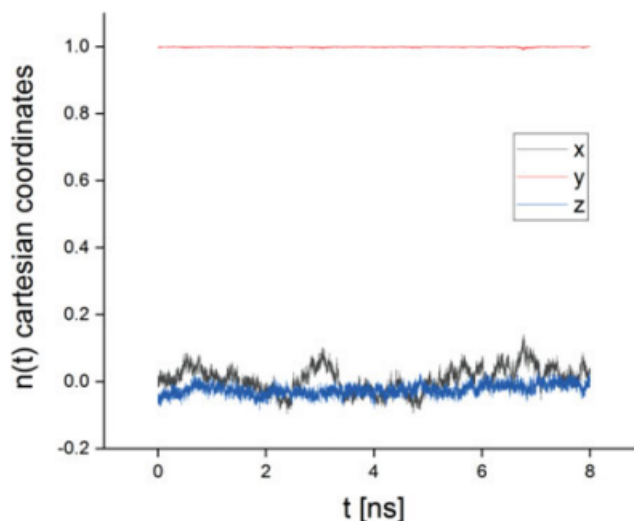


Rysunek 5.5: Uśrednione wartości parametru porządku drugiego rzędu obliczone dla molekuł 5CB.

W odróżnieniu od materiałów używanych przez mnie w innych badaniach (warstwy grafenowe, warstwy azotku boru), w macierzy CNT główne osie nanorurek wyróżniają jeden z kierunków na płaszczyźnie. Aby określić, w jakim stopniu wpływa to na porządkowanie się systemu, obliczyłam składowe współrzędnych kartezyjskich directora układu. Ich ewolucję przedstawiam na rys. 5.6.

Na rys. 5.6 widać, że wyróżniona jest składowa directora wzdłuż osi  $y$ , co jest zgodne z głównymi

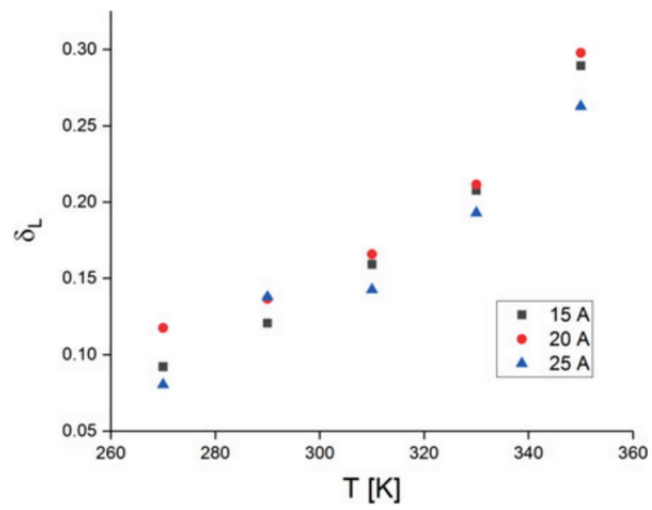




Rysunek 5.6: Ewolucja czasowa składowych directora dla próbki 5CB umieszczonej pomiędzy macierzami CNT.

osiami nanorurek w macierzach. Ta cecha przyczynia się do zwiększonej stabilności fazy nematycznej, w której znajduje się 5CB. Porównując to z czystym klastrem 5CB badanym przez [70], również za pomocą symulacji MD, widać wyraźnie różnicę w stabilności pomiędzy tymi dwoma układami. W przypadku czystej próbki molekuł 5CB, przejście fazowe nematyczno-izotropowe zachodzi już w temperaturze  $T = 310$  K, podczas gdy w układzie z podłożem CNT warstwa nematyczna pozostaje stabilna nawet w temperaturze  $T = 350$  K.

Pomocne w analizie dynamiki molekuł 5CB są wartości indeksu Lindemanna, pokazane na rys. 5.7. Wraz ze wzrostem temperatury w obliczonych wartościach indeksu Lindemanna nie pojawiają się nieciągłości, które mogłyby wskazywać na przejścia fazowe w układach. W badanym zakresie temperatur układy pozostają w tej samej fazie. Układ, w którym odległość między macierzami CNT wynosi  $20 \text{ \AA}$  cechuje największa mobilność. Jednak mając na uwadze dostępną przestrzeń swobodną, układem charakteryzującym się największą dynamiką powinien być ten o największej odległości pomiędzy substratem. Uzyskane wyniki sugerują natomiast, że dynamika w układzie jest wypadkową dostępnej przestrzeni swobodnej oraz adsorpcji molekuł 5CB do podłoża i ograniczenia ich reorientacyjnych stopni swobody głównie we wnękach pomiędzy CNT.

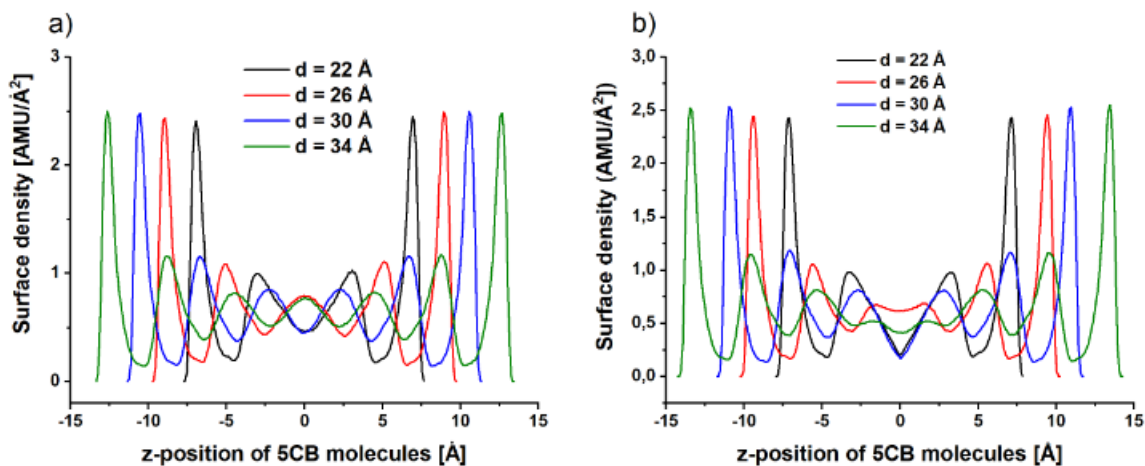


Rysunek 5.7: Charakterystyka temperaturowa indeksu Lindemanna dla molekuł 5CB.

### 5.3 Badanie wpływu warunków geometrycznych i substratu na właściwości mezogenu.

Ułożenie molekuly 5CB w badanych układach jest determinowane przez wiele czynników, takich jak warunki brzegowe w płaszczyźnie xy, ograniczenie w postaci warstw GS/BNS wzdłuż osi z, oddziaływanie z innymi 5CB oraz z atomami substratu, temperaturę itd. W konsekwencji działania wyżej wymienionych czynników we wszystkich badanych układach molekuly ciekłego kryształu porządkują się tworząc warstwy równoległe do płaszczyzn GS lub BNS. Optycznie można to zaobserwować na rys. 4.3 oraz 4.4. Nawet w trakcie analizy zrzutów ekranu można zauważyć, że warstwy 5CB znajdujące się bliżej GS są bardziej rozróżnialne w porównaniu do tych w środku układu. Liczba utworzonych warstw ciekłego kryształu zależy od grubości układu (odległości pomiędzy warstwami GS/BNS).

Jak wspomniano wcześniej, w trakcie symulacji zarówno geometria układu jak i oddziaływania w jego wnętrzu indukują formy uporządkowania mezogenów. Skutkiem tego powstają warstwy 5CB. Aby określić ich ilość w poszczególnych układach, przygotowałam wykresy uśrednionych profili gęstości powierzchniowej (rys. 5.8). W przypadku układów PBS profile gęstości zostały przesunięte w poziomie a dane przeliczono w taki sposób, żeby były łatwo porównywalne z systemami DSBS. Jedynie w obszarze centralnym rys. 5.8b) pojawiły się artefakty pochodzące z tego przesunięcia. Wykresy dla profili gęstości z warstwa/warstwami azotku boru wyglądają bardzo podobnie i dlatego nie są prezentowane.



Rysunek 5.8: Profile gęstości molekuł 5CB dla układów z GS w temperaturze 290 K dla modelu a) DSBS i b) PBS.

Liczba warstw 5CB, które się utworzyły wynosi 4, 5, 6 i 7 dla układów o wielkości wzdłuż osi z odpowiednio 22, 26, 30 i 34 Å. Ilości te są takie same zarówno dla systemów DSBS, jak i PBS.

Biorąc pod uwagę wartości profilu gęstości można zauważyć, że warstwy 5CB najbliższe GS/BNS są najgęstsze. Są także lepiej określone w porównaniu do warstw wewnętrznych, gdyż odpowiadające im piki są lepiej zdefiniowane (w ujęciu półszerokości). Maksima odpowiadające warstwom wewnętrznym są mniej określone, co wskazuje na większą grubość tych warstw w porównaniu z tymi najbliższymi GS/BNS. Na rys.5.8 widać także, że wartości maksimów są do siebie zbliżone, co jest zgodne z założeniem tej części symulacji - każdy symulowany układ ma podobną gęstość. Całkowite gęstości układów są podane w 5.1.

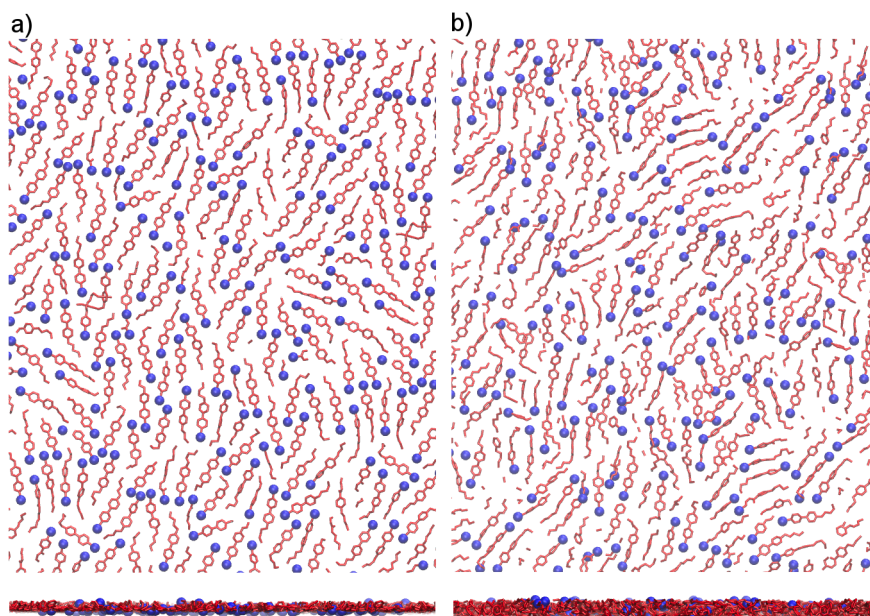
Tablica 5.1: Gęstości badanych układów [AMU / Å<sup>3</sup>]

Size of the system	GRA (DSBS)	BNS (DSBS)	GRA (PBS)	BNS (PBS)
d = 22 Å	0.546	0.566	0.546	0.557
d = 26 Å	0.563	0.573	0.554	0.573
d = 30 Å	0.571	0.579	0.571	0.579
d = 34 Å	0.581	0.590	0.581	0.590

Na rys. 5.9 pokazano organizację molekuł w warstwach - najbliższej (lewy panel) i najdalszej GS (prawy panel). Różną organizację 5CB w warstwach można zauważyć nawet w przypadku wizualnej analizy przykładowego układu. Co prawda w obu warstwach molekuly ciekłego kryształu układają się w taki sposób, żeby utworzyć domeny, jednak domeny w warstwie najbliższej GS są bardziej widoczne i większe, co można zauważyć dzięki obserwacji rozkładu atomów azotu reprezentowanych na rysunku przez duże, niebieskie sfery. Dolny panel rys. 5.9 pozwala zauważyć znaczącą różnicę w grubości warstw - te bardziej oddalone od GS są widocznie grubsze, co znalazło swoje odzwierciedlenie na rys. 5.8.

Różne ułożenie molekuł w warstwach a także różnice w ich grubości będą miały wpływ na parametr porządku drugiego rzędu P2, pokazany na rys. 5.10 oraz 5.11. Rysunki te prezentują uśredniony parametr porządku w warstwach, których rozmiary zostały oszacowane na podstawie analizy wykresów profili gęstości. Dla każdej warstwy został obliczony średni P2, a uzyskane wyniki potwierdzają wnioski wynikające z wizualnej analizy badanych układów. W każdym badanym przypadku parametr porządku w warstwach znajdujących się bliżej substratu jest wyższy, niż w warstwach środkowych.

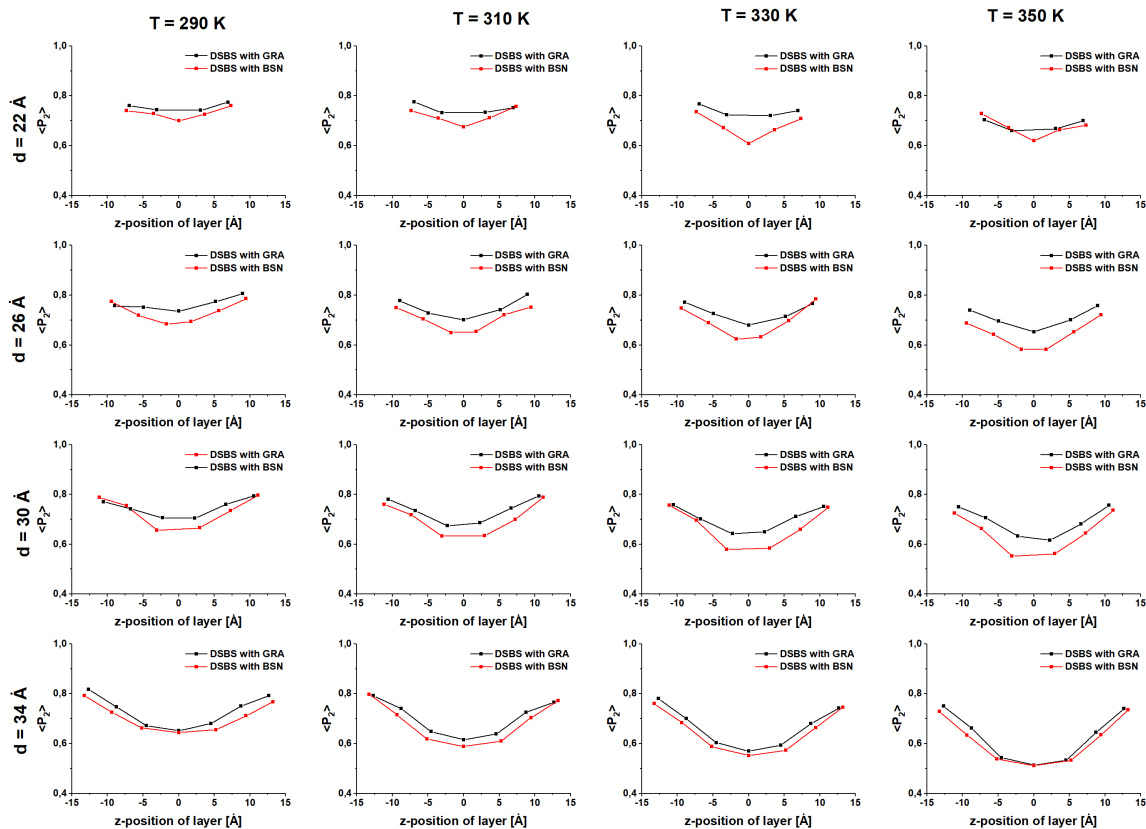
Innym, łatwo zauważalnym, trendem jest wyższe uporządkowanie układów z GS. Odnosi się to zarówno do układów DSBS jak i PBS. Efekt ten można przypisać większej jednorodności i gładkości powierzchni grafenu w porównaniu z powierzchnią zbudowaną z azotku boru. Badane układy zostały przygotowane w taki sposób, żeby ich objętość była prawie identyczna, niezależnie od tego, czy substratem jest GS czy BNS oraz czy mamy do czynienia z układem DSBS czy PBS. Pomimo tego występują różnice w ilości warstw, które się utworzyły. W przypadku dwóch najmniejszych układów (22 Å i 26 Å), w systemach z grafenem występuje szeroka, słabo zdefiniowana warstwa. W przypadku układów z BNS ta pojedyncza warstwa zostaje rozdzielona na dwie. Ten podział występuje zarówno dla układów z jedną, jak i z dwoma warstwami GS/BNS i może być wynikiem wyższej energii



Rysunek 5.9: Organizacja molekuł w warstwie w układzie PBS z grafenem i o wielkości  $26 \text{ \AA}$ ,  $T = 350 \text{ K}$ : a) rozkład molekuł w warstwie najbliższej do grafenu: b) rozkład molekuł w warstwie najdalszej od GS. Górne panele - widok z przodu, dolne panele - widok z boku. Celem lepszej analizy układu atomy azotu zostały pogrubione i pokolorowane na niebiesko.

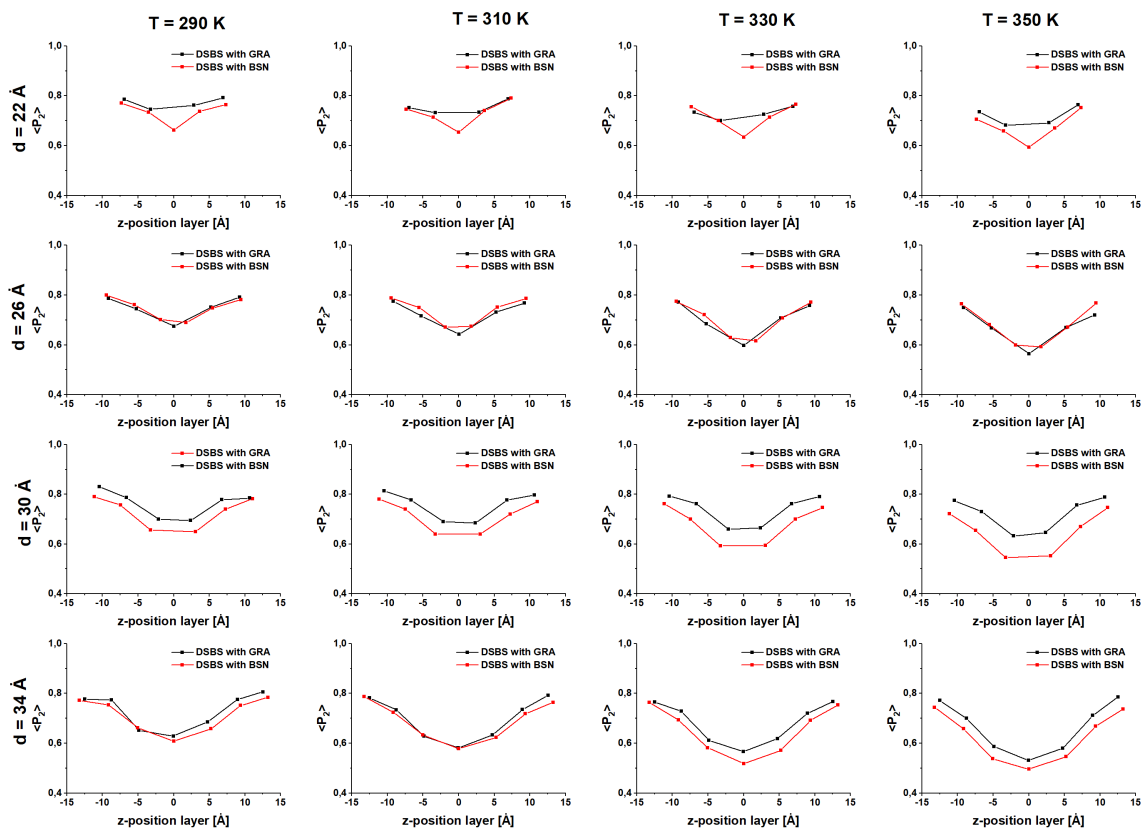
oddziaływań między molekułami 5CB a BNS. Jak wspomniano wcześniej, homogeniczna warstwa GS jest bardziej "gładka" w porównaniu to warstwy azotku boru. Silniejsze oddziaływania van der Waalsa w układach z azotkiem boru w większym stopniu eliminują frustrację cząsteczek ciekłego kryształu, nawet tych znajdujących się w większej odległości od substratu. O tym, że oddziaływania 5CB z BNS są silniejsze niż z GS można się przekonać analizując wykresy 5.10 i 5.11, gdzie widać, że skrajne warstwy 5CB układów z BNS znajdują się nieco bardziej na zewnątrz" (w więc bliżej tego substratu) w porównaniu do GS. Pozwoliło to, w układzie  $22 \text{ \AA}$  na utworzenie się dodatkowej warstwy, a w układzie  $26 \text{ \AA}$  na podział środkowej na dwie.

W układach  $26 \text{ \AA}$  jest widoczna różnica między systemami DSBS i PBS. Jest to jedyny przypadek, kiedy w układzie PBS jest widoczne wyższe uprządkowanie w przypadku warstwy azotku boru. W przypadku systemu DSBS częściowo spolaryzowane cząsteczki 5CB mają tendencję do pozostawania zorientowanymi w płaszczyźnie, podczas gdy w modelu PBS bardziej widoczne są drgania directora poza płaszczyzną, czyli wzdłuż osi z. Opiswany efekt jest najbardziej widoczny dla warstwy najbardziej oddalonej od GS (i najgrubszej zaobserwowanej - rys. 5.9, prawy dół). Częstsze drgania wzdłuż osi z mogą być związane z dalekosiężnymi oddziaływaniami elektrycznymi układu z jego własnymi kopiami co minimalizuje ogólny moment dipolowy i prowadząc do szerszego rozkładu orientacji molekularnych.

Rysunek 5.10: Parametr porządku  $P_2$  w układach DSBS

Rys. 5.12 pokazuje przemieszczenie średniokwadratowe (MSD) molekuł 5CB. MSD zostało obliczone w płaszczyźnie  $xy$  oraz wzdłuż osi  $z$  (tylko prawy górny panel). Przemieszczenie wzdłuż osi  $z$  jest o rząd wielkości mniejsze od tego w płaszczyźnie  $xy$ .

Co więcej, w przypadku ruchu wzdłuż osi  $z$  widać różnice między układami DSBS i PBS. W modelu PBS warstwy oddziałują z ich okresowymi warunkami brzegowymi pomnożonymi w kierunku  $z$ , co skutkuje większym ruchem translacyjnym w tym kierunku. Można również zauważyć, że w kierunku osi  $z$  przemieszczenie jest nieco mniejsze w przypadku układów z GS. W płaszczyźnie  $xy$  różnice w modelu DSBS/PBS nie występują. Nie ma tutaj również wpływu rodzaju substratu (GS/BNS). Środkowy i dolny rząd rys. 5.12 pokazują MSD w zależności od rozmiaru wnęki i temperatury tylko dla układów z grafenem (rząd środkowy models DSBS, rząd dolny model PBS). MSD jest wyznaczone tylko dla przemieszczeń w płaszczyźnie  $xy$ . W każdym przypadku widać, że ruchliwość molekuł 5CB wzrasta wraz z temperaturą. Innym czynnikiem wpływającym na większą ruchliwość jest zwiększający się rozmiar układu. W układach z BNS widać nieco większą ich ruchliwość na rozmiar systemu i temperaturę, ponieważ rozrzut krzywych MSD dla tych układów jest

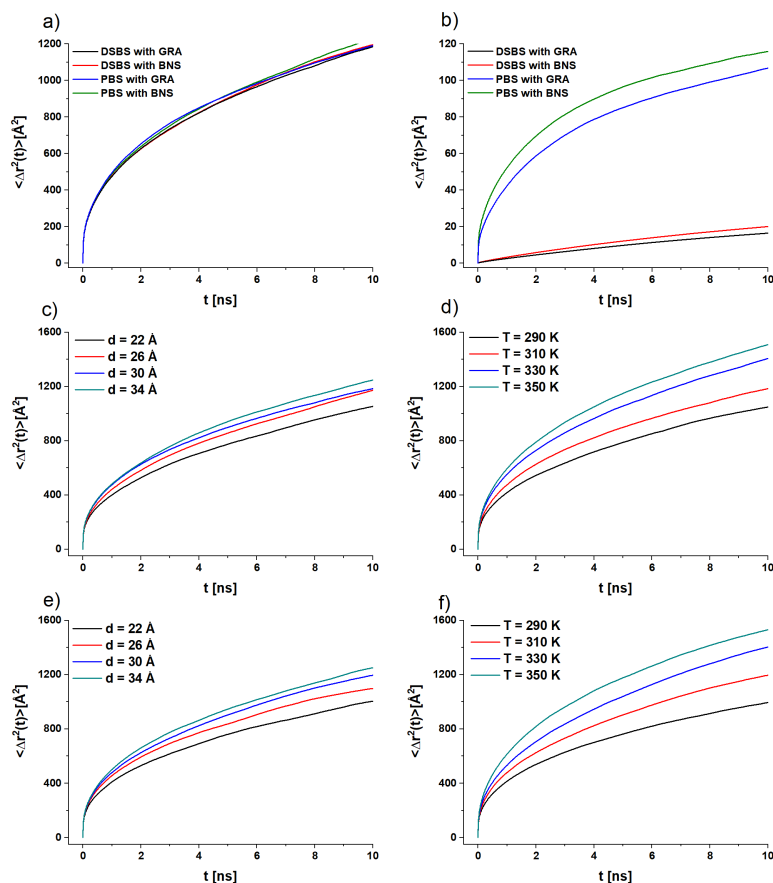
Rysunek 5.11: Parametr porządku  $P_2$  w układach PBS

większy.

Tabela 5.2 prezentuje wartości współczynników dyfuzji  $D$ , otrzymanych z liniowych części krzywych MSD wykreślonych w płaszczyźnie  $xy$ . Można zauważyć, że wartości  $D$  jest praktycznie niezależna od wartości substratu, natomiast wzrasta wraz z rozmiarem szczeliny.

Jedynym przypadkiem odbiegającym od tej reguły jest układ PBS z grafenem i  $d = 26$  Å. W tym przypadku współczynniki dyfuzji przyjmują wysokie wartości, porównywalne z tymi w układzie większym,  $d = 34$  Å. Można w tym przypadku przypuszczać, że środkowa warstwa ma najmniejszą gęstość, a więc największą dostępną obecność na molekułę, co prowadzi do zwiększonej ruchliwości 5CB. Jednakże prawy górny rys. 5.13 nie wskazuje, żeby efektywna gęstość cząstek w tej warstwie była zaburzona i wpływała na dynamikę translacji. Należy natomiast wziąć pod uwagę szerokość tej warstwy, która wynosi około 5 Å (patrz rys. 5.8b). Tak szeroka warstwa umożliwia większą spontaniczność organizacyjną molekuł 5CB, co przekłada się na wartości  $D$  całego układu.

Dynamika reorientacyjna warstw 5CB w badanych układach jest dyskutowana w odniesieniu do funkcji autokorelacji momentu dipolowego pojedynczej cząsteczki. Struktura warstwowa symulowanych systemów utrudnia stosowanie funkcji autokorelacji całkowitego momentu dipolowego. Wynika



Rysunek 5.12: Krzywe MSD dla molekuł 5CB. Porównanie dla różnych układów w T310 i głębokości wnęki  $d=30$ , a) MSD w płaszczyźnie xy, b) MSD w kierunku osi z. Zależność MSD od c) grubości wnęki w modelu DSB dla temperatury  $T = 310$  K, d) temperatury w modelu DSBS dla wnęki  $d = 30$  Å, e) grubości wnęki w modelu PBS dla temperatury  $T = 310$  K, d) temperatury w modelu PBS dla wnęki  $d = 30$  Å.

to z faktu, że warstwy wymieniają między sobą molekuly 5CB, na co wskazuje wartość MSD liczona wzdłuż osi z, która osiąga większe wartości niż największa odległość między warstwami. To prowadzi do konkluzji, że relaksacja całkowitego momentu dipolowego jest wynikiem wielu procesów zachodzących w układzie. Z tych powodów bardziej zasadnym wydaje się dyskusja relaksacji momentu dipolowego pojedynczej cząsteczki. Autokorelacja momentu dipolowego pojedynczej cząsteczki może zostać zdefiniowana jako:

$$\phi = \frac{\langle \mu(t)\mu(0) \rangle}{\langle \mu(0)\mu(0) \rangle},$$

gdzie  $\mu$  to moment dipolowy pojedynczej molekuly, a  $\langle \rangle$  jest uśrednieniem po wszystkich możliwych

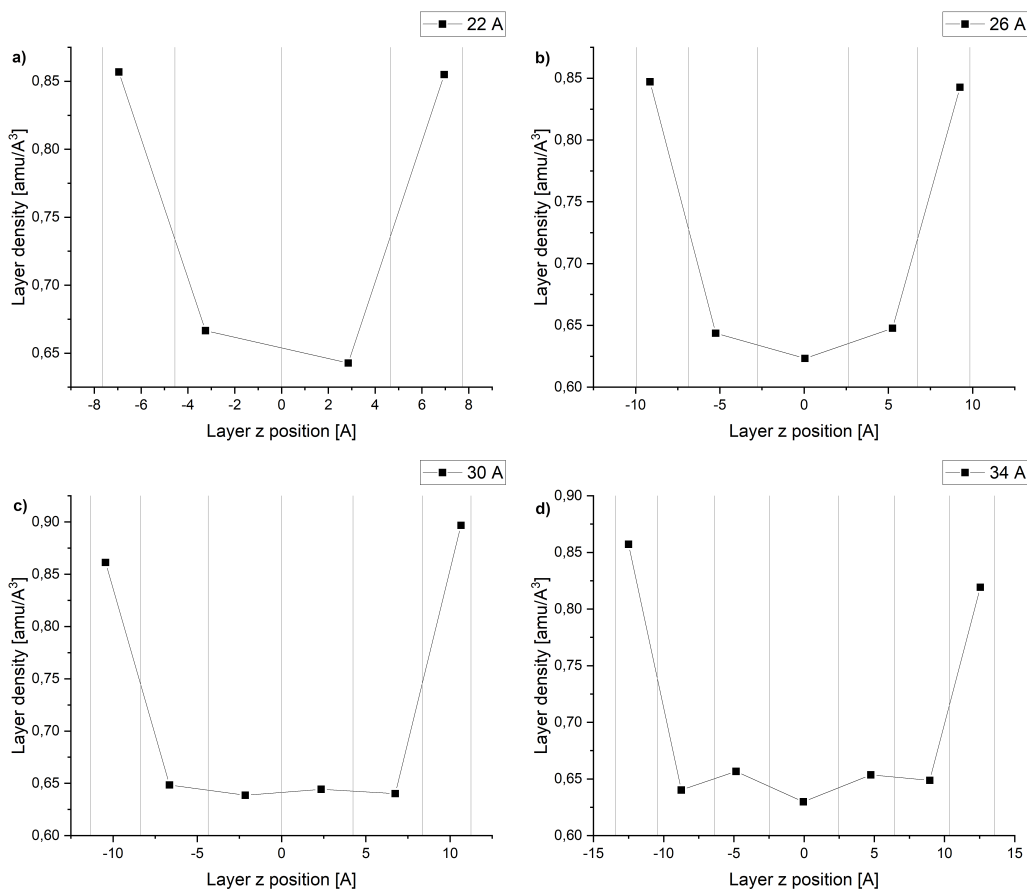


Tablica 5.2: Wartości współczynnika dyfuzji własnej  $D$  [ $\text{\AA}^2/\text{ps}$ ] (błąd standardowy jest mniejszy niż 10% wartości dla wszystkich zaprezentowanych przypadków.)

Size of the system	T = 290 K	T = 310 K	T = 330 K	T = 350 K
DSBS with GRA				
d = 22 $\text{\AA}$	0.015	0.019	0.021	0.025
d = 26 $\text{\AA}$	0.018	0.021	0.025	0.028
d = 30 $\text{\AA}$	0.019	0.021	0.025	0.028
d = 34 $\text{\AA}$	0.020	0.022	0.028	0.030
DSBS with BNS				
d = 22 $\text{\AA}$	0.014	0.018	0.021	0.025
d = 26 $\text{\AA}$	0.016	0.018	0.023	0.023
d = 30 $\text{\AA}$	0.017	0.022	0.028	0.028
d = 34 $\text{\AA}$	0.019	0.022	0.028	0.030
PBS with GRA				
d = 22 $\text{\AA}$	0.016	0.019	0.021	0.022
d = 26 $\text{\AA}$	0.020	0.025	0.028	0.030
d = 30 $\text{\AA}$	0.018	0.020	0.025	0.030
d = 34 $\text{\AA}$	0.021	0.025	0.028	0.030
PBS with BNS				
d = 22 $\text{\AA}$	0.016	0.017	0.022	0.023
d = 26 $\text{\AA}$	0.014	0.020	0.024	0.028
d = 30 $\text{\AA}$	0.018	0.021	0.025	0.028
d = 34 $\text{\AA}$	0.018	0.022	0.028	0.029

krokach czasowych  $t > 0$  i wszystkich dostępnych molekułach mezogenu. Dodatkowo taki proces można przybliżyć pojedynczą funkcją Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW). Rys. 5.14 przedstawia zależność temperaturową średniego czasu relaksacji badanych układów łącznie z dopasowanymi do niej krzywymi KWW. W najmniejszym układzie ( $d = 22 \text{\AA}$ ), we wszystkich badanych przypadkach widoczne są różnice w porównaniu do większych - relaksacja w tym układzie jest wolniejsza. Wskazuje to na większą zależność temperaturową oraz wyższą barierę energetyczną w przypadku dynamiki reorientacyjnej. Na rys. 5.14 widoczna jest również wolniejsza dynamika układów z grafenem w porównaniu do tych z warstwą/ami BNS.

Modele DSBS i PBS są dość podobne do siebie w przypadku dynamiki reorientacyjnej. Jedyne nietypowe zachowanie, podobnie zresztą jak w przypadku P2, wykazuje układ PBS  $d = 26 \text{\AA}$  z grafenem. Przyspieszenie dynamiki reorientacyjnej w tym układzie jest na tyle duże, że przewyższa dynamikę szerszego układu  $d = 30 \text{\AA}$ . Dodatkowo, w układach z jedną warstwą substratu czasy relaksacji są szybsze.



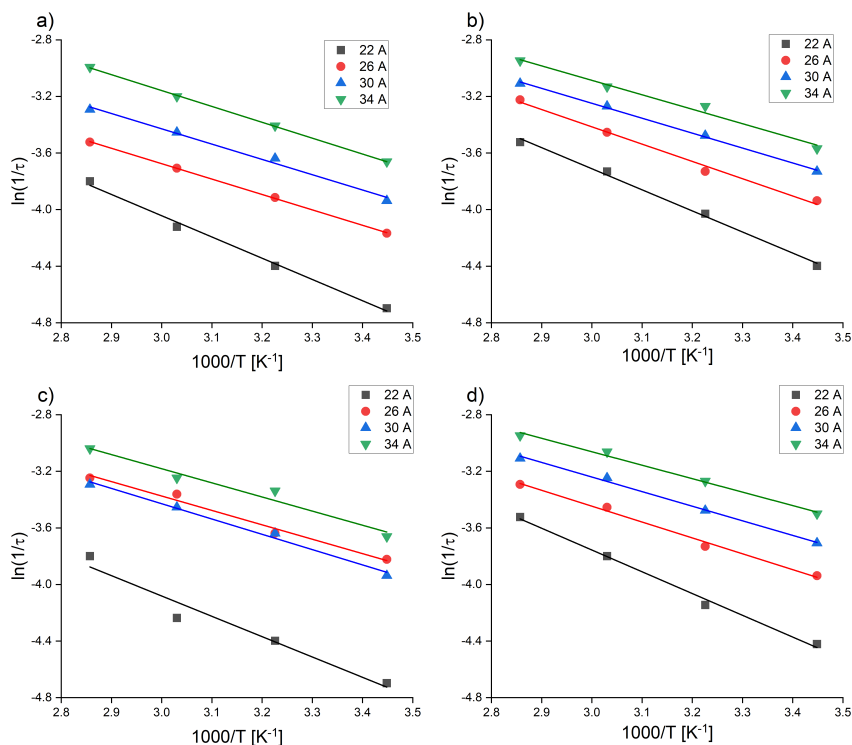
Rysunek 5.13: Gęstości poszczególnych warstw dla wnek zbudowanych z grafenu (model PBS).

Wizualizacja orientacji directora wewnętrznych warstw i tych przylegających do substratu pozwoliła na bardziej dokładne zbadanie dynamiki reorientacyjnej i relaksacji strukturalnej.

Na rys. 5.15 i 5.16 pokazane są wyniki w przypadku najwęższej i najszerszej szczeliny w przypadku temperatury  $T = 290$  K.

Kierunek directora dla warstw przylegających do substratu pozostaje względnie stabilny przez cały czas symulacji wykazując koncentrację wokół wybranych punktów. W odróżnieniu od warstw zewnętrznych, directory warstw wewnętrznych zmieniają się bardziej i wykazują większy rozkład kierunkowy będąc w stanie w większym stopniu wyjść z płaszczyzny warstw.

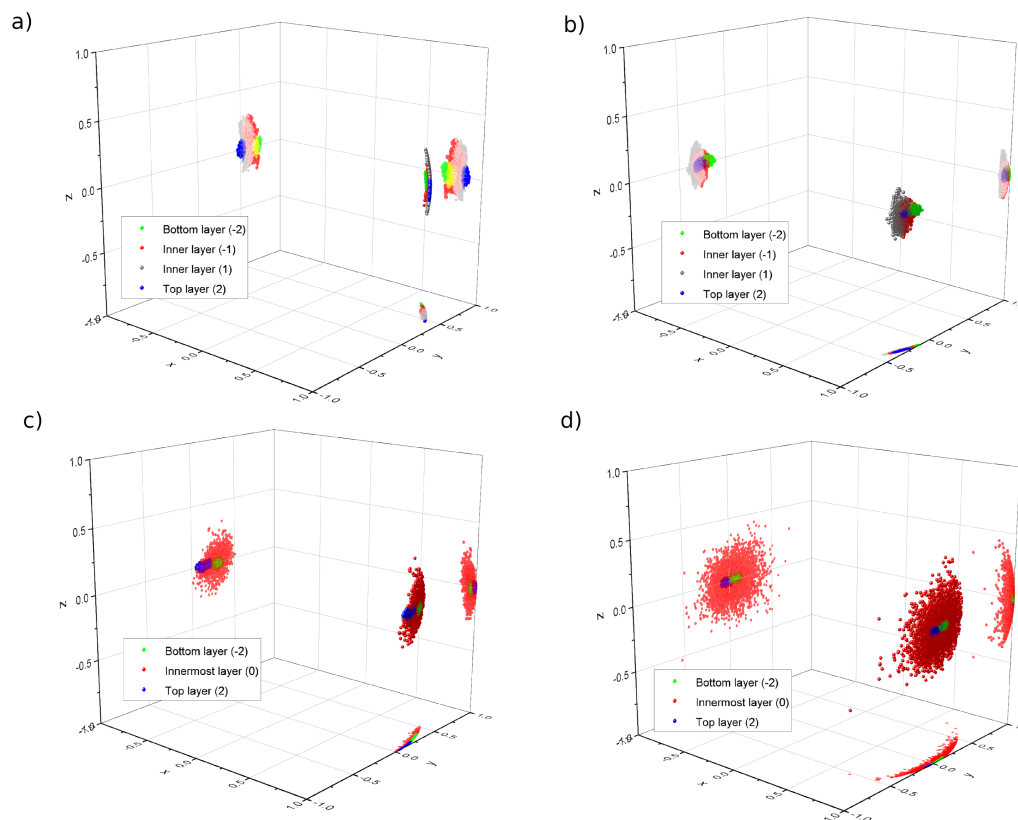
Porównując układ  $d = 22$  Å z  $d = 34$  Å można zauważyć, że amplituda ruchów pozapłaszczyznowych rośnie wraz z rozmiarem układu, natomiast jest prawie niezależna od substratu i modelu PBS/DSBS. Jedynym odstępstwem charakteryzuje się układ PBS  $d = 26$  Å, pokazany na rys. 5.17.



Rysunek 5.14: Wykresy aktywacji reorientacji momentu dipolowego pojedynczej molekuly dla modelu pojedynczej wnęki DSBS z a) grafenowym substratem, b) substratem BNS oraz dla periodycznej wnęki PBS z c) grafenowym substratem or d) substratem BNS.

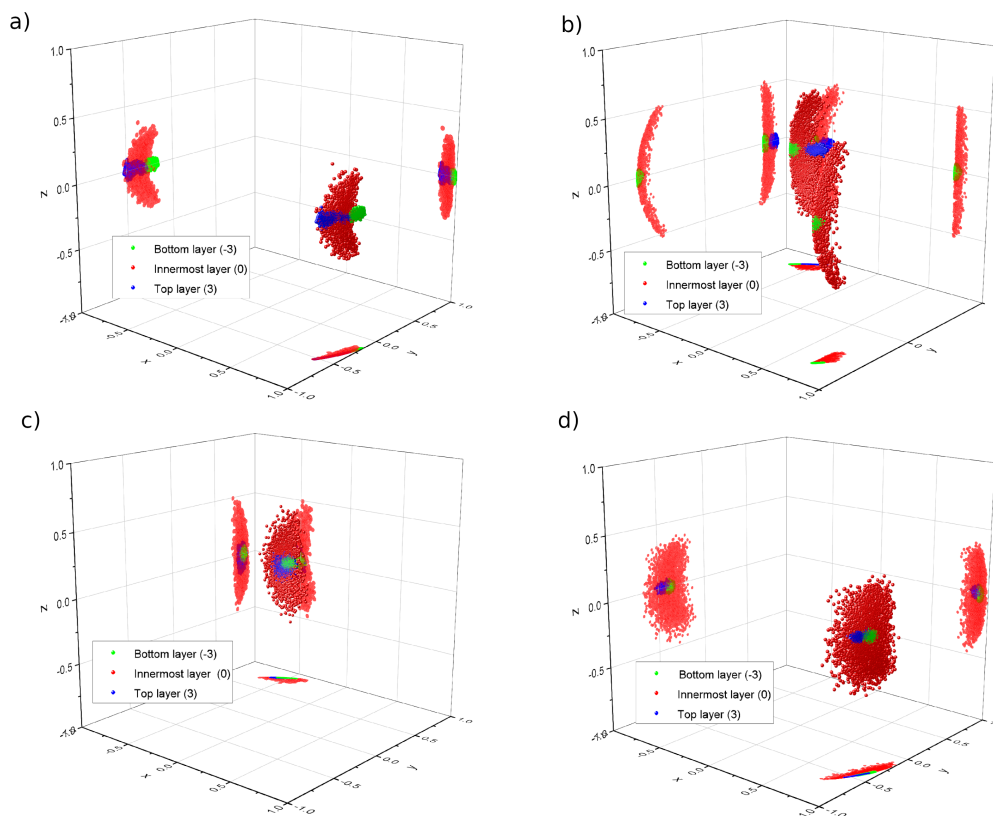
W tym przypadku ruch *directora* wewnętrznych warstw jest bardziej ograniczony do płaszczyzny warstwy w przypadku modelu PBS. W szczególności jest to bardziej widoczne dla układu z GS, gdzie precesja *directora* w warstwie wewnętrznej jest praktycznie ograniczona do płaszczyzny warstwy. W przypadku układu z warstwą azotku boru ruchy w płaszczyźnie i poza nią są podobne. Wskazane różnice pozwalają wyciągnąć wniosek, że pomimo tego, że układy  $d = 26 \text{ \AA}$  PBS są do siebie podobne, to dynamika 5CB jest w nich różna. Cząsteczki w warstwie wewnętrznej częściej zmieniają orientację w płaszczyźnie w przypadku układu z grafenem, co prowadzi do większej dynamiki w tym systemie.

Parametr  $\beta$  dopasowany funkcją KWW, dopasowany do funkcji autokorelacji momentu dipolowego pojedynczej cząsteczki, jest pokazany na rys. 5.18. Wartości  $\beta$  rosną wraz z temperaturą, wskazując na przejście od relaksacji kooperatywnej do procesu jednocząsteczkowego z węższym rozkładem czasów relaksacji.  $\beta$  również wzrasta wraz z szerokością szczeliny. Węższe układy wykazują wolniejszą relaksację reorientacji, gdyż w nich statystycznie więcej molekuł 5CB przylega bezpośrednio do substratu. Ze względu na duże upakowanie molekuł w warstwie i wysoki stopień uporządkowania 5CB



Rysunek 5.15: Dystrybucja directora wybranych warstw nematycznych dla wnęki o grubości  $22 \text{ \AA}$  w temperaturze  $T = 290 \text{ K}$  dla a) modelu DSBS z grafenem, b) modelu PBS z grafenem, c) modelu DSBS z BNS oraz d) modelu PBS z BNS.

nie może się dowolnie reorientować - możliwe są jedynie wspólne ruchy grup cząsteczek. Prowadzi to do wydłużenia czasu relaksacji  $\tau$  i zmniejszenia wartości  $\beta$ , które są zgodne z tymi podanymi w [5]. W tym przypadku nie ma także znaczących różnic pomiędzy zastosowanymi modelami, PBS a DSBS. Rys. 5.19 przedstawia energie aktywacji relaksacji dipolowej poedynczej molekuly (EA), obliczone dla wszystkich rozmiarów i rodzajów substratów zarówno w modelu PBS, jak i DSBS. W przypadku układów z azotkiem boru EA pojedynczej cząsteczki maleje wraz z rozmiarem układu. W przypadku systemów z grafenem, wykres energii aktywacji relaksacji dipolowej wykazuje bardziej interesującą właściwość. Najmniejszy układ, w którym liczba molekul 5CB przylegających do grafenu jest największa, ma największą energię aktywacji (podobnie ma też układ z BNS, jednak potrzebna energia jest mniejsza). Jednak w przypadku większych układów z grafenem, EA wydaje się stabilizować na pewnym poziomie. Ponieważ jest to widoczne zarówno w modelu DSBS, jak i PBS, można wyciągnąć



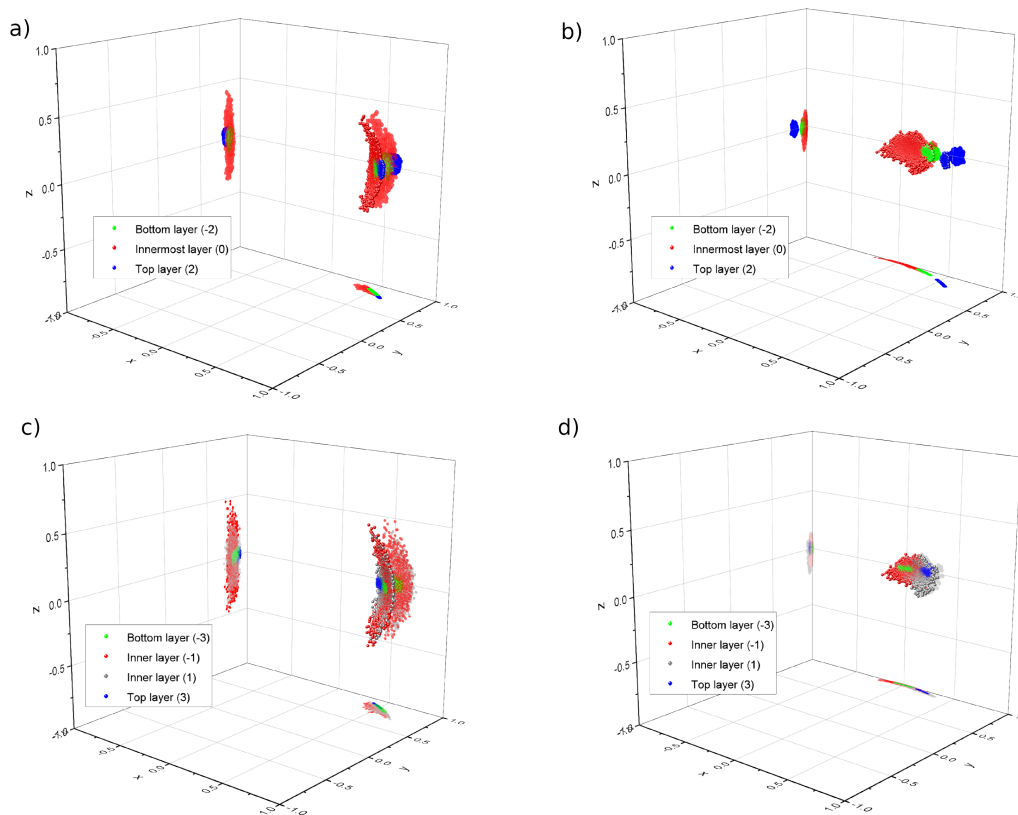
Rysunek 5.16: Dystrybucja directora wybranych warstw nematycznych dla wężki o grubości  $34 \text{ \AA}$  w temperaturze  $T = 290 \text{ K}$  dla a) modelu DSBS z grafenem, b) modelu PBS z grafenem, c) modelu DSBS z BNS oraz d) modelu PBS z BNS.

wniosek, że na stabilizację EA pojedynczej cząsteczki mają wpływ przede wszystkim krótkozasięgowe oddziaływania van der Waalsa między warstwami, podczas gdy oddziaływania Coulombowskie ze spolaryzowanym BNS prowadzą do monotonicznego spadku EA w układach z warstwą/warstwami azotku boru. Jak wspomniano wcześniej, warstwy znajdujące się blisko grafenu wykazują wolniejszą dynamikę reorientacji, co znajduje również odzwierciedlenie w średnich wartościach średniego czasu relaksacji funkcji autokorelacji dipola pojedynczej molekuly (patrz tabela 5.3).

Z wyjątkiem układu PBS  $d = 26 \text{ \AA}$  z GS, wartości EA są w przypadku modelu PBS niższe w porównaniu do DSBS. Można to przypisać oddziaływaniom elektrostatycznym modelu PBS z jego własnymi obrazami. We wcześniejszych pracach [4, 5] pokazaliśmy, że EA jednocząsteczkowej grubości warstwy 5CB znajdującej się na różnych powierzchniach CNT mieści się w przedziale między 50 a 65 kJ/mol. Jest to wartość wyższa, niż pokazywane w tej części pracy doktorskiej. Można to jednak zrozumieć w kategoriach porównania wspólnego dla kilku cząsteczek złożonego procesu z

Tablica 5.3: Wartości parametrów rozkładu, średniego czasu relaksacji  $\tau$  [ps] i parametru poszerzenia rozkładu eksponencjalnego  $\beta$ , otrzymane z dopasowania funkcją KWW, dla mezogenu 5CB.

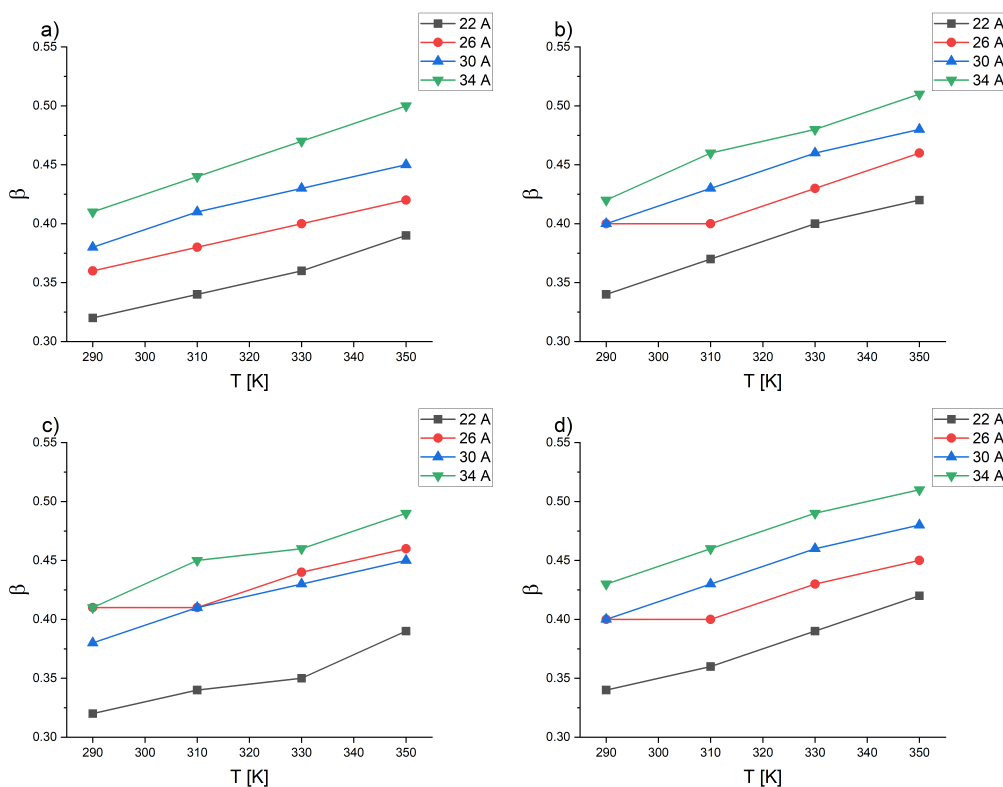
Size of the system	T = 290 K		T = 310 K		T = 330 K		T = 350 K	
DSBS with GRA	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.32	109.6	0.34	81.3	0.36	61.7	0.39	44.7
d = 26 Å	0.36	64.6	0.38	50.1	0.4	40.7	0.42	33.9
d = 30 Å	0.38	51.3	0.41	38.0	0.43	31.6	0.45	26.9
d = 34 Å	0.41	38.9	0.44	30.2	0.47	24.5	0.5	19.9
DSBS with BNS	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.34	81.3	0.37	56.2	0.4	41.7	0.42	33.9
d = 26 Å	0.4	51.3	0.4	41.7	0.43	31.6	0.46	25.1
d = 30 Å	0.4	41.7	0.43	32.4	0.46	26.3	0.48	22.4
d = 34 Å	0.42	35.5	0.46	26.3	0.48	22.9	0.51	19.0
PBS with GRA	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.32	109.6	0.34	81.3	0.35	69.2	0.39	44.7
d = 26 Å	0.41	45.7	0.41	38.0	0.44	28.8	0.46	25.7
d = 30 Å	0.38	51.3	0.41	38.0	0.43	31.6	0.45	26.9
d = 34 Å	0.41	38.9	0.45	28.2	0.46	25.7	0.49	20.9
PBS with BNS	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.34	83.2	0.36	63.1	0.39	44.7	0.42	33.9
d = 26 Å	0.4	51.3	0.4	41.7	0.43	31.6	0.45	26.9
d = 30 Å	0.4	40.7	0.43	32.4	0.46	25.7	0.48	22.4
d = 34 Å	0.43	33.1	0.46	26.3	0.49	21.4	0.51	19.1



Rysunek 5.17: Dystrybucja directora wybranych warstw nematycznych dla wnęki o grubości  $26 \text{ \AA}$  w temperaturze  $T = 290 \text{ K}$  dla a) modelu DSBS z grafenem, b) modelu PBS z grafenem, c) modelu DSBS z BNS oraz d) modelu PBS z BNS.

dynamiką reorientacyjną pojedynczej molekuly.

Podsumowując tę część badań należy zauważyć, że molekuly mezogenu spontanicznie układają się w warstwy, a orientacja cząsteczek jest zawsze równoległa do substratu. Warstwy zewnętrzne, znajdujące się najbliżej GS/BNS są najgęstsze, a zarazem najbardziej uporządkowane. Parametr porządku warstw maleje wraz z odległością od substratu. Należy jednak w tym miejscu zauważyć, że nawet wewnętrzne warstwy mają stosunkowo duży stopień uporządkowania nematycznego i nie wykazują przejścia do fazy ciekłej nawet w najwyższych badanych temperaturach. Gęstość warstw, jak wspomniano wcześniej, maleje wraz z odległością od BNS/GS. Dodatkowo najbardziej wewnętrzne warstwy są grubsze od ich zewnętrznych odpowiedników, co można zaobserwować nawet na podstawie zrzutów ekranu. Na liczbę warstw może wpływać model DSBS/PBS. Obecność warunków brzegowych wzdłuż osi  $z$  może doprowadzić do powstania dodatkowych warstw cząsteczek nematycznych poprzez podział istniejącej warstwy na mniejsze. Również zastosowanie warstw

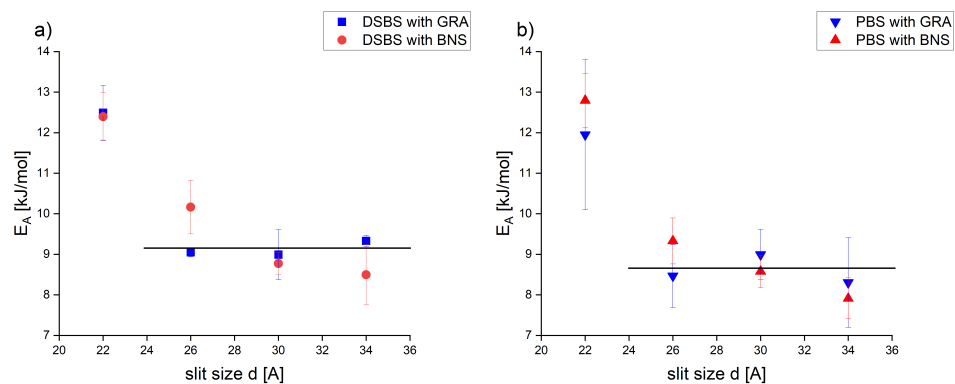


Rysunek 5.18: Zależność temperaturowa parametru poszerzenia eksponenty  $\beta$  opisującego poszerzenie dystrybucji czasów relaksacji dla modelu pojedynczej wnęki (DSBS) z a) grafenowym substratem, b) substratem BNS oraz periodycznie powtórzoenją wnęki (PBS) z c) grafenem lub d) BNS.

zbudowanych z polarnego azotku boru może prowadzić do powstania dodatkowych warstw.

Ruch translacyjny cząsteczek w płaszczyźnie  $xy$  jest bardzo podobny we wszystkich badanych układach, jednak w przypadku modelu PBS średniokwadratowe przemieszczenie  $5CB$  w kierunku  $z$  jest prawie o rząd wielkości większe, niż w przypadku DSBS. W przeciwieństwie do ruchu translacyjnego oba modele przewidują mocno zbliżoną charakterystykę czasów relaksacji dla funkcji autokorelacji dipoli jednocząsteczkowych. Polarność substratu odgrywa w przypadku badanych układów dużą rolę, gdyż w przypadku systemów w BNS dynamika reorientacji jest szybsza i w mniejszym stopniu zależy od rozmiaru układu wzdłuż osi  $z$ . Energia aktywacji relaksacji reorientacyjnej w przypadku polarnych warstw azotku boru jest znacznie mniej zależna od dynamiki warstw zewnętrznych i maleje wraz ze zwiększaniem się rozmiaru szczeliny. W przypadku z niepolarnym grafenem EA najmniejszego układu jest zdominowana przez zewnętrzne warstwy i jest ona znacznie większa w porównaniu do innych systemów. Dodatkowo układy szersze od  $d = 22 \text{ \AA}$  utrzymują stabilną energię





Rysunek 5.19: Energia aktywacji relaksacji momentu dipolowego pojedynczej molekuly dla 5CB umieszczonego pomiędzy warstwami grafenu lub heksagonalnego borku azotu. Linie poziome są tylko liniami pomocniczymi.

aktywacji.

## 5.4 Badanie wpływu długości molekuł z szeregu nCB na dynamikę i strukturę mezogenów w ograniczonej objętości

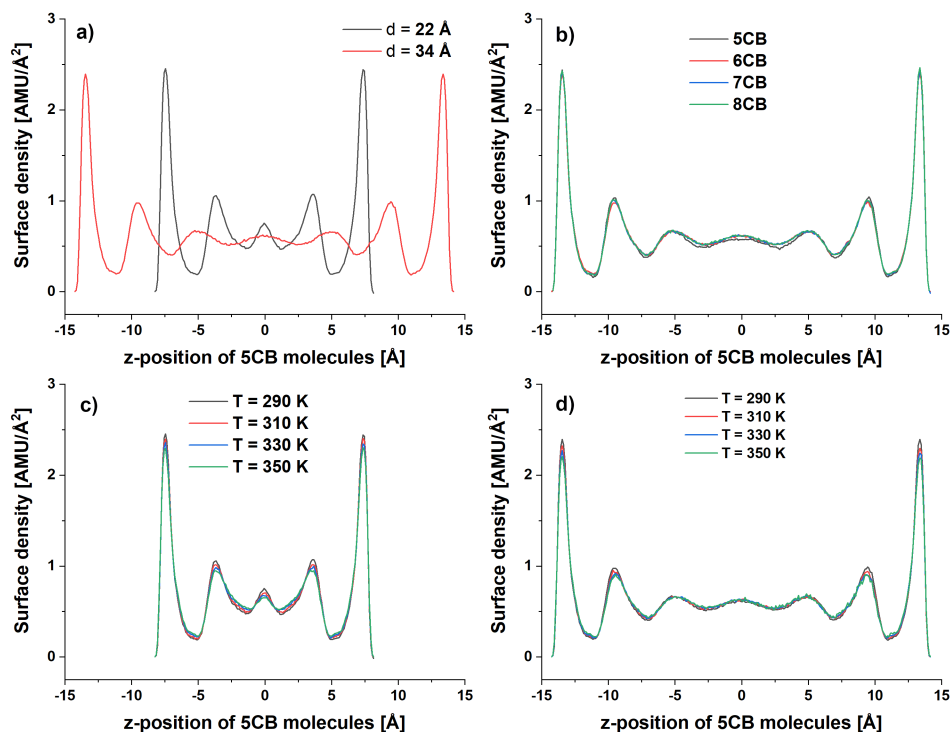
Średnie wartości gęstości dla układów z molekułami nCB zamkniętymi pomiędzy warstwami grafenowymi zostały zaprezentowane w Tab. 5.4. Zaprezentowane zostały wartości efektywne gęstości - objętość wnęki pomiędzy okładkami grafenowymi została pomniejszona o wartość efektywnie zajmowaną przez atomy tworzące warstwy grafenowe (od wysokości wnęki został odjęty promień atomu węgla wykorzystywany w potencjale CHARMM - 3.4 Å).

Tablica 5.4: Gęstości badanych układów [AMU/Å<sup>3</sup>]

Rozmiar badanego układu	Gęstość
5CB	
d = 22 Å	0.627
d = 34 Å	0.589
6CB	
d = 22 Å	0.635
d = 34 Å	0.597
7CB	
d = 22 Å	0.637
d = 34 Å	0.598
8CB	
d = 22 Å	0.638
d = 34 Å	0.601

Na rys. 5.20 pokazane są profile gęstości badanych układów. Już na samym wstępie można zauważyć różnicę pomiędzy tą, a opisywaną w poprzedniej sekcji częścią symulacji. Na lewym górnym panelu widać, że w przypadku d = 22 Å jest pięć warstw. Zestawiając to z lewym rys. 5.8 można dostrzec w bieżącym przypadku o jedną warstwę więcej i to pomimo faktu, że rys 5.20 został przygotowany dla 6CB, czyli większej molekuly. Wyjaśnienie tych rozbieżności jest jednak stosunkowo proste i wynika z różnic w przygotowaniu układów. Jak wspomniano wcześniej, w poprzedniej części symulacji wielkości układów wzdłuż osi z były podane w przybliżeniu i układy d = 22 Å były w rzeczywistości mniejsze. W tej części, dzięki zastosowaniu metody SMD wielkości wzdłuż koty są dokładnie takie, jak podane. Różnica wielkości układów rzędu zaledwie dziesiątych części Å pozwoliła na uformowanie się piątej warstwy nie tylko w przypadku 6CB, ale również pozostałych badanych molekuł z rodziny nCB.

Prawy górny panel rys. 5.20 demonstruje zmiany w profilu gęstości w zależności od rodzaju molekuly. W każdym przypadku ilość utworzonych warstw była taka sama. Dodatkowo nie widać wyraźnych różnic w kształtach wykresów. Skrajne, znajdujące się najbliżej GS są wyraźnie zdefiniowane, natomiast warstwy wewnętrzne są bardziej rozmyte, a ich granice mniej ściśle określone.

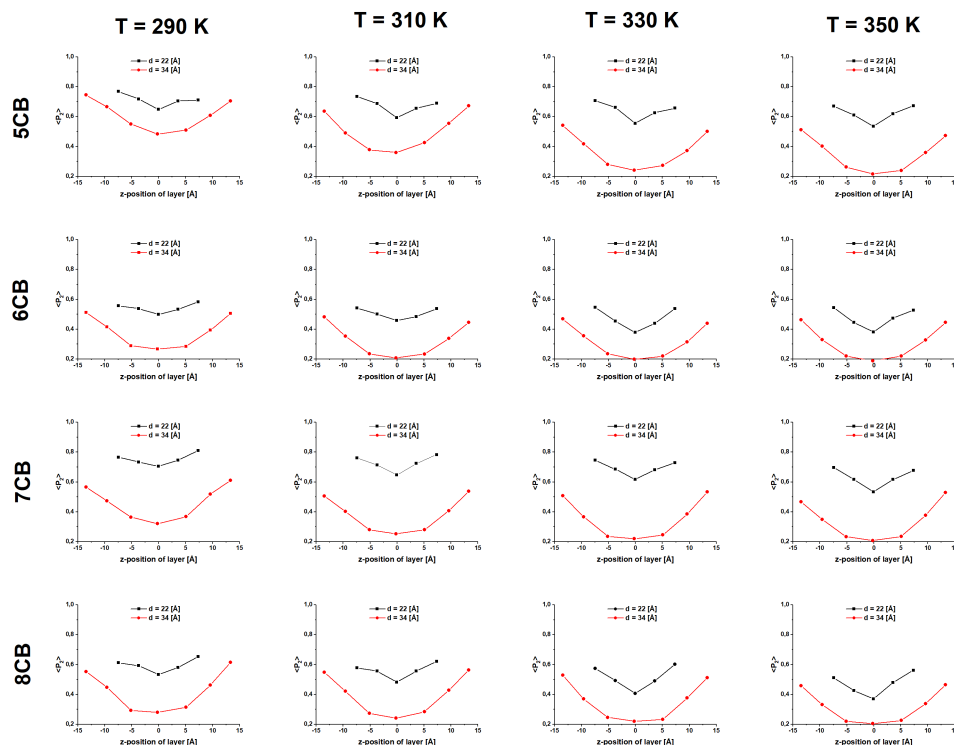


Rysunek 5.20: Porównanie profili gęstości: a) dwa rozmiary wnęki dla 6CB w temperaturze  $T = 290$  K, b) porównanie dla szeregu nCB we wnęce  $d = 34$  Å i temperaturze  $T = 290$  K, c) porównanie badanych temperatur dla 6CB we wnęce o grubości  $d = 22$  Å oraz d) porównanie badanych temperatur dla 6CB we wnęce o grubości  $d = 34$  Å.

Dużych różnic w krzywych nie widać także w przypadku dolnych paneli rys. 5.20. Wzrost temperatury nie wpływa znacząco na zachowanie się warstw badanych układów. Zauważyć można co prawda niewielkie rozmycie maksimów, jednak jest ono na tyle małe, że nie wprowadza żadnych widocznych zmian w układach.

Szesnastopanelowy rys. 5.21 pokazuje zmiany parametru porządku  $P_2$  w warstwach, w zależności od temperatury i rodzaju molekuly w układzie. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury wartości  $P_2$  maleją. W szczególności dotyczy to warstw wewnętrznych, w których spadek uporządkowania jest największy. Jest to zgodne z wynikami opisanymi w poprzedniej sekcji - substrat w dużym wpływa na porządek molekuł w najbliższych warstwach nie tylko w niskich, ale również wysokich temperaturach. Wskutek tego wartości parametru porządku potrafią być w nich ponad dwukrotnie większe, niż w wewnętrznej (np. układ z 5CB,  $d = 34$  Å  $T = 350$  K: wartość  $P_2$  w warstwie zewnętrznej 0.512, w środkowej 0.216).

Analizując wykresy parametru porządku, można w większym układzie, szczególnie w  $T = 290$  K, nawet wizualnie dostrzec, że dla 5CB i 7CB wartości  $P_2$  są stosunkowo wysokie w porównaniu do



Rysunek 5.21: Porównanie paramterów porządku dla warstw dla poszczególnych molekuł z szeregu nCB dla różnych temperatur.

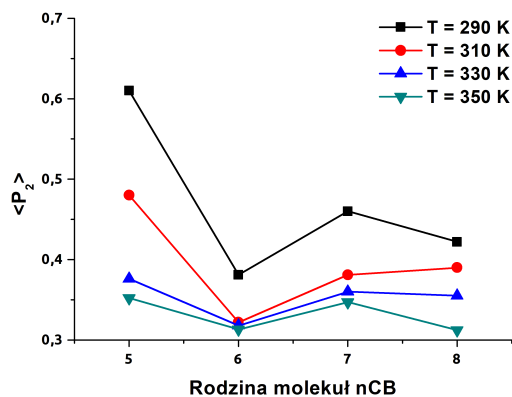
stosunkowo niskich, które zostały obliczone dla systemów z 6CB i 8CB. W tej temperaturze można zaobserwować zjawisko podobne do efektu odd-even.

Jednak nie jest to w przypadku parametru porządku bardzo rzadki efekt, co demonstruje rys. 5.22.

Na tym rysunku pokazane są parametry porządku uśrednione po wszystkich warstwach. Widać, że dla większego układu, pokazanego na rys. 5.22, w niemalże każdej z badanych temperatur z wyjątkiem  $T = 310$  K (tylko częściowo) można go zaobserwować. Co więcej, jest to efekt typowy dla mniejszego układu, występujący w każdej z badanych temperatur.

Porównanie odchyleń średniokwadratowych (rys. 5.23) pozwala wyciągnąć wnioski podobne do tych przedstawionych w poprzednich sekcjach. Molekuły nCB w większych układach cechuje większa dynamika translacyjna. Również ze wzrostem temperatury mobilność wzrasta. Dodatkowy wniosek wynikający z rys. 5.23 b) dotyczy dynamiki translacyjnej różnych molekuł nCB. Okazuje, że w ramach szeregu nCB występujące różnice w dynamice translacyjnej są stosunkowo niewielkie i zarówno 5CB, jak i 6CB, 7CB i 8CB cechuje podobna mobilność.

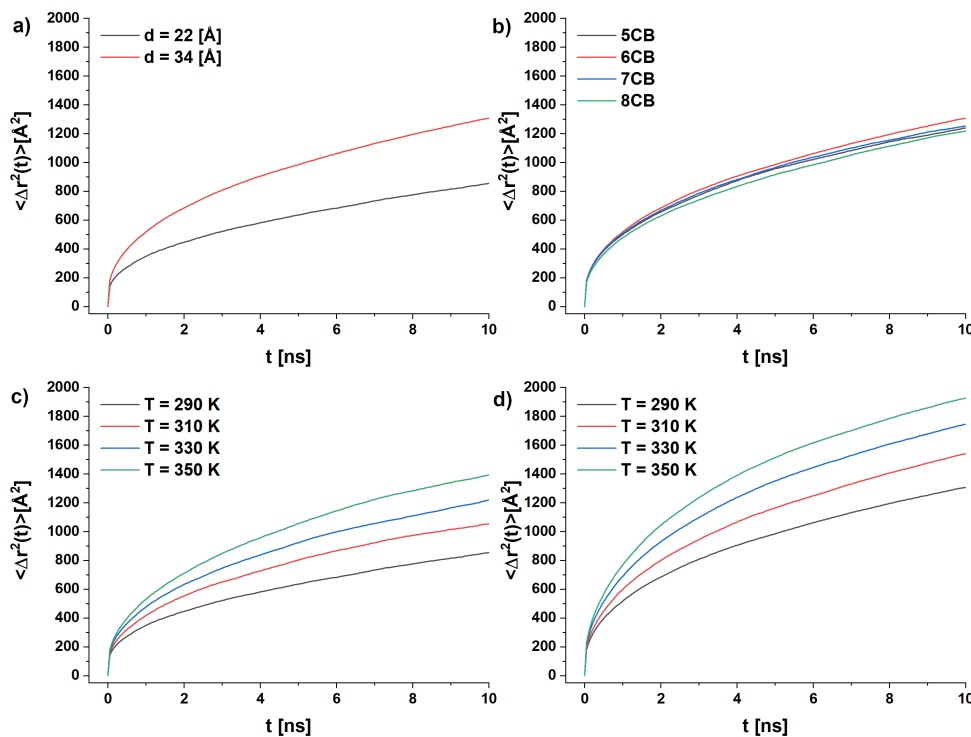
Współczynniki dyfuzji, pokazane na rys. 5.24, potwierdzają wcześniej wyciągnięte wnioski: dynamika molekuł nCB jest większa w większych układach, rośnie wraz z temperaturą i w niewielkim



Rysunek 5.22: Porównanie parametrów porządku dla molekularnych z szeregu nCB umieszczonych we wnęce o grubości 34 Å.

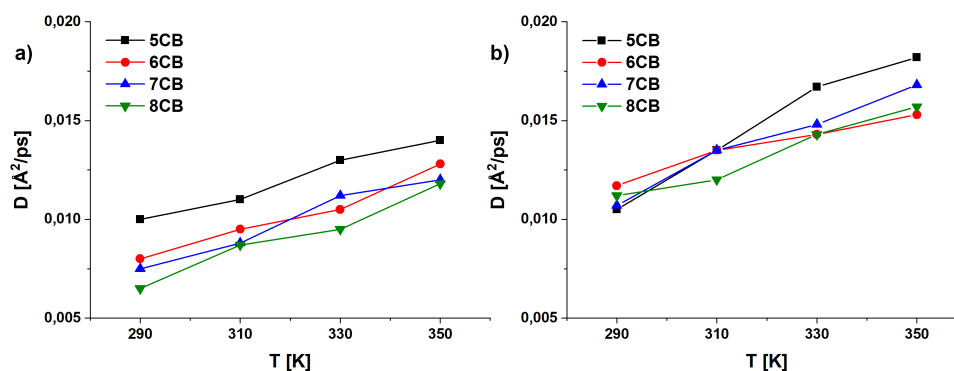
stopniu zależy od rodzaju mezogenu, chociaż można zaobserwować szczytkowe efekty związane z długością węglowodorowego łańcucha nCB. Współczynnik dyfuzji własnej molekularnych 5CB oraz 7CB, jest większy niż ma to miejsce odpowiednio dla 6CB i 8CB. Warto zauważyć, że wraz ze wzrostem rozmiarów wnęki różnice we współczynniku dyfuzji dla poszczególnych typów molekularnych są mniejsze i wspomniane wcześniej efekty parzyste-nieparzyste (odd-even) są znacznie słabsze. Wskazywałoby to na fakt, że efekty związane z długością molekularnych są bezpośrednio związane z fizysozorcpcją molekularnych mezogenu na powierzchni grafenu tworzącego okładki wnęki. W wypadku większej wnęki, dynamika translacyjna jest w dużej mierze zależna od oddziaływań mezogen-mezogen. W wypadku mniejszej wnęki, gdzie większa część molekularnych tworzy warstwę interfejsu mezogen-grafen, interakcje z substratem są decydujące. Efekty odd-even są związane z efektywną powierzchnią dostępną dla molekularnych nCB i gęstością powierzchniową warstwy interfejsu. Może to być związane bezpośrednio z morfologią powierzchni substratu (heksagonalna struktura grafenu) i jej współmierności względem struktury mezogenu nCB, który, oprócz grupy nitrylowej, zawiera dwa pierścienie benzenowe oraz węglowodorowy ogon. Długość ogona decyduje o stopniu upakowania molekularnych na powierzchni grafenowej i wpływa na stopień dopasowania pomiędzy grupami benzenowymi a heksagonalną strukturą powierzchni grafenu. Podobne efekty zostały zaobserwowane dla ultracienkich warstw nCB na powierzchni nanorurek węglowych i węglowo-krzemowych dla dynamiki reorientacyjnej i parametru porządku [4] oraz w wypadku dynamiki translacyjnej i reorientacyjnej dla mezogenów z rodziny nCB zaadsorbowanych na powierzchni silnie spolaryzowanej nanorurki boronowo-azotowej [5].

Dynamika reorientacyjna molekularnych z rodziny nCB, podobnie jak w przypadku molekularnych 5CB we wnękach o różnej grubości została zbadana przy użyciu funkcji autokorelacji momentu dipolowego pojedynczej molekularnych. Uzyskane przebiegi ponownie mogły być opisane funkcją KWW. Parametry uzyskane z przeprowadzonej operacji dopasowywania zostały zebrane w Tab. 5.5.



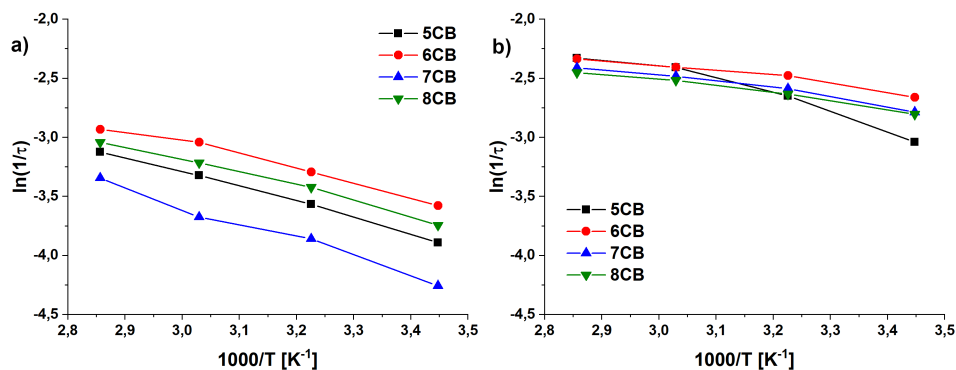
Rysunek 5.23: Krzywe MSD dla: a) molekuł 6CB we wnękach o rozmiarze  $d = 22 \text{ \AA}$  i  $d = 34 \text{ \AA}$ , w temperaturze  $T = 290 \text{ K}$ , b) szeregu nCB we wnęcie o grubości  $d = 34$  dla temperatury  $T = 290 \text{ K}$ , c) molekuł 6CB we wnęcie o grubości  $d = 22 \text{ \AA}$  w różnych temperaturach oraz d) molekuł 6CB we wnęcie o grubości  $d = 34 \text{ \AA}$  w różnych temperaturach

Wykresy aktywacji termicznej reorientacji pojedynczych molekuł dla obu badanych grubości układów, zostały zaprezentowane na rys. 5.25. Zgodnie z oczekiwaniami, w mniejszym układzie, o grubości  $22 \text{ \AA}$ , relaksacja reorientacyjna jest zdecydowanie wolniejsza, ze względu na silnie ograniczoną mobilność molekuł mezogenu tworzących warstwę interfejsu z okładkami wnęki. Podobnie jak w wypadku dynamiki reorientacyjnej, dla mniejszej wnęki, widoczne są również efekty odd-even. Reorientacja molekuł 6CB i 8CB jest bardziej swobodna niż ma to miejsce w wypadku molekuł 5CB i 7CB. Warto zwrócić uwagę na fakt, że mamy tutaj do czynienia z odwróceniem trendu względem dynamiki translacyjnej, gdzie współczynnik dyfuzji własnej był większy dla molekuł 5CB i 7CB. Pewne wytłumaczenie tego zjawiska możemy znaleźć na rys. 5.26 a), gdzie dla mniejszej wnęki możemy zaobserwować że parametry poszerzenia eksponenty  $\beta$  są zdecydowanie wyższe dla molekuł 6CB i 8CB. Jedną z możliwych interpretacji parametru  $\beta$ , oprócz poszerzenia dystrybucji czasów relaksacji, jest założenie, że dla wartości  $\beta = 1$  mamy do czynienia z relaksacją pojedynczej molekuły, natomiast im niższa jest wartość parametru, tym bardziej reorientacja jest procesem kooperatywnym. Sugerowałoby to że, o ile molekuły 5CB i 7CB mogą swobodnie przemieszczać się po



Rysunek 5.24: Porównanie wartości współczynników dyfuzji własnej mezogenów z rodziny nCB pomiędzy powierzchniami grafenu, w układach o grubości a) 22 Å i b) 34 Å.

powierzchni nanorurki, to ich reorientacja ma już bardziej charakter procesu grupowego i przez to jest wolniejsza. W wypadku grubszej wnęki, gdzie procesy objętościowe są decydujące, nie można zaobserwować efektu odd-even (rys. 5.25 b)), a parametr  $\beta$  jest większy niż dla wnęki o rozmiarze 22 Å (rys. 5.26 b)), co sugeruje, że dynamika reorientacyjna we wnęce o rozmiarze 34 Å ma mniej kooperacyjny charakter.



Rysunek 5.25: Krzywe aktywacji relaksacji momentu dipolowego pojedynczej molekuly, w układach o grubości a) 22 Å i b) 34 Å.

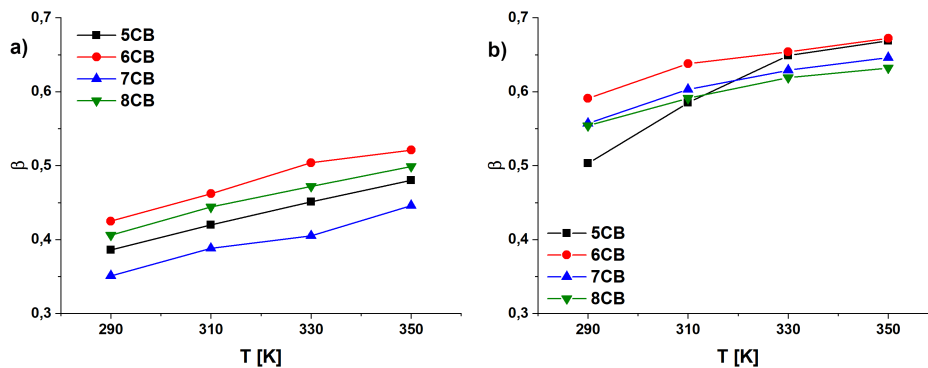
Powyższe obserwacje zostały potwierdzone przez wyznaczone energie aktywacji termicznej dynamiki reorientacyjnej (rys. 5.27). Możemy wyraźnie zaobserwować występowanie efektów odd-even dla procesów reorientacyjnych we wnęce o rozmiarze 22 Å. Mezogeny z rodziny nCB o parzystym numerze mają mniejszą energię aktywacji niż poprzedzające je mezogeny o nieparzystym  $n$ . We wnęce o rozmiarze 34 Å, energia aktywacji wymagana dla reorientacji 5CB jest zdecydowanie większa niż dla pozostałych badanych mezogenów z tej rodziny. Dla mezogenów 6CB, 7CB i 8CB, wartość energii aktywacji jest bardzo zbliżona, długość ogona węglowodorowego wydaje się mieć mniejsze znaczenie,

Tablica 5.5: Wartości parametrów rozkładu, średniego czasu relaksacji  $\tau$  [ps] i parametru poszerzenia rozkładu eksponencjalnego  $\beta$ , otrzymane z dopasowania funkcją KWW, dla szeregu nCB.

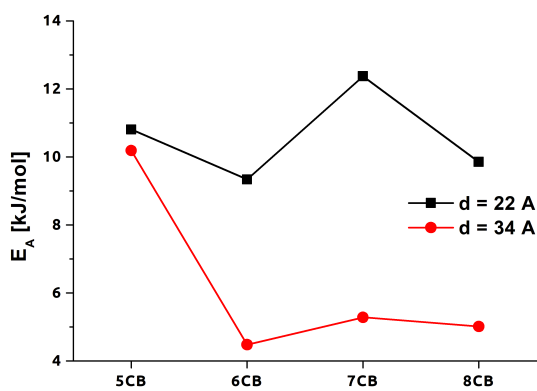
Size of the system	T = 290 K		T = 310 K		T = 330 K		T = 350 K	
5CB	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.39	49.0	0.42	35.4	0.45	27.7	0.48	22.8
d = 34 Å	0.50	20.9	0.59	14.2	0.65	11.1	0.67	10.3
6CB	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.43	35.8	0.46	27.0	0.5	20.9	0.52	18.8
d = 34 Å	0.59	14.3	0.64	11.9	0.65	11.1	0.67	10.4
7CB	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.35	70.6	0.39	47.5	0.41	39.5	0.45	28.4
d = 34 Å	0.56	16.2	0.60	13.3	0.63	12.0	0.65	11.2
8CB	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$	$\beta$	$\tau$
d = 22 Å	0.41	42.3	0.44	30.7	0.47	24.9	0.50	21.0
d = 34 Å	0.55	16.5	0.59	13.9	0.62	12.4	0.63	11.6

a efekty odd-even są w tych układach słabo widoczne. Energia aktywacji dynamiki reorientacyjnej potwierdza obserwacje związane z parametrem porządku dla układów we wnęce o rozmiarze 34 Å (rys 5.22), na którym wyraźnie widać że uporządkowanie jest najwyższe dla układu 5CB natomiast dla pozostałych molekuł z szeregu nCB wartości uporządkowania są zbliżone z słabo zaznaczonym występowaniem efektów odd-even. Osłabienie efektów odd-even wraz ze wzrostem grubości wnęki dla aktywacji dynamiki reorientacyjnej potwierdza wspomniane wcześniej wnioski wiążące występowanie efektów odd-even z formowaniem się interfejsu mezogen-substrat (oddziaływania mezogen-grafen) i dominacją efektów powierzchniowych nad efektami objętościowymi w układzie (oddziaływania mezogen-mezogen). Przeprowadzone symulacje potwierdzają wcześniejsze wyniki związane z występowaniem efektów odd-even dla uporządkowania mezogenów z szeregu nCB tworzących ultracienkie warstwy zaadsorbowane na powierzchniach o strukturze heksagonalnej [4, 5].





Rysunek 5.26: Parametr poszerzenia eksponenty  $\beta$  dopasowania funkcji KWW, w układach o grubości a) 22 Å i b) 34 Å.



Rysunek 5.27: Energia aktywacji relaksacji reorientacyjnej dla molekuł z szeregu nCB we wnękach o różnej grubości.

## Rozdział 6

# Podsumowanie

Badanie faz ciekłokrystalicznych w ograniczonej geometrii ma duże znaczenia z punktu widzenia badań podstawowych jak i praktycznych aplikacji tego rodzaju układów w optoelektronice i elektronice użytkowej. Przedstawione w tej pracy wyniki badań są kontynuacją prac grupy prof. Zannoniego nad właściwościami ciekłych kryształów tworzących interfejs z substratem oraz badań własnych naszej grupy, w których głównym obszarem zainteresowań było uporządkowanie oraz dynamika układów molekularnych tworzących ultracienkie warstwy na powierzchniach nanostruktur lub zamkniętych wewnątrz porów o rozmiarach rzędu nanometrów. Praca ta rozszerza wcześniejszy stan wiedzy o badanie układów tworzących kilka warstw dwuwymiarowych w ograniczonej geometrii bazującej na nanorurkach węglowych bądź strukturach 2D takich jak grafen lub heksagonalny azotek boru. Zbadano wpływ wielu dodatkowych czynników, takich jak polaryzacja powierzchni substratu, grubość warstwy uwiecznionego mezogenu, czy wreszcie replikacja komórki symulacyjnej - pozwalająca powiązać wyniki symulacji z własnościami kompozytowych materiałów wielowarstwowych.

W układach nCB zamkniętych w ograniczonych równoległymi powierzchniami wnękach tworzą się wyraźnie zdefiniowane i uporządkowane warstwy. Uporządkowanie wewnątrz warstw wyraźnie słabnie wraz ze wzrostem odległości od substratu, kierunki uporządkowania kolejnych warstw nie są silnie skorelowane przestrzennie. Grubości poszczególnych warstw nie są takie same, są proporcjonalne do odległości od substratu, gęstość warstw jest natomiast odwrotnie proporcjonalna. Warstwy oddalone od powierzchni substratu są zdecydowanie słabiej zdefiniowane. Może też dochodzić do wymiany molekuł mezogenu pomiędzy warstwami.

Przeprowadzone symulacje wykazały, że we wnękach zbudowanych ze struktur heksagonalnych, uporządkowanie molekuł z rodziny nCB wewnątrz warstwy interfejsu jest wysokie, a kierunek uporządkowania w znacznej mierze jest skorelowany ze strukturą substratu. Szczególnie widoczne było to w wypadku mezogenu 5CB zamkniętego pomiędzy powierzchniami wiązek nanorurek węglowych,

gdzie we wszystkich przeprowadzonych symulacjach director próbki był zorientowany zgodnie z kierunkiem osi głównej nanorurek tworzących wiązkę, przez cały czas symulacji. Warto przy tym odnotować fakt, że wymuszenie uporządkowania przez substrat prowadzi do ciekawych efektów związanych z gęstością mezogenu. W układach o gęstości niższej niż gęstość próbki objętościowej zaobserwowaliśmy występowanie zjawiska frustracji w tworzeniu się warstw molekularnych mezogenu. Dodatkowo, przy stałej ilości molekuł mezogenu, mobilność molekuł mezogenu rośnie wraz ze wzrostem odległości pomiędzy powierzchniami substratu, do momentu w którym korzystniejsze jest utworzenie tylko warstw bezpośrednio zaadsorbowanych na powierzchniach substratów, których dynamika jest zdecydowanie wolniejsza niż w wypadku próbki objętościowej.

Cykliczna replikacja wnek wpływa na dynamikę translacyjną w układzie w znacznie większym stopniu niż na dynamikę reorientacyjną. Dyfuzja własna dla układów periodycznych w kierunku prostopadłym do powierzchni substratu jest o rząd wielkości większa niż zaobserwowana w przypadku pojedynczej wnęki. Sugeruje to że w układach periodycznych, będących analogiem warstwowego materiału kompozytowego, wymiana molekuł mezogenu pomiędzy warstwami jest znacznie większa niż ma to miejsce w przypadku pojedynczej wnęki. Jednocześnie, zwiększenie ilości warstw kompozytu nie wydaje się znacząco wpływać na dynamikę reorientacyjną.

Przeprowadzone symulacje pozwoliły zaobserwować wpływ polaryzacji substratu na uzyskane wyniki. W przypadku heksagonalnego azotku boru, którego powierzchnia jest spolaryzowana, zaobserwowane zostało znaczące przyspieszenie dynamiki reorientacyjnej, objawiające się skróceniem średnich czasów relaksacji funkcji autokorelacji momentu dipolowego pojedynczej molekuly. W wypadku wnęki bazującej na grafenie, wpływ rozmiaru wnęki był bardzo istotny, średni czas relaksacji maleje wraz ze wzrostem jej grubości. W wypadku spolaryzowania powierzchni substratu, możemy dalej zaobserwować tę samą zależność, ale w mniejszej skali. Uporządkowanie warstw 5CB w pobliżu powierzchni azotku boru jest nieznacznie wyższe niż w przypadku grafenu. Dodatkowo, polaryzacja substratu wpływa na proces tworzenia się warstw. W najmniejszych badanych układach, polaryzacja powierzchni substratu prowadzi do pojawienia się dodatkowych warstw. Wewnętrzne warstwy mezogenu w grafenowej wnęce tworzą jedną, słabo zdefiniowaną warstwę o niskiej gęstości i niższym uporządkowaniu niż warstwy bezpośrednio przy substracie. W wypadku wnek zbudowanych z warstw azotku boru następuje rozdzielenie najbardziej wewnętrznej warstwy na dwie podwarstwy. Może to być związane ze zniesieniem frustracji molekuł w wewnętrznej warstwie ze względu na silniejsze oddziaływania niekowalencyjne pomiędzy mezogenami a substratem.

W układach z mezogenami z szeregu nCB uporządkowanie jest zależne od długości molekuly (efekt odd-even). Podobne efekty zostały już zaobserwowane wcześniej eksperymentalnie [9, 78] i poprzez symulacje komputerowe. Dynamika reorientacyjna rodziny nCB jest w dużo większym stopniu zależna od tych efektów niż dynamika translacyjna. Źródłem zjawiska odd-even wydają się być oddziaływania mezogen-substrat, gdyż efekty te słabną wraz ze wzrostem rozmiarów wnęki, w której uwięzione są molekuly.

# Bibliografia

- [1] C. Y. Won and N. R. Aluru, “Structure and dynamics of water confined in a boron nitride nanotube,” *J Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 6, pp. 1812–1818, 2008.
- [2] Z. Dendzik, K. Górný, and Z. Gburski, “Cooperative dipolar relaxation of a glycerol molecular cluster in nanoscale Confinement—a computer simulation study,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 42, p. 425101, 2009.
- [3] Z. Dendzik, K. Górný, W. Gwizdała, and Z. Gburski, “Dipolar relaxation of propylene glycol molecular cluster confined in carbon nanotubes of different Chiralities—Computer simulation study,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no. 2, pp. 575–579, 2011.
- [4] K. Gorný, P. Raczynski, Z. Dendzik, and Z. Gburski, “Odd–even effects in the dynamics of liquid crystalline thin films on the surface of single walled carbon and silicon carbide nanotubes: Computer simulation study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 33, pp. 19266–19271, 2015.
- [5] K. Górný, V. Raczyńska, P. Raczyński, Z. Dendzik, and S. Starzonek, “Impact of polarized nanotube surface on ultrathin mesogen film properties: Computer simulation study,” *Phys. Rev. E*, vol. 99, p. 022701, Feb 2019.
- [6] A. Pizzirusso, R. Berardi, L. Muccioli, M. Ricci, and C. Zannoni, “Predicting surface anchoring: molecular organization across a thin film of 5CB liquid crystal on silicon,” *Chemical Science*, vol. 3, pp. 573–579, Jan. 2012.
- [7] O. M. Roscioni, L. Muccioli, R. G. Della Valle, A. Pizzirusso, M. Ricci, and C. Zannoni, “Predicting the anchoring of liquid crystals at a solid surface: 5-cyanobiphenyl on cristobalite and glassy silica surfaces of increasing roughness,” *Langmuir*, vol. 29, pp. 8950–8958, 2013.
- [8] O. M. Roscioni, L. Muccioli, and C. Zannoni, “Predicting the conditions for homeotropic anchoring of liquid crystals at a soft surface. 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl on alkylsilane self-assembled monolayers,” *ACS Appl. Mater. Inter.*, vol. 9, no. 13, pp. 11993–12002, 2017.

- [9] V. Manjuladevi, R. K. Gupta, and S. Kumar, "Effect of functionalized carbon nanotube on electro-optic and dielectric properties of a liquid crystal," *J. Mol. Liq.*, vol. 171, pp. 60–63, 2012.
- [10] T. M. Alam and C. J. Pearce, "Impact of graphene incorporation on the orientational order of graphene/liquid crystal composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 592, pp. 7–13, 2014.
- [11] W. Gwizdała, K. Górny, and Z. Gburski, "The dynamics of 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) mesogen molecules located between graphene layers—MD study," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 79, pp. 701–704, Aug. 2011.
- [12] W. Gwizdała, V. Raczyńska, P. Raczyński, K. Górny, and Z. Dendzik, "On the Ordering of n-Cyanobiphenyl Mesogene Molecules on Graphene – a Computer Simulation Study," *TASK Quarterly*, vol. 22, no. 2, pp. 105–111, 2018.
- [13] W. Gwizdała, R. Czapla, and W. Nawalaniec, "11 - Modeling, simulations, and properties of thin films near graphene and its derivatives," in *2D and Quasi-2D Composite and Nanocomposite Materials* (R. McPhedran, S. Gluzman, V. Mityushev, and N. Rylko, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 269–294, Elsevier, Jan. 2020.
- [14] A. Dawid and Z. Gburski, "Dielectric relaxation of 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) thin layer adsorbed on carbon nanotube – MD simulation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 4339–4343, Dec. 2007.
- [15] A. Dawid and W. Gwizdała, "Dynamical and structural properties of 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) molecules adsorbed on carbon nanotubes of different chiralities: Computer simulation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1302–1306, Aug. 2009.
- [16] Z. Wrześniewski, *Termodynamika*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, wydanie pierwsze ed., 2016.
- [17] P. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. International series of monographs on physics, Clarendon Press, 1993.
- [18] P. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*. Princeton University Press, wydanie drugie ed., 2001.
- [19] S. Singh and D. Dunmur, *Liquid Crystals: Fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [20] Unisystem, "Wszystko, co powinniście wiedzieć o ciekłych kryształach, a baliście się zapytać." <https://unisystem.pl/uni-abc/wszystko-co-powiniscie-wiedziec-o-cieklych-krysztalach-a-baliscie-sie-zapytac>, 2006. Dostęp 14 kwietnia, 2023.
- [21] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Liquid Crystals, Cambridge University Press, 1992.

- [22] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, *Physical properties of liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2009.
- [23] J. Janik, "Ciekłe kryształy." <http://www.foton.if.uj.edu.pl/documents/12579485/054a499c-278f-48c8-801c-73dafb13f903>, 2006. Dostęp 14 kwietnia, 2023.
- [24] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, wydanie pierwsze ed., 1998.
- [25] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide," *Nature*, vol. 360, pp. 444–446, 1992.
- [26] P. Rothemund, A. Ekani-Nkodo, N. Papadakis, A. Kumar, D. Fygenson, and E. Winfree, "Design and characterization of programmable dna nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, p. 16344–16352, 2004.
- [27] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH, 2004.
- [28] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes*. Springer Berlin, wydanie pierwsze ed., 2001.
- [29] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [30] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, "Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth," *Nature*, vol. 356, no. 6372, pp. 776–778, 1992.
- [31] D. Bethune, C. Kiang, M. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, and J. Vazquez, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [32] I. Singh, A. Rehni, P. Kumar, M. Kumar, and H. Aboul-Enein, "Carbon nanotubes: Synthesis, properties and pharmaceutical applications," *FULLERENES NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES*, vol. 17, pp. 361–377, 2009.
- [33] S. Abdalla, A.-M. F., A. Al-Ghamdi, and A. Abdel-Daiem, "Different technical applications of carbon nanotubes," *NANOSCALE RESEARCH LETTERS*, vol. 10, p. 368, 2015.
- [34] X.-D. Wang, K. Vinodgopal, and G.-P. Dai, *Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition*. IntechOpen, wydanie pierwsze ed., 2019.
- [35] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [36] C. Rao and A. Sood, *Graphene : Synthesis, Properties, and Phenomena*. Wiley, wydanie pierwsze ed., 2013.

- [37] C. A. Monezi, K. G. Grigorov, A. Tsanev, A. Godoy, A. A. Couto, A. O. Lima, G. Avdeev, R. Iankov, and M. Massi, "Synthesis and characterization of nanocrystalline boron-nitride thin films by ion milling and thermal treatment for tribological coatings: An approach to quantifying the growth dynamic process," *Materials*, vol. 15, p. 1761, Feb 2022.
- [38] J.-H. Park, J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, D. H. Luong, S. M. Kim, S. Choi, W. Yang, J. Kong, K. K. Kim, and Y. H. Lee, "Large-area monolayer hexagonal boron nitride on pt foil," *ACS Nano*, vol. 8, p. 8520–8528, 2014.
- [39] Q. Wu, J.-H. Park, S. Park, S. J. Jung, H. Suh, N. Park, W. Wongwiriyan, S. Lee, Y. H. Lee, and Y. J. Song, "Single crystalline film of hexagonal boron nitride atomic monolayer by controlling nucleation seeds and domains," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 16159, 2015.
- [40] L. H. Li, E. J. G. Santos, T. Xing, E. Cappelluti, R. Roldán, Y. Chen, K. Watanabe, and T. Taniguchi, "Dielectric screening in atomically thin boron nitride nanosheets," *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 218–223, 2015. PMID: 25457561.
- [41] Z. Zhou, W. Li, J. Qian, W. Liu, Y. Wang, X. Zhang, Q. Guo, Y. Yashchyshyn, Q. Wang, Y. Shi, and Y. Zhang, "Flexible liquid crystal polymer technologies from microwave to terahertz frequencies," *Molecules*, vol. 27, no. 4, 2022.
- [42] G. Perez-Palomino, E. Carrasco, M. Caño-García, R. Hervás, X. Quintana, and M. A. Geday, "Design and evaluation of liquid crystal-based pixels for millimeter and sub-millimeter electrically addressable spatial wave modulators," in *2019 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA)*, pp. 0787–0787, 2019.
- [43] W. Morrell and J. Hildebrand, "The distribution of molecules in a model liquid," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, pp. 224–227, 1936.
- [44] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 1087–1092, 1953.
- [45] B. Alder and T. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, pp. 1208–1209, 1957.
- [46] A. Rahman, "Phase transition for a hard sphere system," *Physical Review*, vol. 136, p. A405, 1964.
- [47] M. Matyka, *Symulacje komputerowe w fizyce*. Helion, wydanie drugie ed., 2020.
- [48] J. Rau, *Statistical Physics and Thermodynamics: An Introduction to Key Concepts*. OUP Oxford, wydanie pierwsze ed., 2017.

- [49] L. Landau and J. Lifszyc, *Mechanika*. Wydawnictwa Naukowe PWN, wydanie czwarte ed., 2007.
- [50] W. Swope, H. Andersen, P. Berens, and K. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 637–649, 1982.
- [51] A. Brünger, C. L. Brooks, and M. Karplus, “Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of ST2 water,” *Chemical Physics Letters*, vol. 105, no. 5, pp. 495–500, 1984-03.
- [52] B. Dünweg, D. Landau, and A. Milchev, *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces*. Springer Dordrecht, wydanie pierwsze ed., 2004.
- [53] D. Humphreys, R. Friesner, and B. Berne, “A multiple-time-step molecular dynamics algorithm for macromolecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 6885–6892, 1994.
- [54] D. Stauffer, *Annual Reviews of Computational Physics IX*. World Scientific Pub Co Inc, wydanie pierwsze ed., 2001.
- [55] A. D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack, J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchmir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiórkiewicz-Kuczera, D. Yin, and M. Karplus, “All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 18, pp. 3586–3616, 1998.
- [56] A. D. MacKerell, N. Banavali, and N. Foloppe, “Development and current status of the CHARMM force field for nucleic acids,” *Biopolymers*, vol. 56, no. 4, pp. 257–265, 2000.
- [57] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, and A. D. Mackerell, “CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields,” *Journal of Computational Chemistry*, pp. NA–NA, 2009.
- [58] Z. Gburski, K. Górny, and P. Raczynski, “The impact of a carbon nanotube on the cholesterol domain localized on a protein surface,” *Solid State Communications*, vol. 150, no. 9-10, pp. 415–418, 2010.
- [59] J. B. Klauda, R. M. Venable, J. A. Freites, J. W. O’Connor, D. J. Tobias, C. Mondragon-Ramirez, I. Vorobyov, A. D. MacKerell, and R. W. Pastor, “Update of the CHARMM All-Atom Additive Force Field for Lipids: Validation on Six Lipid Types,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 23, pp. 7830–7843, 2010.



- [60] J. Jones, "On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, no. 738, pp. 441–462, 1924.
- [61] A. Y. Toukmaji and J. A. Board, "Ewald summation techniques in perspective: A survey," *Computer Physics Communications*, vol. 95, no. 2-3, pp. 73–92, 1996.
- [62] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale, and K. Schulten, "Scalable molecular dynamics with namd," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, pp. 1781–1802, 2005.
- [63] L. Kale, R. Skeel, M. Bhandarkar, R. Brunner, A. Gursoy, N. Krawetz, J. Phillips, A. Shinozaki, K. Varadarajan, and K. Schulten, "Namd2: Greater scalability for parallel molecular dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 151, pp. 283–312, 1999.
- [64] P. P. Ewald, "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale," *Annalen der Physik*, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921.
- [65] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, "Particle mesh Ewald: An  $N \log(N)$  method for Ewald sums in large systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 12, pp. 10089–10092, 1993.
- [66] A. Komolkin, A. Laaksonen, and A. Maliniak, "Molecular dynamics simulation of a nematic liquid crystal," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, pp. 4103–4116, 1994.
- [67] L. MacDowell and C. Vega, "Vapor–liquid equilibria of linear and branched alkanes from perturbation theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 5681–5690, 1998.
- [68] H. Fukunaga, J.-i. Takimoto, and M. Doi, "Molecular dynamics simulation study on the phase behavior of the gay–berne model with a terminal dipole and a flexible tail," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, pp. 7792–7800, 2004.
- [69] M. R. Wilson, "Molecular simulation of liquid crystals: progress towards a better understanding of bulk structure and the prediction of material properties," *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 1881–1888, 2007.
- [70] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, and C. Zannoni, "Towards in silico liquid crystals. realistic transition temperatures and physical properties for n-cyanobiphenyls via molecular dynamics simulations," *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 1, pp. 125–136, 2009.
- [71] M. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, wydanie drugie ed., 2017.

- [72] E. Guàrdia and J. Martí, “Density and temperature effects on the orientational and dielectric properties of supercritical water,” *Physical Review E*, vol. 69, p. 011502, 2004.
- [73] T. Giorgino, “Computing 1-d atomic densities in macromolecular simulations: The density profile tool for vmd,” *Computer Physics Communications*, vol. 185, pp. 317–322, 2014.
- [74] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “Vdm: visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, pp. 27–28, 1996.
- [75] F. A. Lindemann, “The calculation of molecular vibration frequencies,” *Physic Zeitung*, no. 11, p. 609–612, 1910.
- [76] K. Zhang, G. M. Stocks, and J. Zhong, “Melting and premelting of carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 28, p. 285703, 2007.
- [77] A. Piatek, A. Dawid, and Z. Gburski, “The existence of a plastic phase and a solid–liquid dynamical bistability region in small fullerene cluster ( $C_{60}$ )<sub>7</sub>: molecular dynamics simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 37, pp. 8471–8480, 2006.
- [78] P. Popov, D. J. Lacks, A. Jákli, and E. K. Mann, “Insertion of liquid crystal molecules into hydrocarbon monolayers,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 5, p. 054901, 2014.