

K14

Małgorzata MAKOWSKA-JANUSIK

*Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,
e-mail: m.makowska@wsp.czyst.pl*

Symulacje molekularno-dynamiczne materiałów typu „guest-host” — struktura i własności nieliniowo-optyczne

Streszczenie

W niniejszej pracy omówiono wpływ matrycy polimerowej poly(metakrylan metylu) (PMMA) na własności optyczne 4-(dimetyloamino)-4'-nitrostilbenu (DMANS). W celu poznania struktury materiału przeprowadzono symulacje molekularno-dynamiczne modelujące układ w stanie ciekłym, a następnie utwardzono go w zewnętrznym polu elektrycznym, aby ukierunkować momenty dipolowe chromoforów. Korzystając z przybliżenia pola lokalnego Lorentza obliczono polaryzowalność i hiperopartyzowalność pierwszego rzędu chromoforu DMANS będącego w środowisku polimerowym i porównano je z własnościami molekuly izolowanej.

Wprowadzenie

Nieliniowo-optyczne (NLO) molekuly organiczne, umieszczone w matrycy polimerowej są przedmiotem wielu badań prowadzonych ze względu na możliwość zastosowania wymienionych materiałów jako przetworniki optyczne [1-3]. Własności NLO pierwszego rzędu, np. generacja drugiej harmonicznej (SHG) światła, materiałów typu „guest-host” zależą od hiperpolaryzowalności chromoforów β , ich koncentracji w matrycy oraz stopnia uporządkowania. Uporządkowanie chromoforów może być wywołane zewnętrznym, statycznym polem elektrycznym przyłożonym do próbki, gdy jej temperatura jest wyższa niż temperatury zeszklenia (T_g) [2]. Po schłodzeniu materiału kompozytowego, przebywającego w polu elektrycznym poniżej T_g , zachowuje on niecentrosymetryczność, co daje możliwość generacji sygnału SHG. Wiele prac teoretycznych i eksperymentalnych zostało poświęconych badaniom własności termodynamicznych systemów kompozytowych, a szczególnie stabilności układu [4]. Reorientacja momentów dipolowych chromoforów w czasie warunkuje użyteczność i możliwość wykorzystania badanych materiałów. Zrozumienie procesów termodynamicznych zachodzących w materiale kompozytowym, jak

również poznanie wpływu matrycy polimerowej na własności elektryczne chromoforu daje możliwość zależenia optymalnej kompozycji. Symulacje komputerowe i obliczenia kwantowo-chemiczne mogą być tu pomocnym narzędziem. Zastosowanie metod dynamiki molekularnej (DM) jak również przybliżenia pola lokalnego Lorentza [5] daje możliwość obliczenia makroskopowych własności optycznych systemu, a nie pojedynczej, izolowanej molekuly.

W niniejszej pracy rozważaniom poddano materiał kompozytowy, w którego skład wchodzi chromofory DMANS umieszczone w matrycy PMMA. DMANS/PMMA w stanie stałym jest materiałem amorficznym i aby ukierunkować momenty dipolowe chromoforów, system w stanie ciekłym został poddany działaniu zewnętrznego, statycznego pola elektrycznego, a następnie utwardzony. Struktura symulowana metodami DM posłużyła jako baza do obliczenia polaryzowalności i hiperpolaryzowalności optycznej pierwszego rzędu molekuł DMANS znajdujących się w środowisku polimerowym.

Symulacje komputerowe

System DMANS/PMMA wymodelowano w dwóch postaciach — jako materiał w ujęciu objętościowym bez zadanych warunków brzegowych oraz w postaci cienkiej warstwy. Wyjściową komórką elementarną w obu przypadkach był sześcian o krawędzi 2.511 nm, zawierający łańcuch polimerowy zbudowany z 90 merów (masa molekularna 9012.58 a.j.m.) oraz dwie molekuly DMANS. Odpowiada to koncentracji DMANS w polimerze wynoszącej 6% wagowych oraz gęstości 1.00 g/cm³. Gęstość ta charakteryzuje system DMANS/PMMA w stanie ciekłym. Komórkę elementarną wygenerowano używając programu Cerius² [6]. W celu symulacji cienkiej warstwy komórkę elementarną powielono, odpowiednio dwu i trzykrotnie w kierunku osi Z, otrzymując w ten sposób dwa dodatkowe systemy o komórkach posiadających wymiary (2.511 x 2.511 x 5.022) nm oraz (2.511 x 2.511 x 7.533) nm. Symulowane trzy warstwy miały grubości odpowiadające dwóm promieniom obrotu łańcucha polimerowego wokół środka masy (najcieńsza warstwa), czterem promieniom (kolejna warstwa) i sześciu promieniom obrotu polimeru (najgrubsza z modelowanych warstw). Promień obrotu łańcucha PMMA, który wynosi 1.21 nm, obliczono na podstawie symulacji DM omówionych w pracy [9].

Geometrię symulowanych struktur optymalizowano metodą największego spadku stosując kryterium zbieżności 10 kcal mol⁻¹ Å⁻¹. Zoptymalizowana struktura została poddana procesowi relaksacji energetycznej w warunkach NVT (stała ilość atomów, stała objętość komórki elementarnej oraz stała temperatura). Temperatura układu wynosiła 500 K. Po osiągnięciu stałej energii struktury poddano procesowi DM trwającemu 1.5 ns, a ich geometrię rejestrowano co 1 ps. Podczas symulacji użyto pola siłowego CVFF, które zostało scharakteryzowane w pracy [9]. W niniejszej pracy są również zawarte pozostałe parametry DM

użyte podczas symulacji struktur bez zadanych warunków brzegowych. W celu obliczenia potencjału oddziaływania dalekosiężnego dla warstw wykorzystano metodę dwuwymiarowej sumy Ewalda. Następnie system poddano działaniu zewnętrznego pola elektrycznego w zakresie 1 – 15 kV/ μm i uruchomiono proces DM na kolejne 1.5 ns. Kolejny etap to symulacja procesu chłodzenia materiału w zewnętrznym polu elektrycznym od 500 K do 300 K trwająca 1.5 ns. Otrzymane struktury ponownie relaksowano 1.5 ns w zewnętrznym polu elektrycznym ($T = 300$ K), a następnie ich geometrię wykorzystano do obliczenia natężenia pola lokalnego.

W celu wykonania obliczeń kwantowo-chemicznych własności optycznych systemu DMANS/PMMA geometria molekuly chromoforu została zoptymalizowana metodą *ab initio* z użyciem bazy funkcyjnej 6-31G** na poziomie RHF. Współczynniki polaryzowalności optycznej α i hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu β obliczono metodą *ab initio* z użyciem bazy funkcyjnej 6-31G** na poziomie SCF oraz MP2 jak również z wykorzystaniem metody funkcjonałów gęstości TDDFT na poziomie GGA z potencjałem korelacyjnym GRAC. Wielkości α i β liczone dla długości fali $\lambda = 2\pi c/\omega = 1097$ nm. Molekulę DMANS obrócono tak, aby posiadała maksymalny moment dipolowy wzdłuż osi Z, a więc wzdłuż kierunku zewnętrznego pola elektrycznego.

Dyskusja otrzymanych wyników

Zgodnie z symulacjami przeprowadzonymi w pracach [8] i [9] dla systemu zbudowanego z matrycy PMMA oraz różnych chromoforów stwierdzono, że zarówno dla materiału bez zadanych warunków brzegowych jak i warstwy własności konformacyjne polimeru nie zmieniają się. Geometria wiązań atomów polimeru pozostaje stała. Na ruchliwość grup bocznych polimeru ma wpływ temperatura układu oraz zewnętrzne pole elektryczne. Mobilność grup bocznych polimeru jest większa od ruchliwości łańcucha głównego. Jest to wynikiem większej wolnej przestrzeni dookoła grup bocznych polimeru, dających możliwość ich rotacji. Mobilność łańcucha polimerowego materiału kompozytowego jest większa niż czystego PMMA i nie zależy od grubości próbki. Wyniki te są zgodne z otrzymaną na drodze symulacji DM temperaturą T_g . Dla czystego PMMA typu objętościowego otrzymano $T_g = 470 \pm 50$ K natomiast dla DMANS/PMMA $T_g = 450 \pm 50$ K. Dla warstwy o grubości $6R_g$ $T_g = 420 \pm 30$ K, dla warstwy $4R_g$ $T_g = 390 \pm 30$ K oraz $T_g = 320 \pm 30$ K dla najcieńszej warstwy. Otrzymane wyniki są zgodne z rezultatami doświadczalnymi, w których stwierdzono, że domieszkowanie matrycy polimerowej jak również drastyczne zmniejszenie grubości warstwy obniża jej temperaturę zeszklenia [10]. Bezpośrednie porównanie otrzymanych temperatur przejścia fazowego z wartościami doświadczalnymi nie jest możliwe. Powyższe wyniki dały możliwość potwierdzenia, że stosując pole siłowe CVFF można modelować własności

systemu DMANS/PMMA w temperaturze 500 K jako cieczy, natomiast w temperaturze 300 K jako ciała stałego.

Przestrzenny rozkład chromoforów w matrycy zbadano za pomocą funkcji gęstości rozkładu radialnego (RDF). Stwierdzono, że dla warstwy $6R_g$ i materiału bez zadanych warunków brzegowych najmniejsza odległość wynosząca 0.4 nm istnieje między grupą nitrową DMANS a grupami metylowymi przylegającymi do łańcucha głównego polimeru. Sytuacja zmienia się dla dwóch najcieńszych warstw, gdzie chromofor jest położony bliżej grup bocznych polimeru, ale odległość ta wynosi również 0.4 nm. Pozwala to wyciągnąć wniosek, że warstwa o grubości $6R_g$ odtwarza własności materiału w ujęciu objętościowym. Funkcje RDF otrzymane dla wszystkich struktur mają kształt typowy dla materiałów amorficznych.

Wyniki symulacji polaryzacji DMANS w PMMA przedstawiono w tab. I. Kąt θ został zdefiniowany jako leżący między kierunkiem zewnętrznego pola elektrycznego a kierunkiem wektora momentu dipolowego chromoforu. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że podczas utwardzania materiału ukierunkowanie chromoforów zostało zachowane. Im grubsza warstwa tym silniejsze pole elektryczne należy użyć, aby otrzymać te same parametry porządku. Momenty dipolowe DMANS w materiale objętościowym ukierunkowywano również polem o natężeniu $10\text{ kV}/\mu\text{m}$, a otrzymane parametry porządku miały nieznacznie mniejsze wartości niż dla $15\text{ kV}/\mu\text{m}$, a co za tym idzie można je porównać do wartości otrzymanych dla warstwy $6R_g$. Pozwala to wnioskować, że warstwa o grubości $6R_g$ odwzorowuje własności materiału objętościowego. Acentrosymetryczne struktury w stanie stałym użyto podczas obliczeń α i $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ molekuly DMANS w PMMA.

Tabela I. Parametry porządku obliczane na drodze symulacji DM

Parametry porządku	Materiał typu „bulk”		$2R_g$		$4R_g$		$6R_g$	
	Ciecz	Ciało stałe	Ciecz	Ciało stałe	Ciecz	Ciało stałe	Ciecz	Ciało stałe
	15 kV/ μm		5 kV/ μm		5 kV/ μm		10 kV/ μm	
$\langle \cos \theta \rangle$	0.91±0.08	0.86±0.14	0.96±0.04	0.93±0.10	0.94±0.06	0.94±0.05	0.95±0.04	0.90±0.10
$\langle \cos^3 \theta \rangle$	0.76±0.20	0.66±0.27	0.89±0.10	0.73±0.21	0.81±0.17	0.88±0.08	0.88±0.11	0.75±0.24

Otrzymane rezultaty obliczeń kwantowo-chemicznych przedstawiono w tab. II. Metoda *ab initio* daje przesunięcie pierwszego maksimum absorpcyjnego w stronę fal krótkich natomiast metoda DFT daje wartość zawyżoną. Wartość eksperymentalna to λ_{exp} =411 nm. W związku z tym, że metoda DFT daje λ znacznie odbiegające od rezultatu doświadczalnego, jak również β policzone tą metodą jest nierealnie duże, postanowiono, że w kolejnych obliczeniach zostanie użyta jedynie metoda MP2/6-31G**.

Tabela II. Własności optyczne izolowanej molekuly DMANS oraz będącej w środowisku polimerowym, symulowane metodami *ab initio* i TDDFT

Metoda obliczeń	$\alpha_{av}(\omega)$	$\beta_{zzz}(\omega)$	$\beta_z(\omega)$	λ_1 [nm]
Molekuła izolowana				
SCF/6-31G**	207.77	5798	3289	291
MP2/6-31G**	216.65	10223	6076	290
GRAC	318.27	66089	39200	583
Molekuła w środowisku polimerowym				
MP2/6-31G**	219.50 (1.2%)	12873	7663 (26%)	

Uwzględniając rozkład atomów polimeru wokół DMANS, uśredniając wszystkie struktury ze spolaryzowanymi momentami dipolowymi otrzymane podczas DM oraz wykorzystując przybliżenie pola lokalnego Lorentza policzono natężenie pola lokalnego dla każdego atomu DMANS, a następnie otrzymane wartości uśredniono dla centrum masy chromoforu. Wartość natężenia pola indukowanego przez atomy otaczające DMANS wynosi $F_x, F_y, F_z = 0.13, 0.12, 0.73$ GV/m i nie zależy od grubości materiału. Otrzymana wartość natężenia pola w centrum masy chromoforu jest mała w porównaniu do wartości otrzymanej dla kryształów molekularnych uryny (7 GV/m) [11]. Natomiast jest porównywalna z polem liczonym dla cieczy takich jak nitrobenzen czy benzen [12]. Efekt pola lokalnego na optyczne własności liniowe DMANS jest tak niewielki (1.2%), że może być pominięty podczas obliczeń, natomiast wartość β rośnie o około 25%.

Podsumowanie

Używając metod DM symulowano struktury materiału kompozytowego, zbudowanego z polimeru PMMA i chromoforów DMANS, w postaci cienkiej warstwy i materiału bez zadanych warunków brzegowych. Stwierdzono, że własności konformacyjne jak również ruchliwość polimeru nie zależą od założonych warunków brzegowych podczas symulacji. Dla wszystkich badanych materiałów odległość chromoforu od łańcucha polimerowego wynosi 0.4 nm. Różnica polega natomiast na skróceniu łańcucha PMMA w bardzo cienkiej warstwie oraz w materiale objętościowym. Temperatura T_g jest silnie zależna od grubości warstwy DMANS/PMMA. Momenty dipolowe molekuł DMANS łatwiej orientować w cienkiej warstwie niż w materiale bez warunków brzegowych.

Współczynniki α i β molekuly DMANS zostały policzone w próżni oraz z uwzględnieniem przybliżenia pola lokalnego Lorentza pochodzącego od PMMA. Stwierdzono, że wpływ pola lokalnego na liniowe własności optyczne jest bardzo mały i może być pominięty podczas obliczeń kwantowo-chemicz-

nych, natomiast zmiana β sięga 25% wartości hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu molekuly izolowanej. Wpływ PMMA na własności NLO DMANS jest znaczny i nie może być pominięty podczas rozważań teoretycznych.

Literatura

1. Burland, D.M., Miller, R.D., Walsh i C.A., *Chem. Rev.* **94**, 31, (1994).
2. Williams, D.J. *In Nonlinear optical properties of Organic Molecules and Crystals*; Chemla, D.S. i Zyss, J., Eds.; Academic Press: Orlando, FL, 1986; Vol. 1.
3. Dalton, L.R., Steier, W.H., Robinson, B.H., Zhang, C., Ren, A., Garner, S., Chen, A., Londergan, T., Irwin, L., Carlson, B., Fifild, L. Phelan, G., Kincaid, C., Amend, J. i Jen, A., *J. Mater. Chem.* **1905**, (1999).
4. Hayden, L.M., Kim, W.K., Chafin, A.P., Lindsay, G.A., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **39**, 895, (2001); Kim, W.K., Hayden, L.M., *Macromolecules*, **33**, 5747, (2000); Goodson, T., Wang, T., *Macromolecules*, **26**, 1837 (1993).
5. Singer, K.D., Kuzyk, M.G., Sohn, J.E., *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 968, (1987); Nalwa, H.S., Watanabe, T., Ogino, K., Sato, H., Miyata, S.J., *Mater. Sci.*, **33**, 3699, (1998); Nalwa, H.S., Watanabe, T., Miyata, S., *Adv. Mater.* **7**, 754, (1995).
6. www.accelrys.com/cerius2/
7. Hagler, A.T., Huler, E., Lifton, S.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5319, (1974); Kitson, D.H., Haglet, A.T., *Biochemistry*, **27**, 5246, (1988).
8. Kim, W.K., Hayden, L.M., *J. Chem. Phys.*, **111**, 5212, (1999).
9. Makowska-Janusik, M., Reis, H., Papadopoulos. M.G., Economou, I.G., Zacharopoulos, N., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 588 (2004).
10. Burland, D.M., Miller, R.D., Walsh, C.A., *Chem. Rev.*, **94**, 31, (1994); Fryer, D.S., Nealey, P.F., Pablo, J.J., *Macromolecules*, **33**, 6439, (2000); Singh, L., Ludovice, P.J., Henderson, C.L., *Thin Solid Films*, **449**, 231, (2004).
11. Reis, H., Papadopoulos, M.G., Munn, R., *J. Chem. Phys.*, **109**, 6828, (1998)
12. Janssen, R.H., Bomont, J.M., Theodorou, D.N., Raptis, S., Papadopoulos, M.G., *J. Chem. Phys.*, **110**, 6463, (1999).