

Sprawozdanie z realizacji projektu nr 171

**Multipolowy opis modelu dyskretnego pola
lokalnego stosowanego w technice
modelowania własności NLO kompozytów**

dr hab. prof. AJD Małgorzata Makowska-Janusik

**Instytut Fizyki,
Akademia im. Jana Długosza
w Częstochowie**

Cel badań -

Opracowanie metody pozwalające obliczyć liniowe i nieliniowe podatności optyczne materiałów kompozytowych.

Tezy pracy:

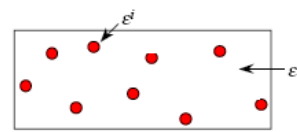
1. Obliczone polaryzowalności i hiperpolaryzowalności nie mogą być bezpośrednio porównane z wynikami doświadczalnymi.

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega) = (2\epsilon_0 V)^{-1} \sum_{Nlmn} d_{N,li}(2\omega) d_{N,mj}(\omega) d_{N,nk}(\omega) \beta_{N,lmn}(-2\omega; \omega, \omega)$$

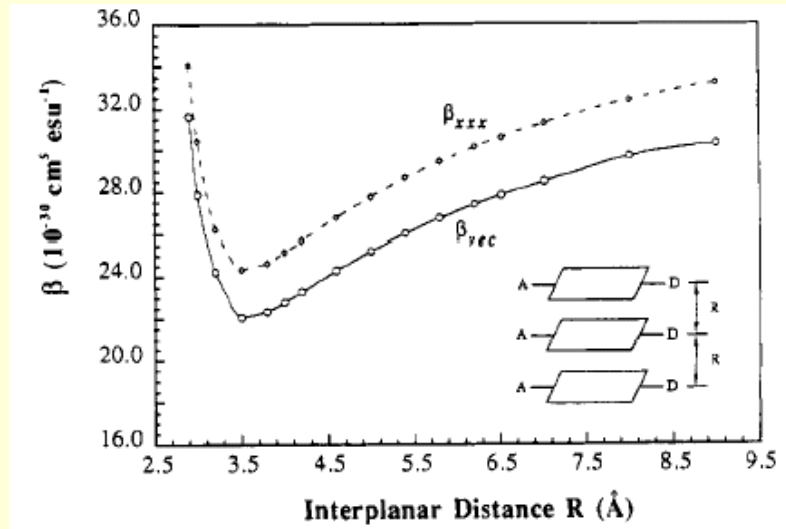
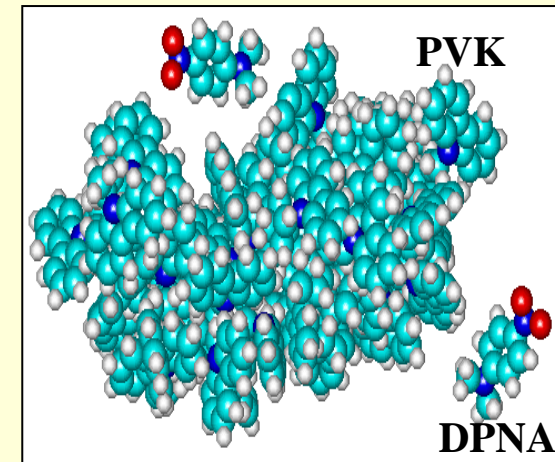
$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = (\epsilon_0 V)^{-1} \sum_{Nk} d_{N,kj}(\omega) \alpha_{N,ik}(\omega)$$

2. Polaryzowalności i hiperpolaryzowalności chromoforów są zaburzone przez środowisko polimerowe.

Efekt pola lokalnego może być zaniechany jeżeli odległość między molekułami systemu $R > 10 \text{ \AA}$

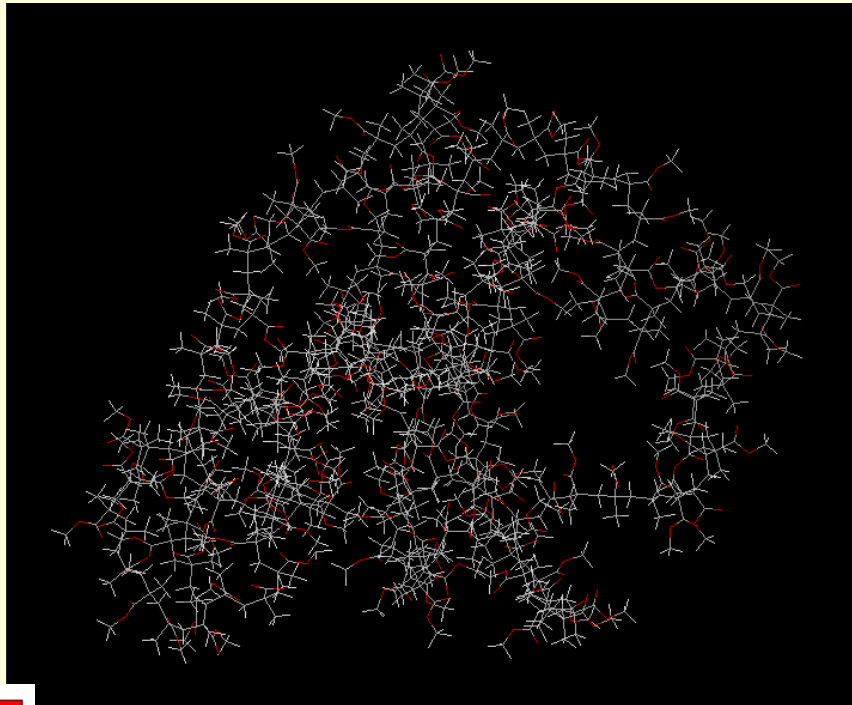
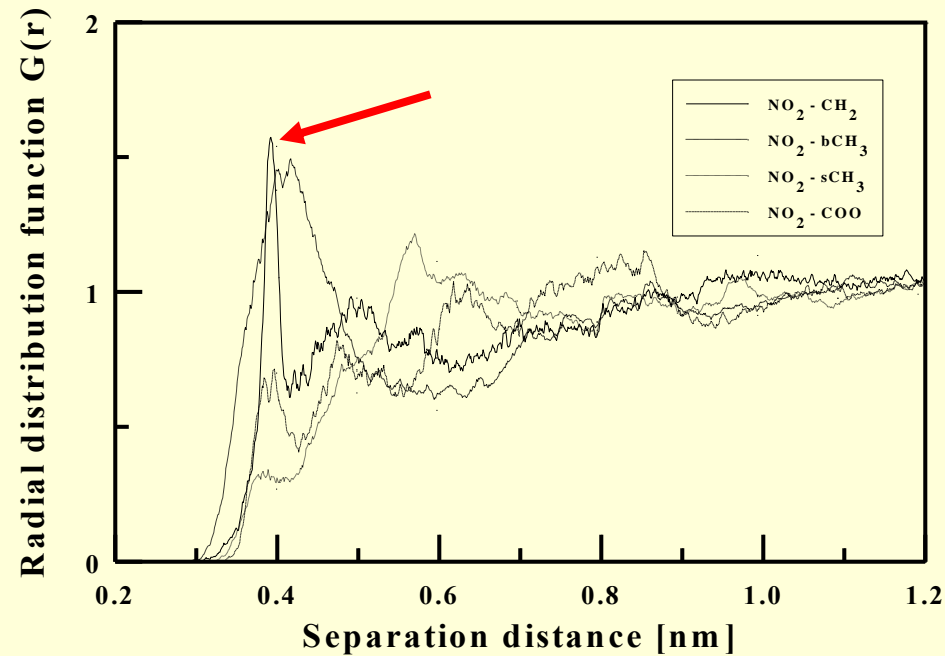
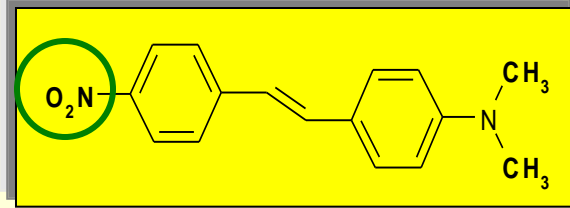
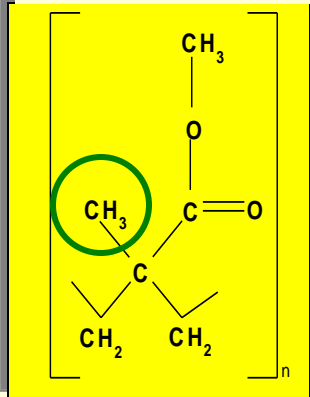


Material kompozytowy typu Maxwella-Garnetta



S. Di Bells, M.A. Ratner, T.J. Marks,
J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5842

Funkcja rozkładu radialnego Radial density distribution function polymer - chromophore



GROMACS:
The World's fastest Molecular Dynamics - and it's GPL!

Gęstość wyjściowa systemu PMMA/DMANS

➤ **1.00 g/cm³ (6 wt %)**

Parametry symulacji MD

Powielanie komórki elementarnej w kierunkach X, Y, Z – trój- i dwuwymiarowa suma Ewalda

Pole siłowe - CVFF

Cutoff – 0.95 nm

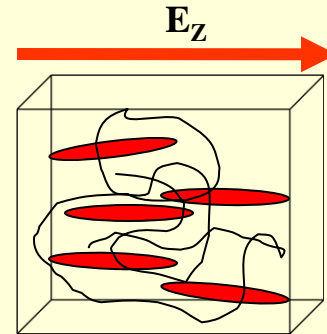
Trudności -

- Różnorodność metod obliczeniowych określających wielkość elektrycznego pola lokalnego.

Konieczność wybrania z już istniejących lub stworzenia nowego modelu pola lokalnego

- Zjawiska nieliniowo-optyczne pierwszego rzędu są nieefektywne dla materiałów ze środkiem symetrii

$$\chi_{zzz} \langle 2\omega; \omega, \omega \rangle = \frac{Nd \langle \omega \rangle d^2}{4\epsilon_0} \left[2\beta_{zzz} \langle 2\omega; \omega, \omega \rangle \langle \cos^3 \theta \rangle + \sum_{i=x,y} \left(\beta_{zii} \langle 2\omega; \omega, \omega \rangle + 2\beta_{iiz} \langle 2\omega; \omega, \omega \rangle \right) \langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle \right]$$

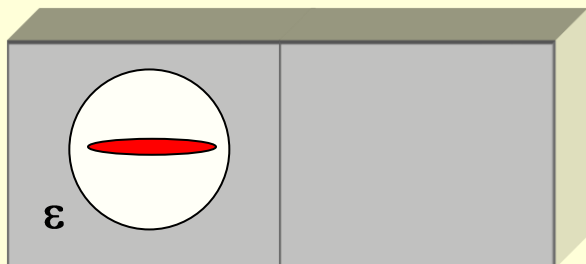


$$\langle \mu \rangle \neq 0 \quad \beta \neq 0$$

Konieczność opracowania metody symulacji struktury systemu kompozytowego.

Modele pola lokalnego

1. Model ciągły



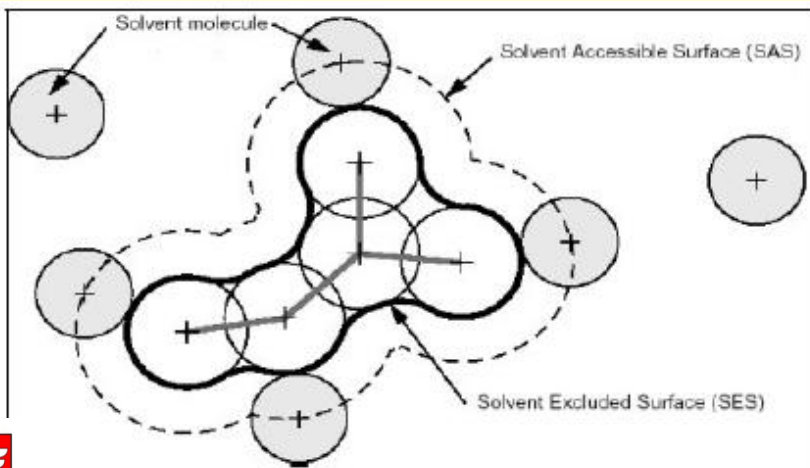
- model Lorentz'a

$$d_{\omega} = \frac{\epsilon_{\omega} + 2}{3}$$

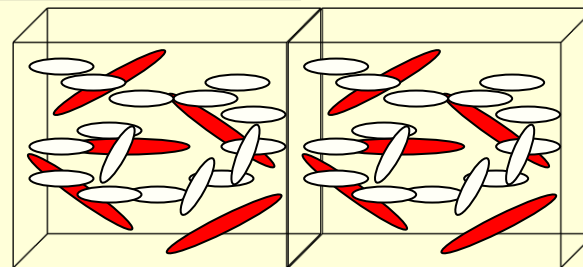
- model Onsager'a

$$d_{\omega} = \frac{\epsilon_{\omega} + 2 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_{\omega}}$$

- model pola reakcji (PCM, ...)



2. Model dyskretny



- model zaproponowany przez Munn'a i Lutego

$$d_{Ni,j}(\omega) = \sum_{N'} \left[\underline{I} - \underline{d}_{mn} \cdot \underline{A} \frac{(\omega)}{(\epsilon_0 \nu)} \right]_{Ni,N'j}^{-1}$$

$$\underline{I}_{Ni,N'j} = \delta_{ij} \delta_{NN'}$$

$$\underline{A} = \alpha_{N,ij}(\omega) \delta_{NN'}$$

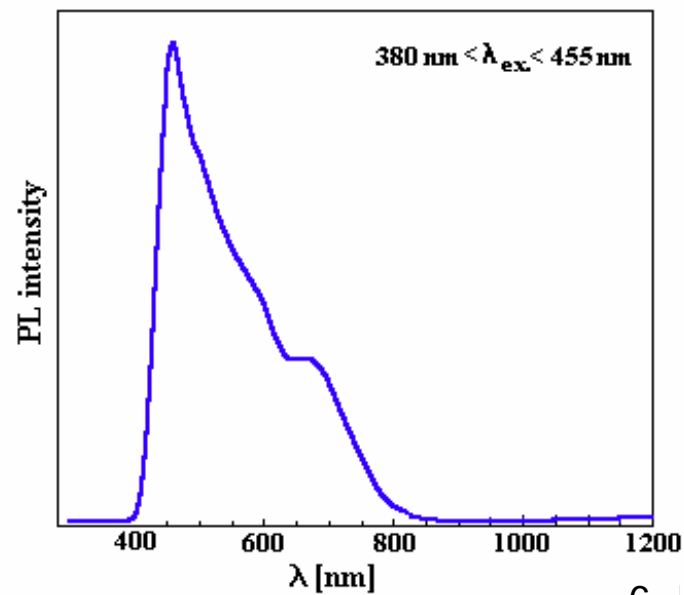
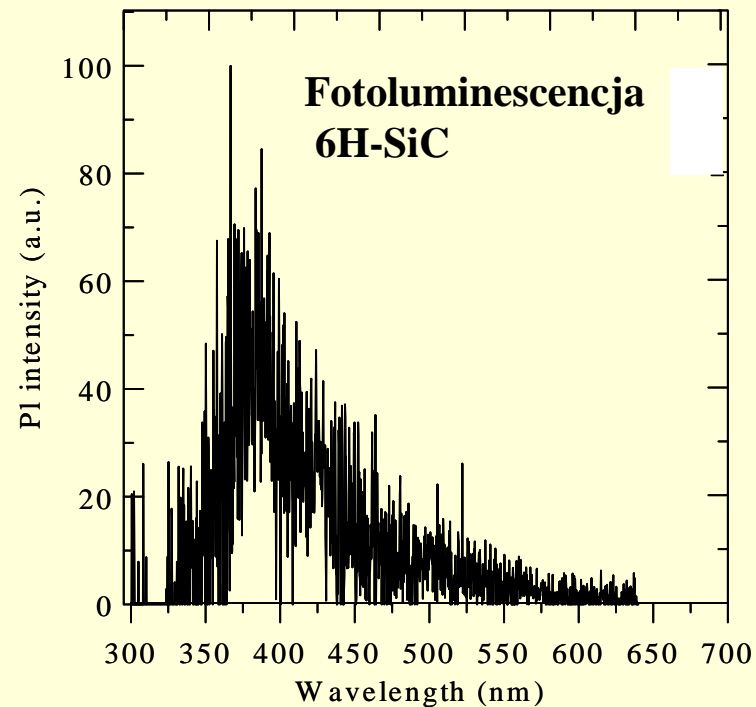
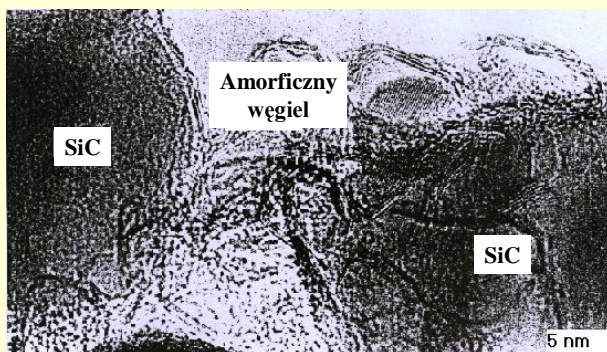
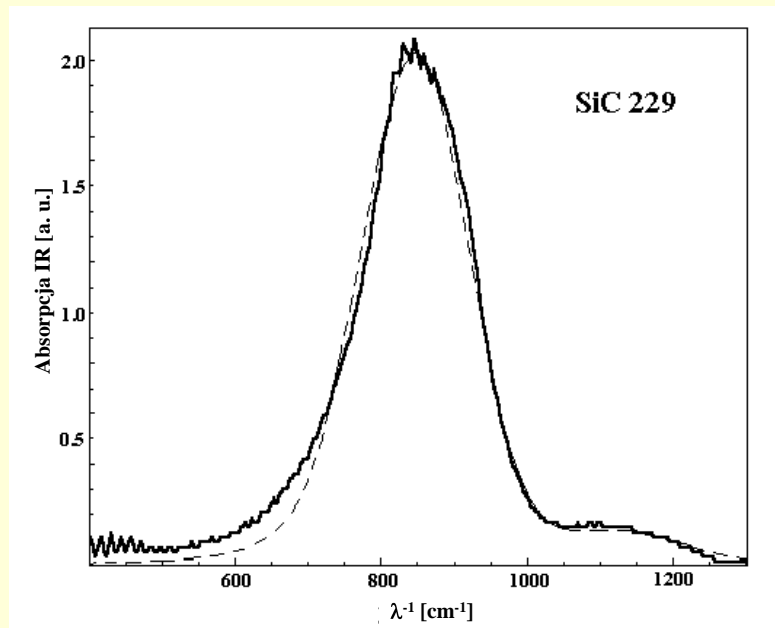
$$\underline{d}_{NN'} = \text{tensor Lorentza}$$

Model hierarchiczny

- Struktura materiału kompozytowego modelowana metodą MD
- Własności elektronowe obliczane metodą dyskretnego pola lokalnego

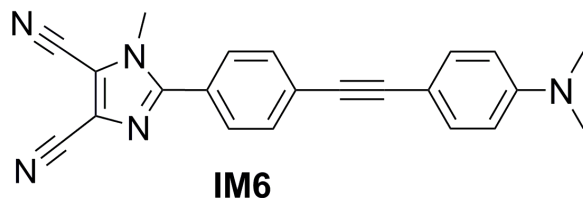
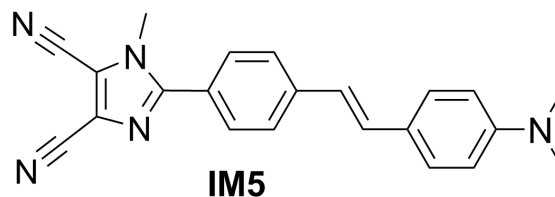
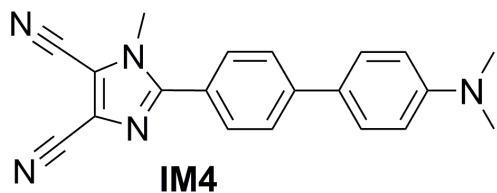
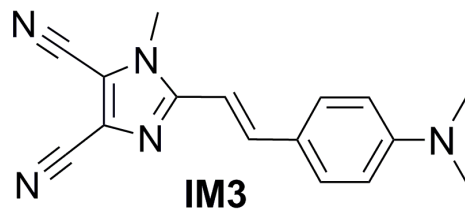
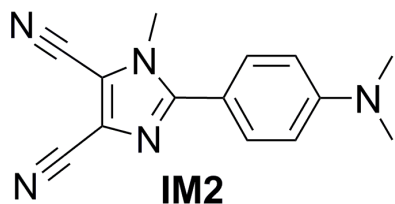
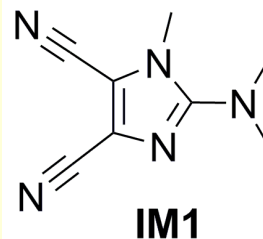
Material kompozytowy PMMA/SiC

Widma IR

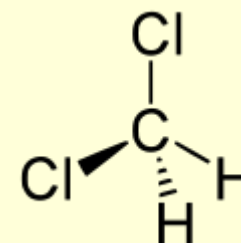


Struktury badanych chromoforów i matrycy

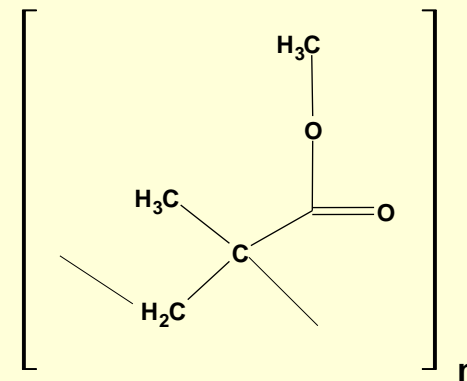
chromofory na bazie
4,5-(dwo)cyjano-imidazolu



Rozpuszczalnik –
dichlorometan (CH_2Cl_2)

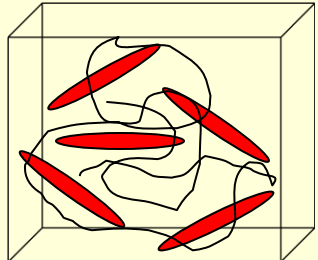


Matryca –
poli(metakrylan metylu)
(PMMA)

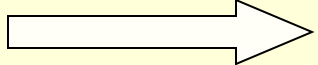


Etapy modelowania systemu typu „guest-host”

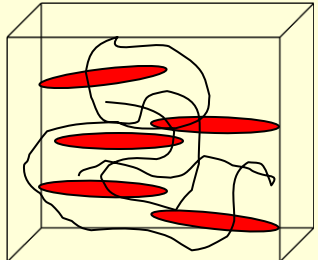
System w stanie ciekłym



T=500K



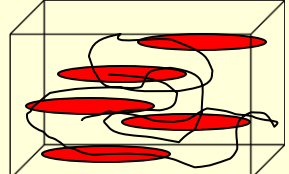
E_z



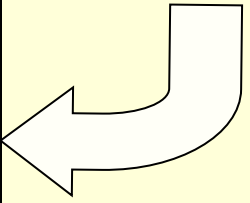
T=500K

Symulowane
chłodzenie

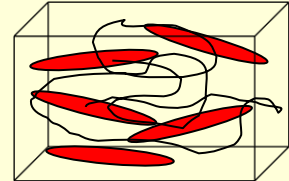
E_z



T=300K



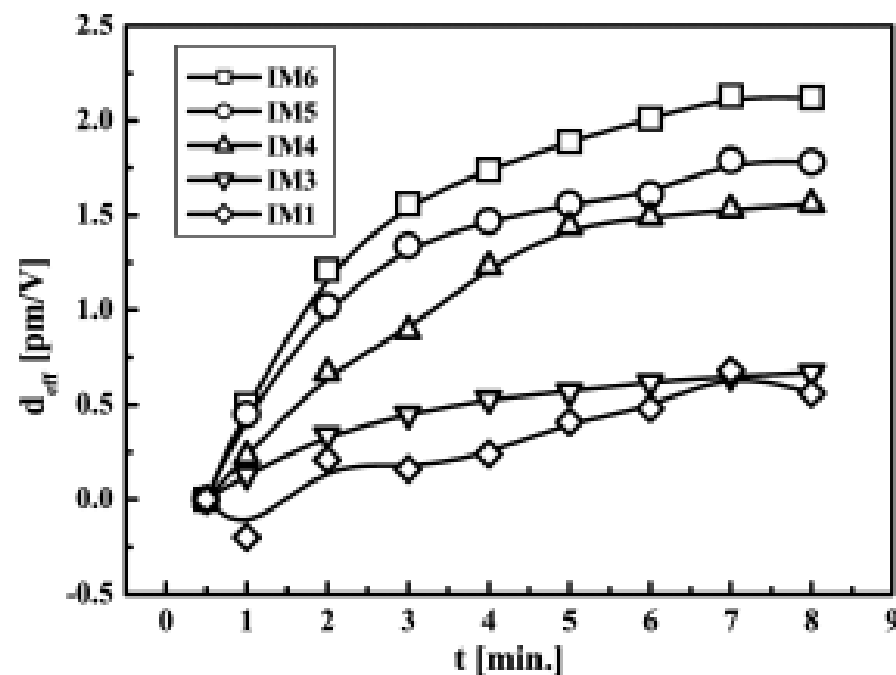
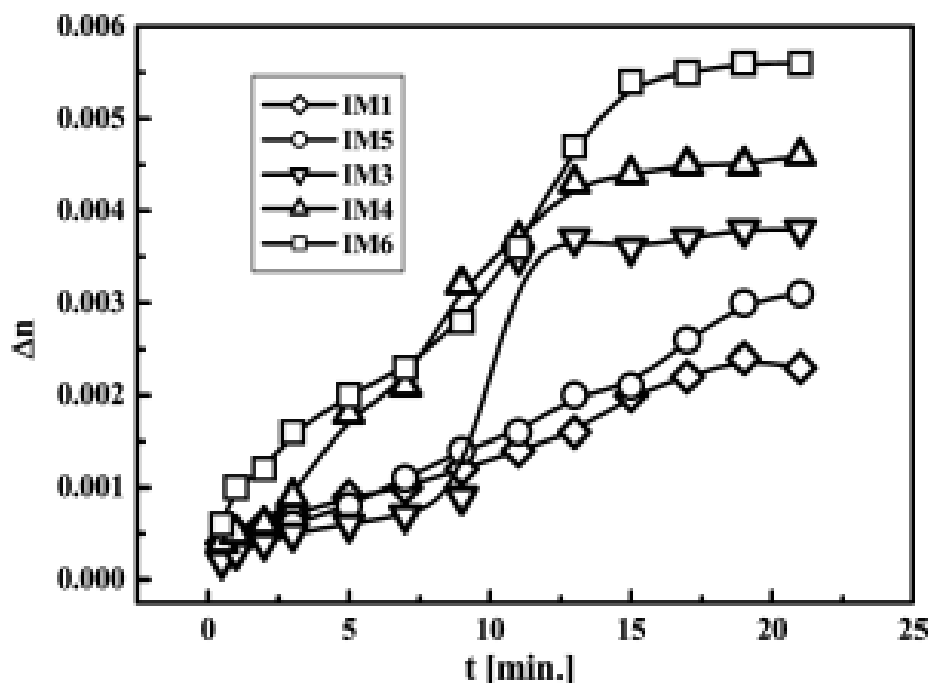
System w stanie
szklistym



T=300K

System, dla którego
będą liczone własności
optyczne

Fotoindukowane zmiany współczynnika załamania światła

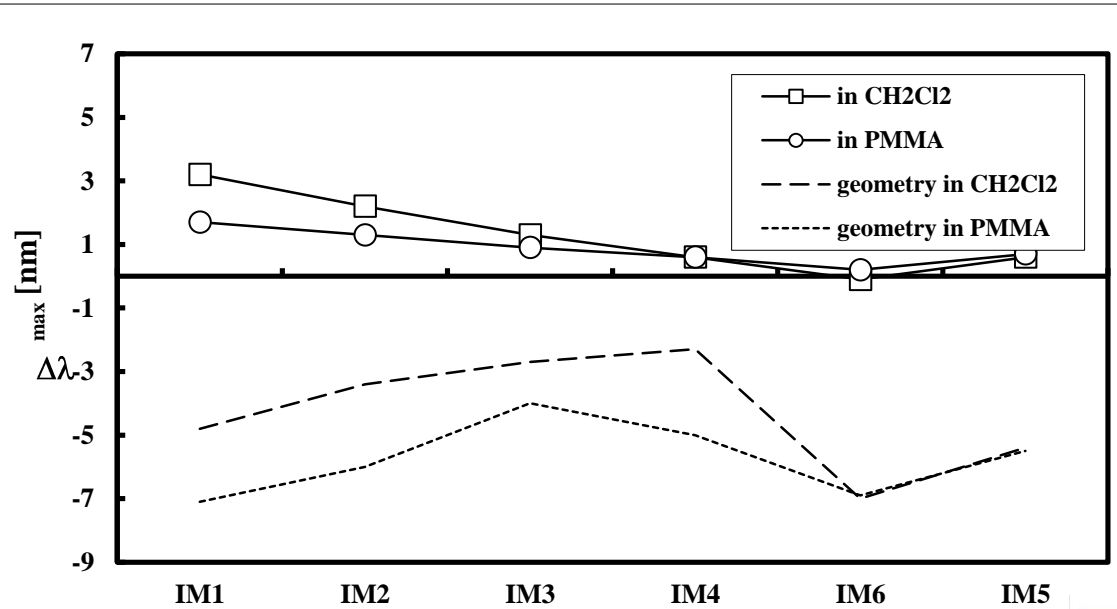
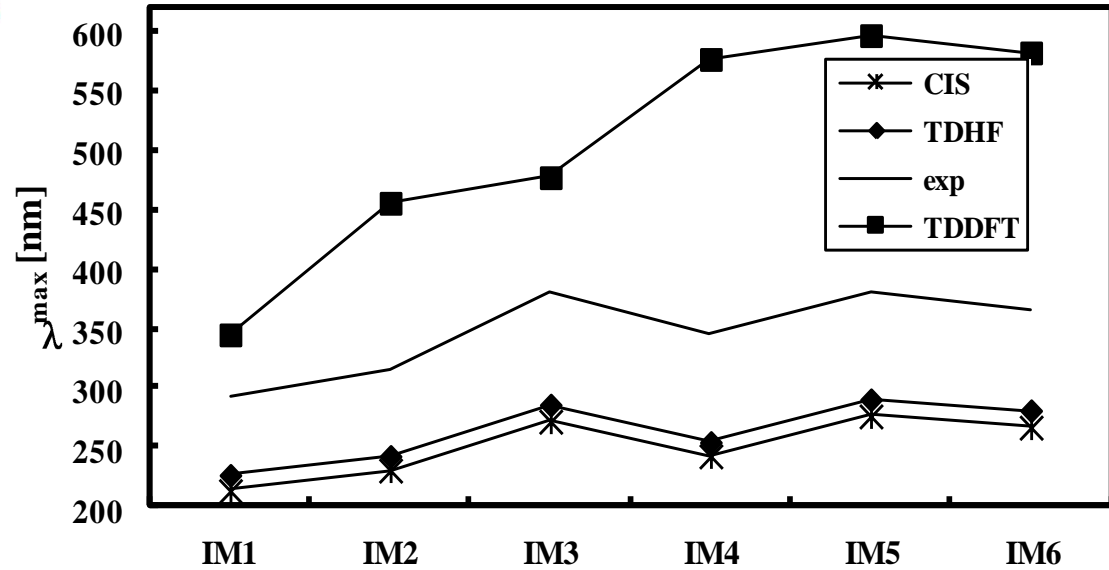
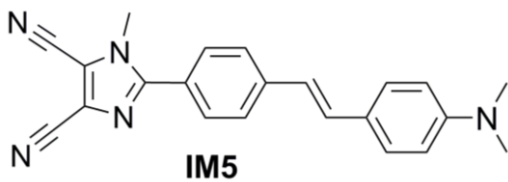
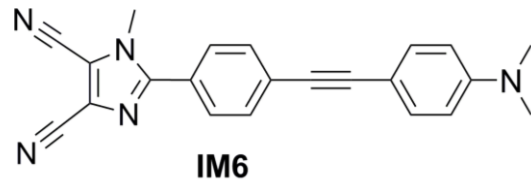
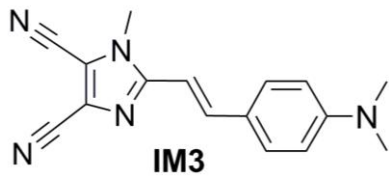
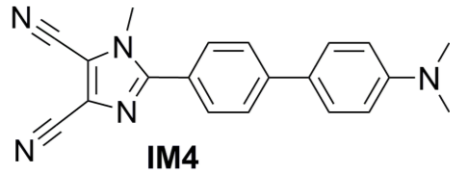
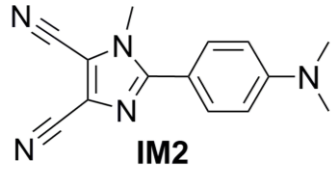
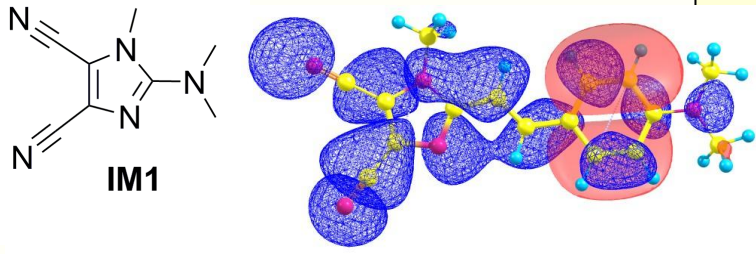


$\beta (-2\omega; \omega, \omega)$ for $\lambda = 1064$ nm (atomic units)

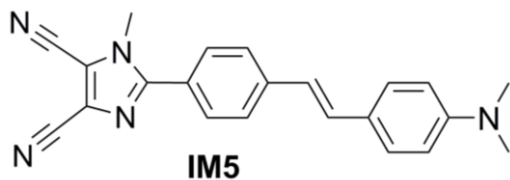
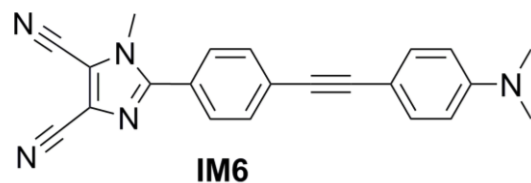
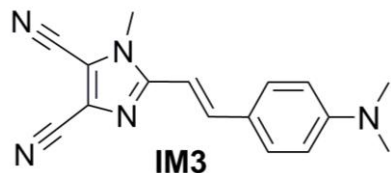
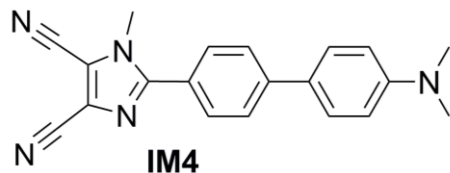
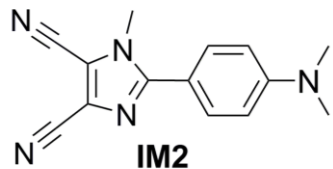
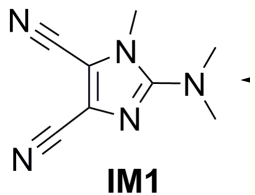
IM1	IM2	IM3	IM4	IM5	IM6
Ab Initio					
$\beta_x = 683$	$\beta_x = 2960$	$\beta_x = -550$	$\beta_x = -411$	$\beta_x = 3336$	$\beta_x = -2685$
$\beta_y = -118$	$\beta_y = 116$	$\beta_y = 7790$	$\beta_y = 4725$	$\beta_y = 10\ 130$	$\beta_y = -8739$
$\beta_z = 572$	$\beta_z = 4820$	$\beta_z = 14\ 818$	$\beta_z = 9652$	$\beta_z = 23\ 688$	$\beta_z = 21\ 542$
$\beta_{av} = 899$	$\beta_{av} = 5657$	$\beta_{av} = 16\ 750$	$\beta_{av} = 10\ 754$	$\beta_{av} = 25\ 978$	$\beta_{av} = 23\ 401$
DFT					
$\beta_x = 362$	$\beta_x = 5331$	$\beta_x = -1409$			
$\beta_y = -4$	$\beta_y = 320$	$\beta_y = 19\ 233$			
$\beta_z = 342$	$\beta_z = 9452$	$\beta_z = 37\ 573$			
$\beta_{av} = 342$	$\beta_{av} = 9452$	$\beta_{av} = 37\ 570$			



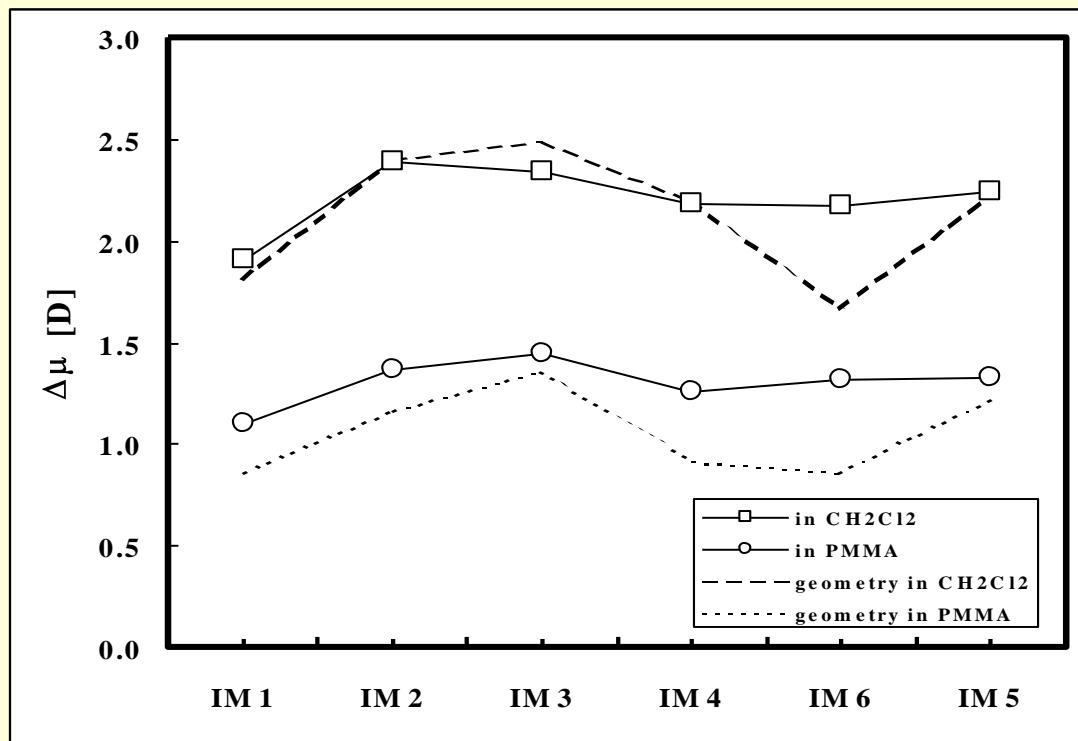
Absorpcja UV-vis



Zmiana statycznego momentu dipolowego



Nazwa	μ [D]	Nazwa	μ [D]
IM1	9.12	IM4	12.18
IM2	11.77	IM5	12.84
IM3	12.67	IM6	12.78



Wnioski

- 1. Matryca polimerowa wpływa w nieznacznym stopniu na liniowe własności optyczne chromoforów**
- 2. Odnotowano znaczny wpływ matryc polimerowych na podatność nieliniowo-optyczną badanych układów molekularnych**
- 4. Dla dużych, rozciągniętych molekuł charakteryzujących się przeniesieniem ładunku, należy stosować podejście dyskretne pola lokalnego stosując podział molekuł na submolekuły**

