



THE HENRYK NIEWODNICZAŃSKI
INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS
POLISH ACADEMY OF SCIENCES

Badania strukturalne ciekłokrystalicznych związków nOS5

Aleksandra Deptuch
Ewa Juszyńska-Gałązka



Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk

Bartosz Sęk



Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej

Sebastian Lalik
Monika Marzec



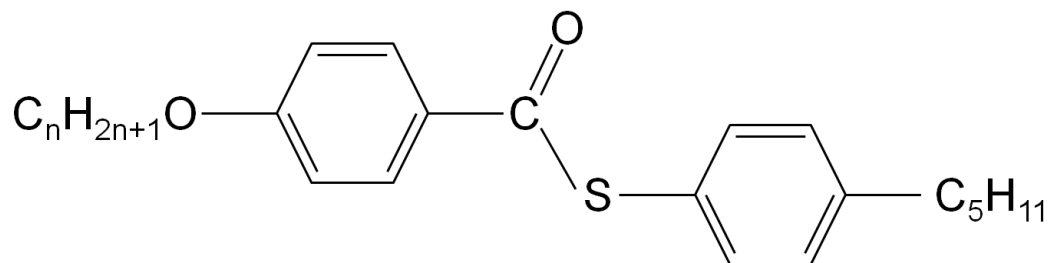
Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego

Janusz Chruściel
Mirosława D. Ossowska-Chruściel



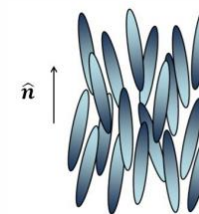
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytetu w Siedlcach

Szereg nOS5

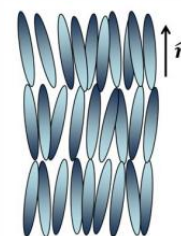


- ❖ $n = 4-6$ – faza nematyczna
- ❖ $n = 7$ – faza nematyczna i smektyczna C
- ❖ $n = 8-11$ – faza nematyczna i kilka faz smektycznych
- ❖ $n = 12$ – tylko fazy smektyczne

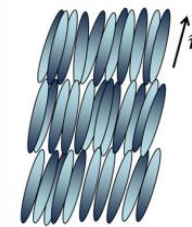
Motywacja: zbadanie uporządkowania pozycyjnego bliskiego zasięgu w szerokim zakresie fazy nematycznej dla $n = 5$, identyfikacja wyżej uporządkowanych faz smektycznych dla $n = 9, 10, 11$.



nematyk (N)



smektyk A (SmA)



smektyk C (SmC)

uporządkowanie heksatyczne

SmB_{hex}

SmF, SmI

uporządkowanie heksagonalne

SmB

SmG, SmJ

uporządkowanie *herringbone*

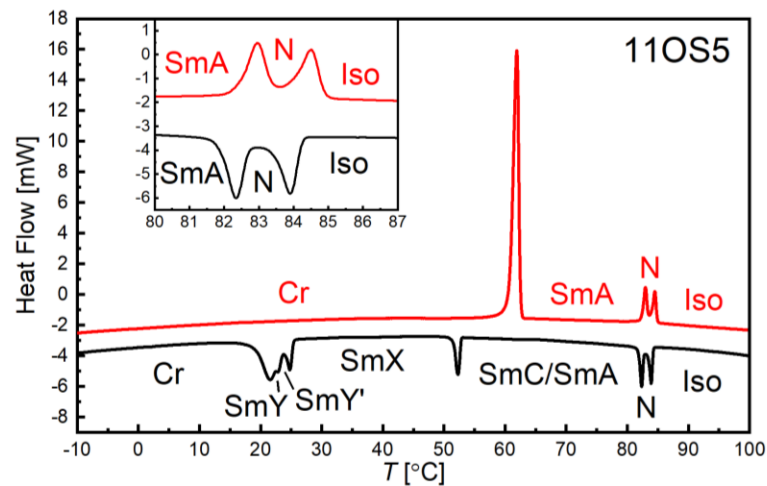
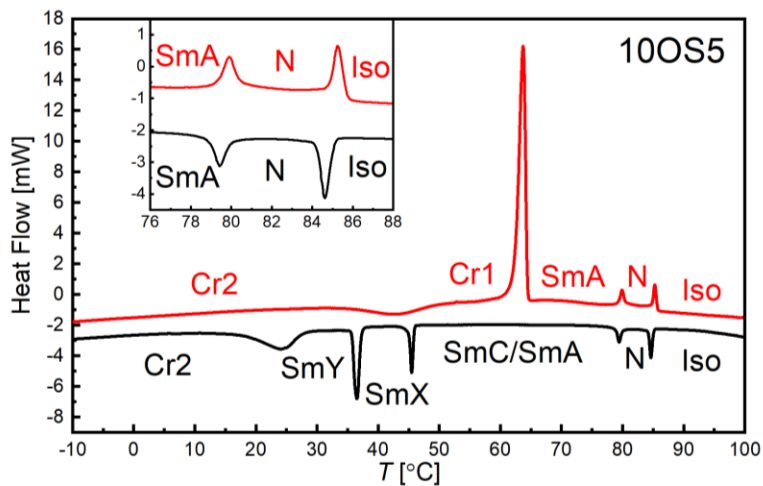
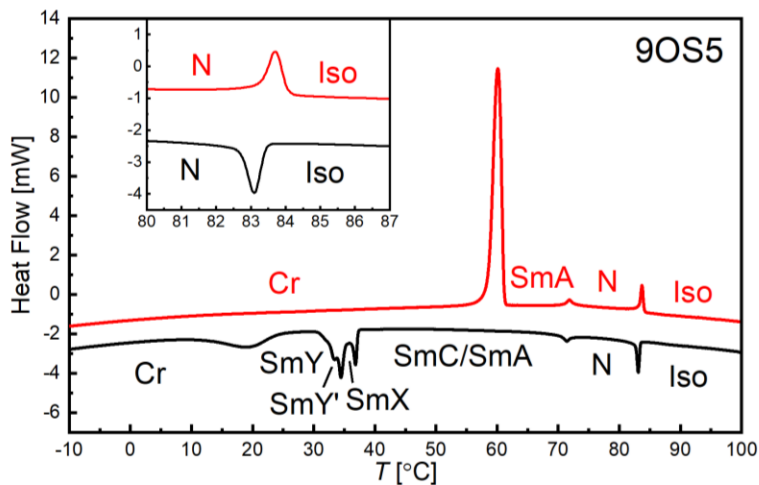
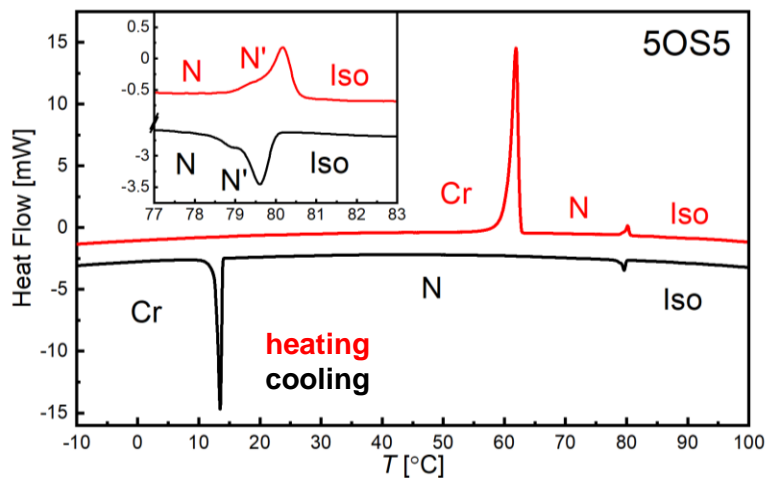
SmE

SmH, SmK

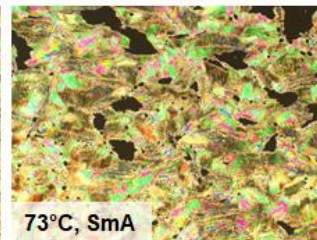
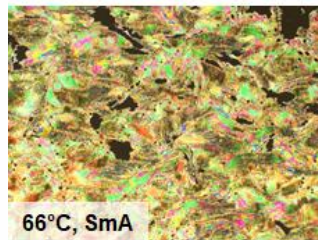
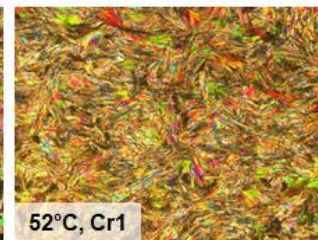
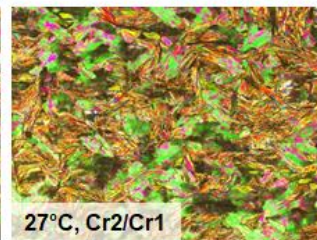
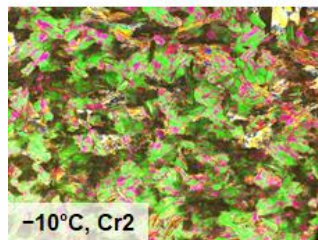
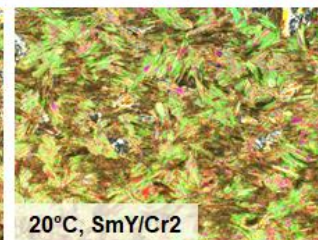
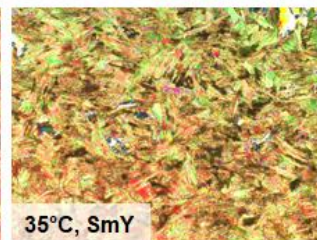
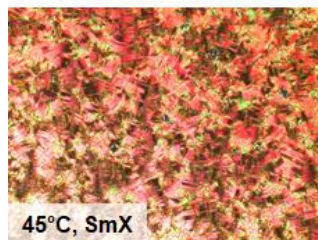
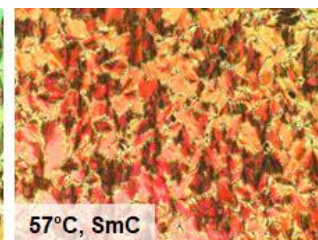
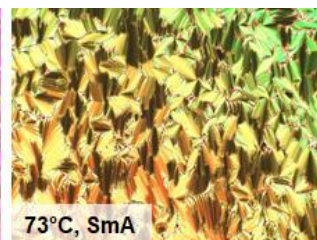
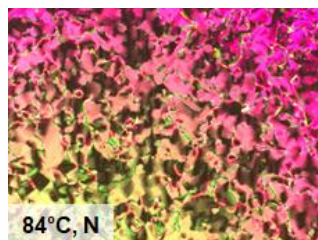
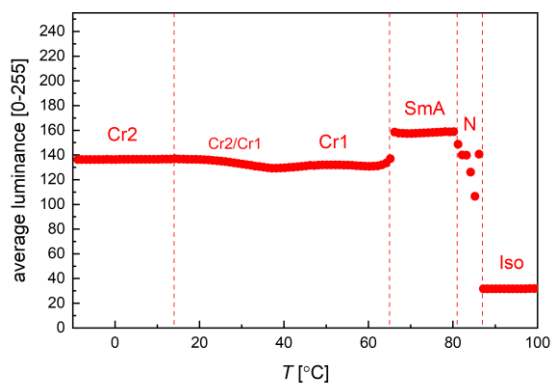
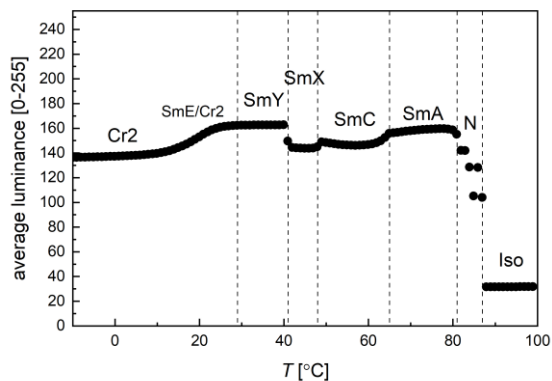
M.D. Ossowska-Chruściel, *Otrzymywanie i badania ciekłokrystalicznych tioestrów*, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.
M.E. Neubert, R.E. Cline, M.J. Zawaski, P.J. Wildman, A. Ekachai, *The Effect on Mesomorphic Properties of Substituting a Sulfur for the Ether Oxygen Atom in the Ester Linkage of 4-Alkylphenyl-4'-Alkyl or Alkoxybenzoates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 76 (1981) 43-77.



Wyniki DSC dla nOS5, 5°C/min



Wyniki POM dla 100S5, 5°C/min

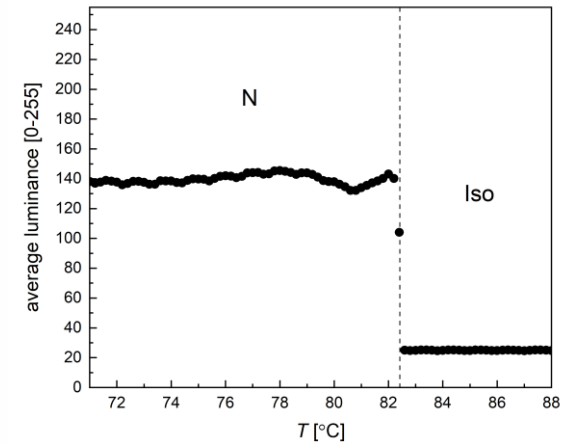
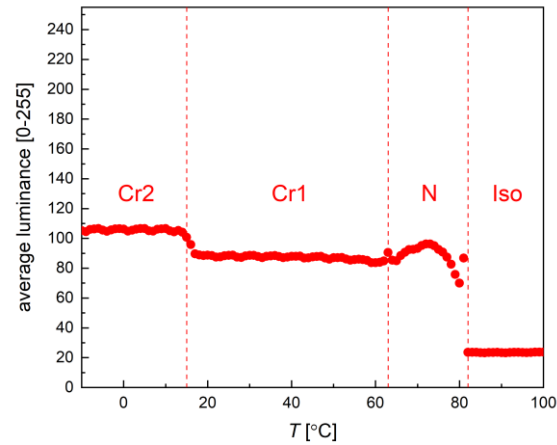
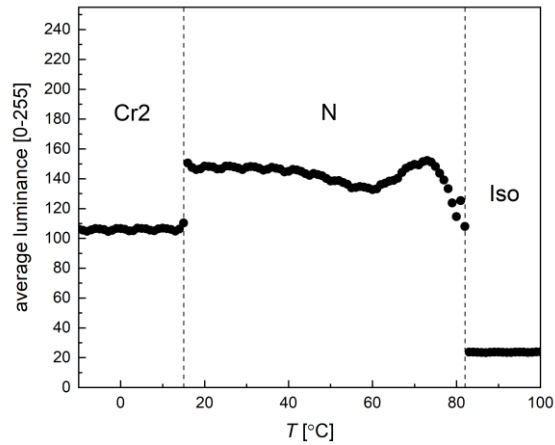
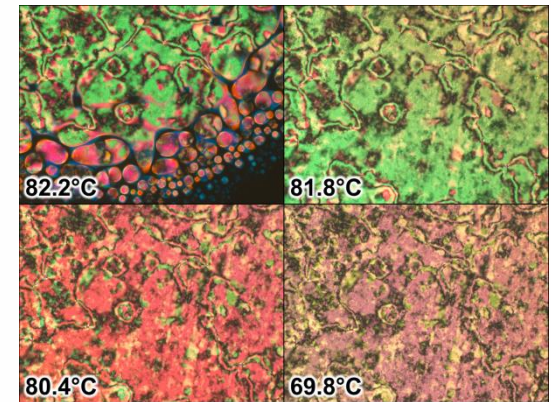
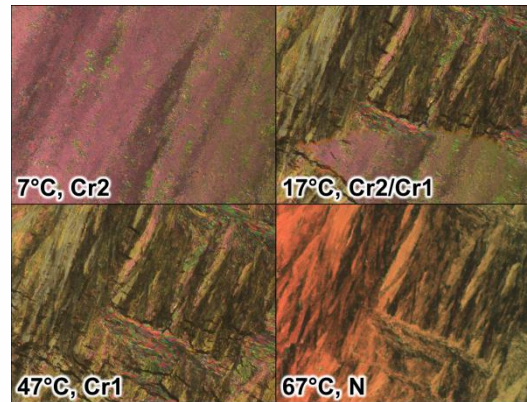
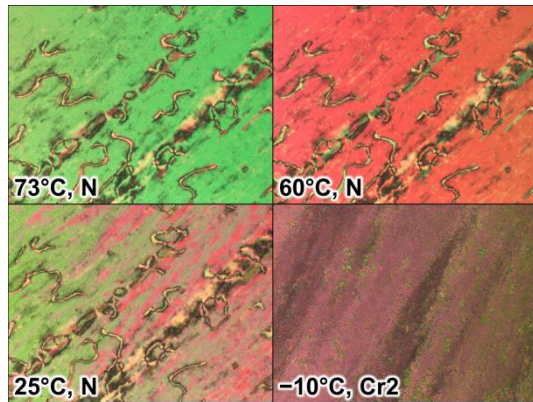


N. Osiecka, Z. Galewski, M. Massalska-Arodź, *TOApy* program for the thermo-optical analysis of phase transitions, *Thermochim. Acta* 655 (2017) 106-111.



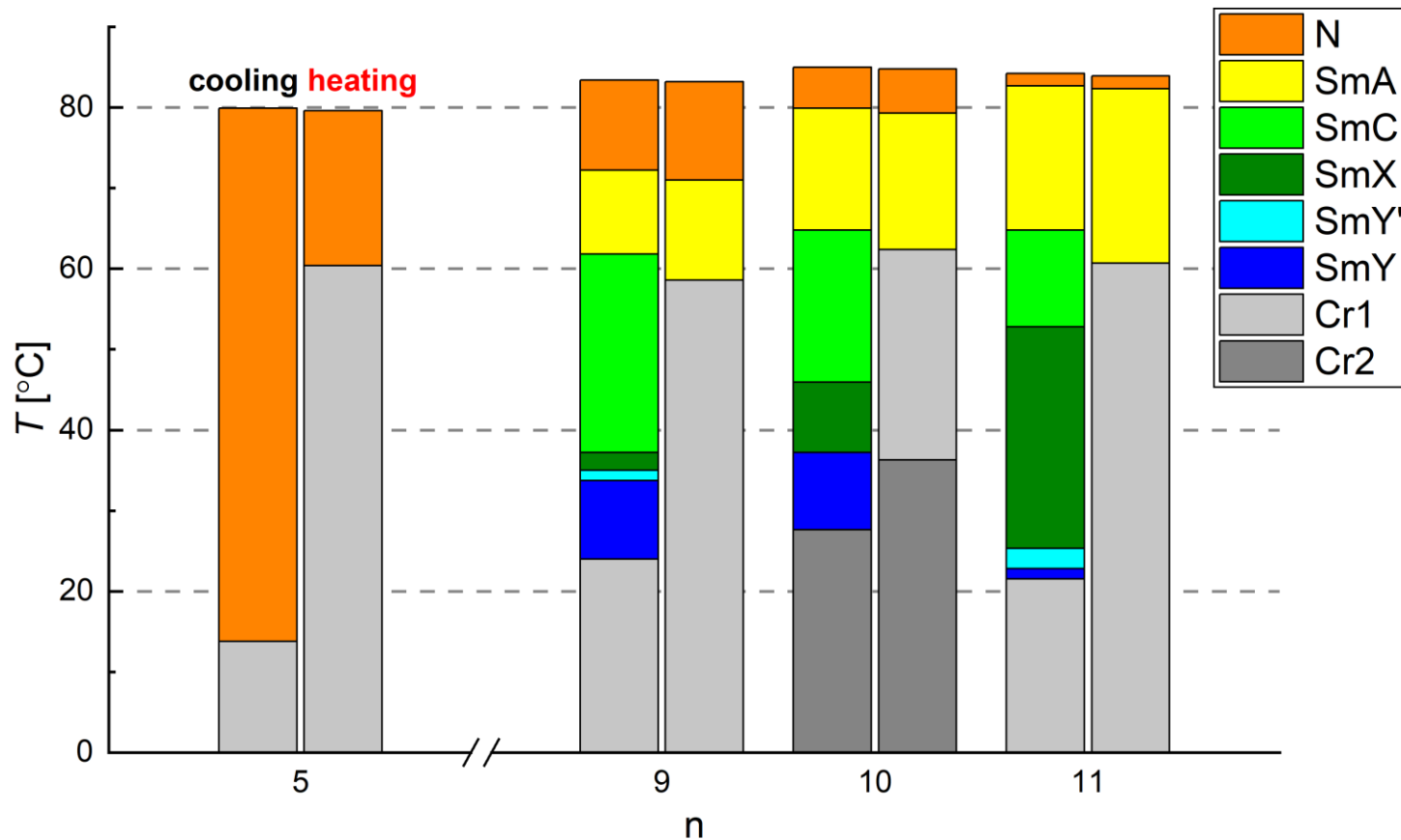
Wyniki POM dla 5OS5, 5°C/min

1°C/min



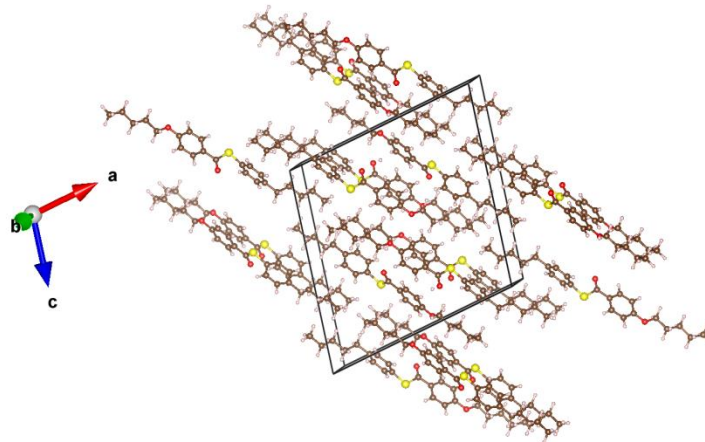


Sekwencja fazowa nOS5, 5°C/min

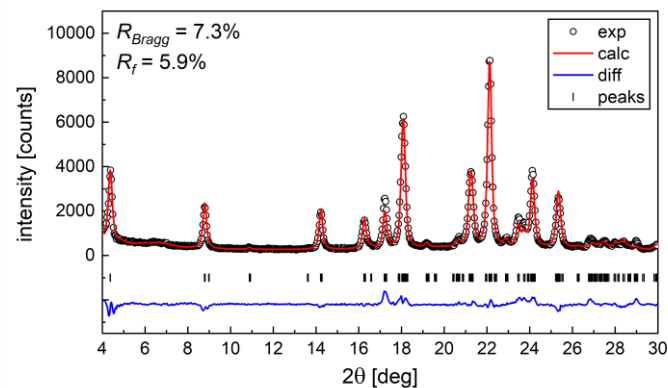
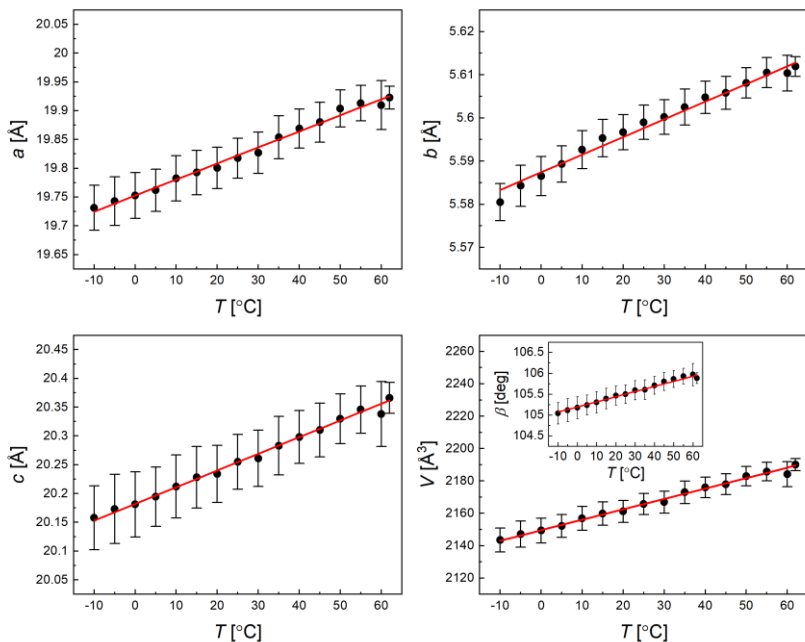


Faza krystaliczna 5OS5

kierunek	a	b	c	α_i [$10^{-6}/K$]
$x \sim [110]$	0.7298	0	0.6837	-7.5(6.5)
$y \sim b$	0	-1	0	75(3)
$z \sim [-110]$	-0.6880	0	0.7257	226(5)
V	-	-	-	295(8)



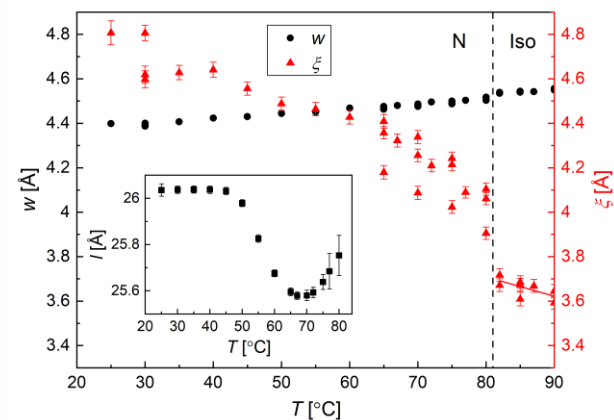
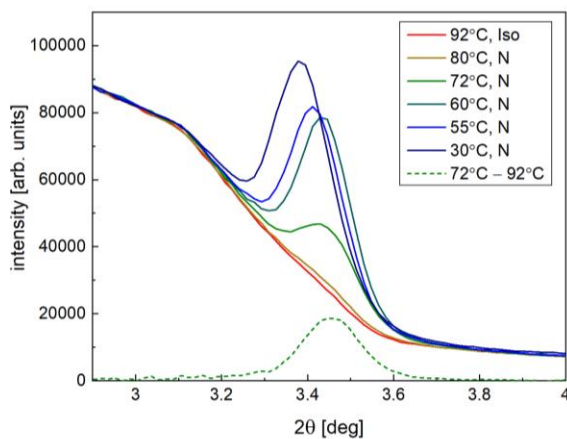
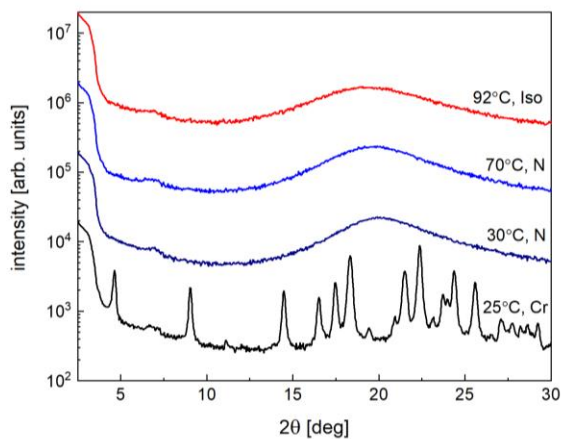
układ jednoskośny ($a \neq b \neq c$, $\beta \neq 90^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$)
grupa przestrzenna $P2_1/c$



J. Chruściel, B. Pniewska, M.D. Ossowska-Chruściel, *The Crystal and Molecular Structure of 4-Pentylphenyl-4'-Pentioxythiobenzoate (5S5)*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 258 (1995) 325-331.

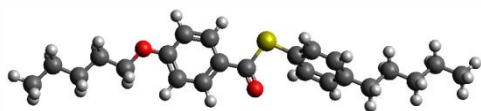
M. Lertkiattrakul, M.L. Evans, M.J. Cliffe, *PASCal Python: A Principal Axis Strain Calculator*, *J. Open Source Softw.* 8 (2023) 5556.

Faza nematyczna 5OS5

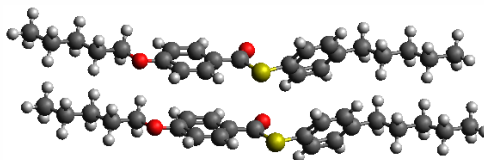


$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle \quad \vartheta = \arccos\left(\frac{l}{L}\right)$$

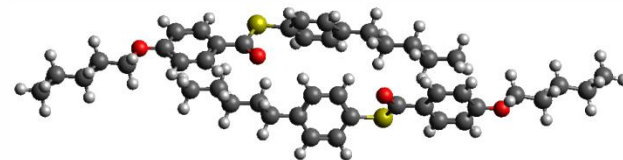
DFT/B3LYP-D3(BJ)-TZVPP



$S = 0.85 - 0.89$



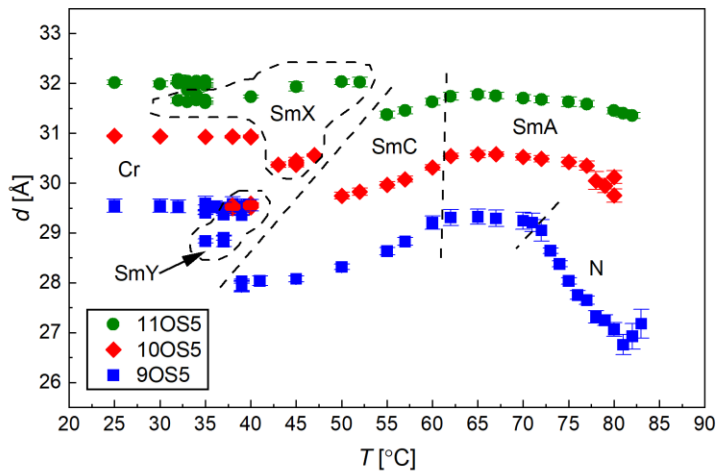
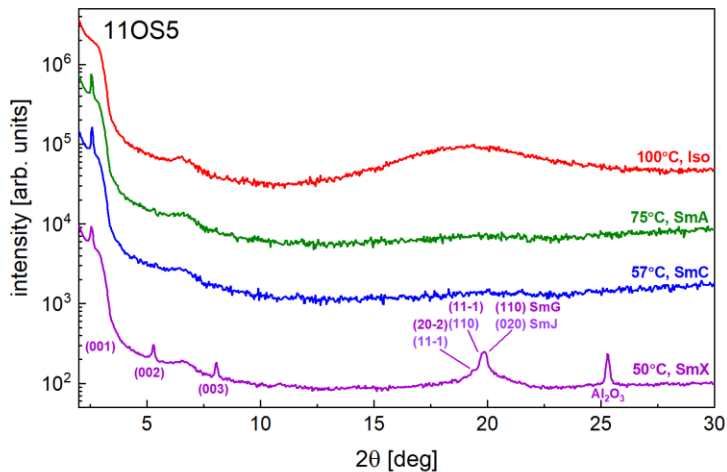
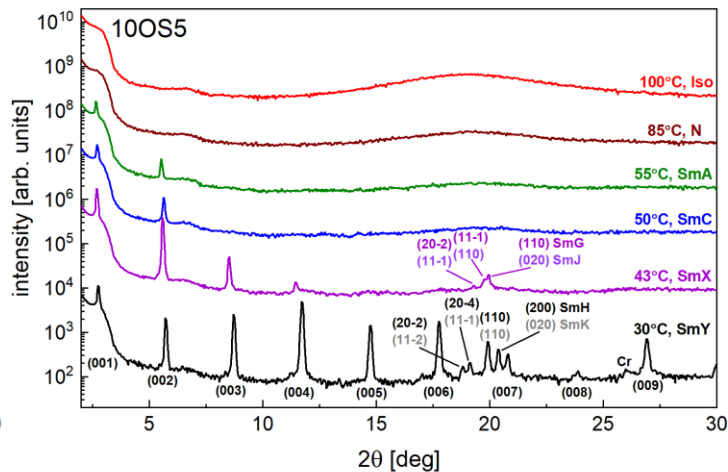
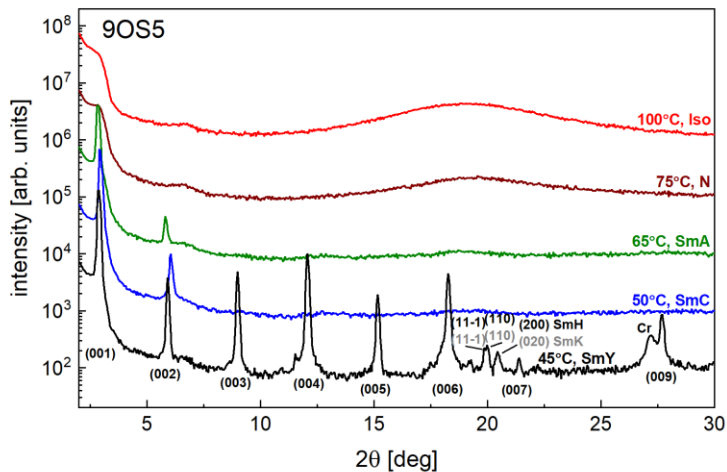
$S = 0.71 - 0.76$



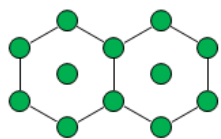
$S = 0.33 - 0.36$



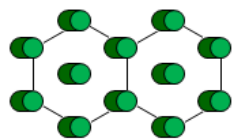
Wyniki XRD dla nOS5 (n = 9, 10, 11)



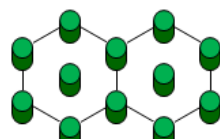
Komórki elementarne faz SmX i SmY



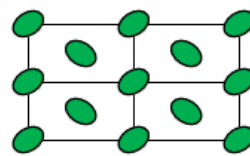
B



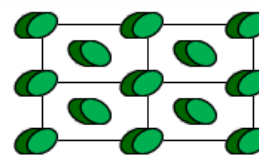
G



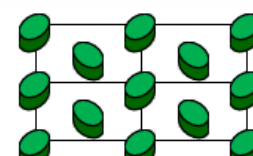
J (G')



E



H



K (H')

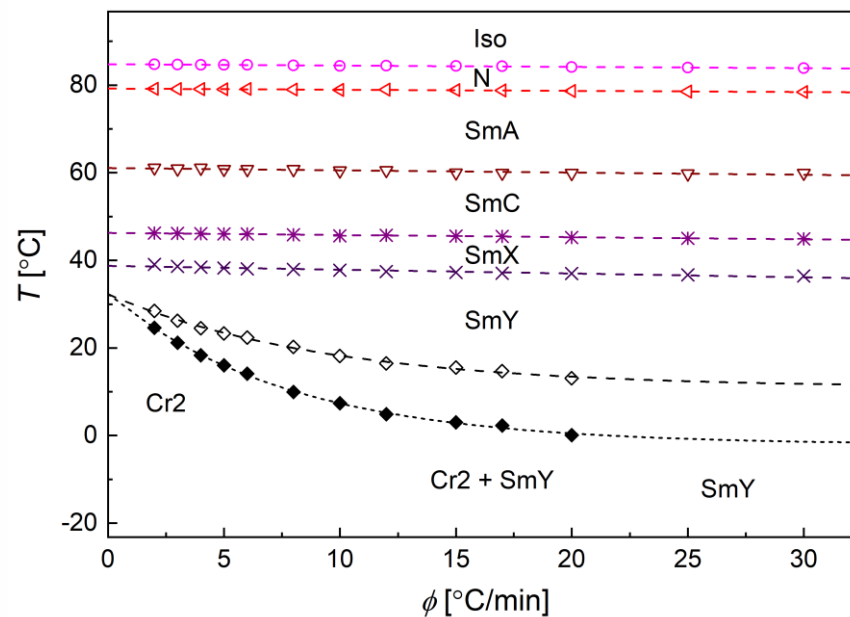
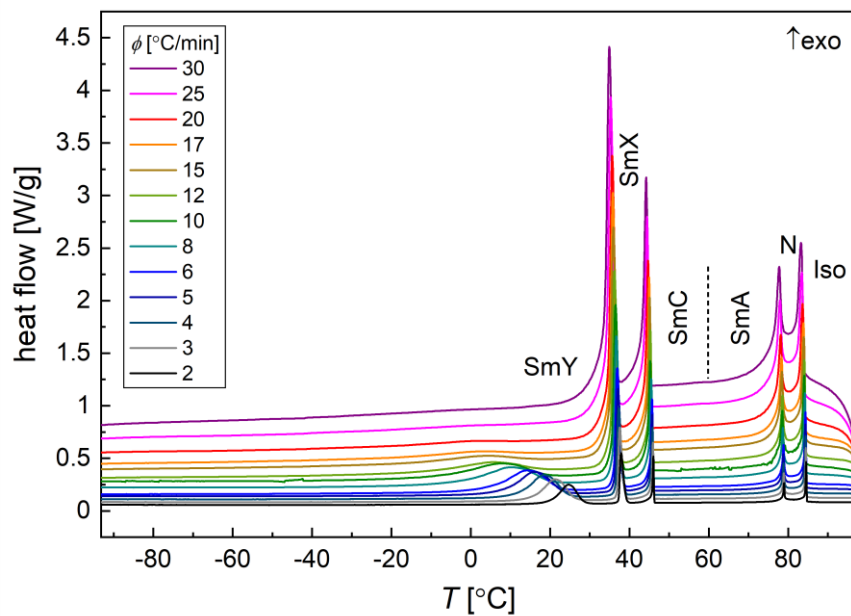
phase	assumption	T [°C]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [deg]	Θ [deg]	a/b lub b/a	V [Å ³]	ρ [g/cm ³]
9OS5										
SmY	SmH	35	8.84(3)	5.112(5)	29.7(1)	103.5(7)	13.5(7)	1.730(5)	1304(7)	1.087(6)
	SmK	35	5.162(9)	8.600(8)	29.12(6)	98.0(6)	8.0(6)	1.666(4)	1280(4)	1.107(4)
10OS5										
SmX	SmG	47	9.12(2)	5.112(3)	31.71(7)	105.5(4)	15.5(4)	1.784(4)	1425(5)	1.027(4)
	SmJ	47	5.344(9)	8.838(3)	31.62(6)	104.9(3)	14.9(3)	1.654(3)	1443(4)	1.014(3)
SmY	SmH	40	9.37(1)	5.125(3)	32.16(4)	113.2(2)	23.2(2)	1.829(3)	1419(3)	1.031(2)
	SmK	40	5.55(2)	8.612(4)	32.03(8)	112.7(3)	22.7(3)	1.550(4)	1414(6)	1.035(4)
11OS5										
SmX	SmG	50	9.08(8)	5.11(2)	33.2(4)	104(2)	14(2)	1.78(2)	1493(25)	1.01(2)
	SmJ	50	5.30(3)	8.84(2)	33.1(3)	103(2)	13(2)	1.67(1)	1508(16)	1.00(1)

A.J. Leadbetter, P.A. Tucker, G.W. Gray, A.R. Tajbakhsh, *The Phase Behaviour of 4-n-Hexylphenyl 4-n-Tetra-Decyloxybenzthiolate (14S6) and 4-n-Pentylphenyl 4-n-Decyloxybenzthiolate (10S5)*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1 (1985) 19-24.



Zeszklenie i zimna krystalizacja 10O55

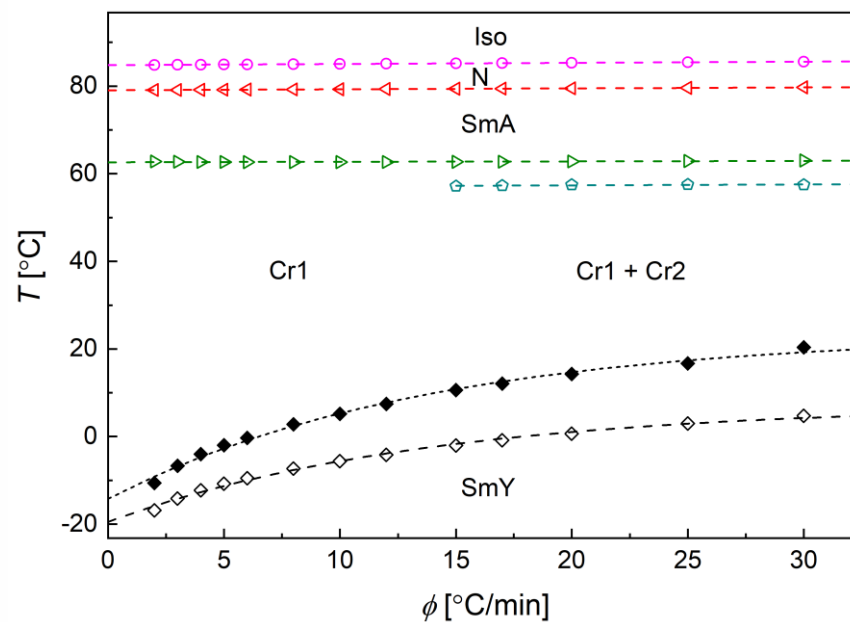
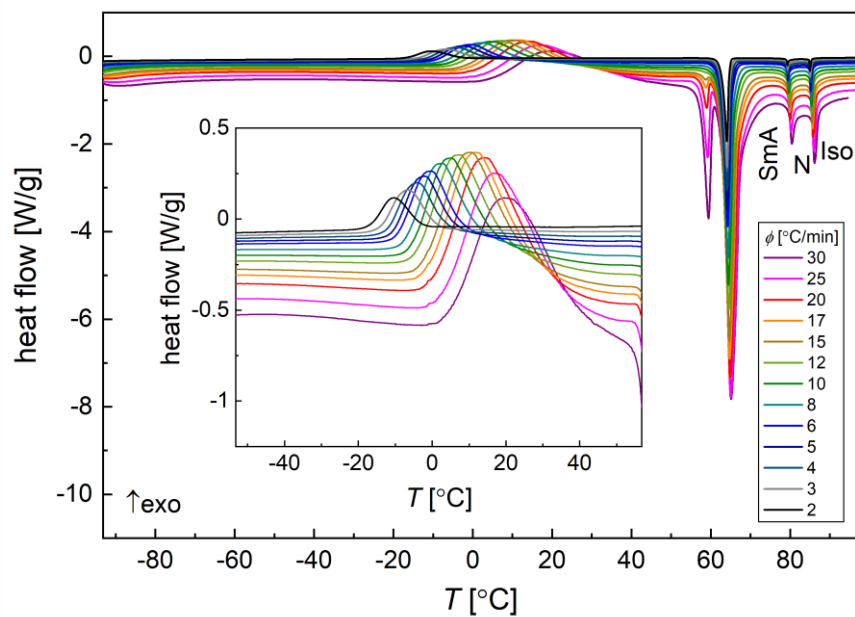
ochładzanie z różnymi szybkościami





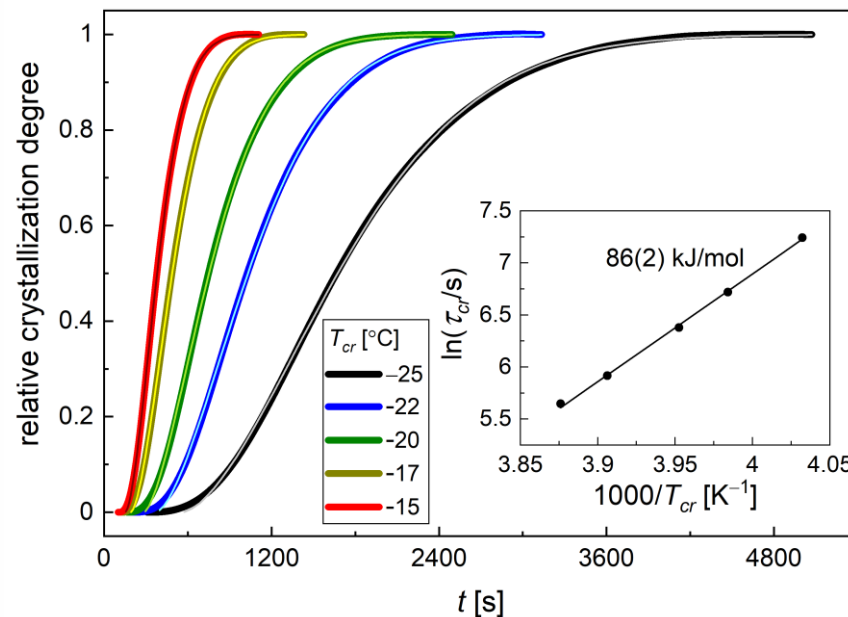
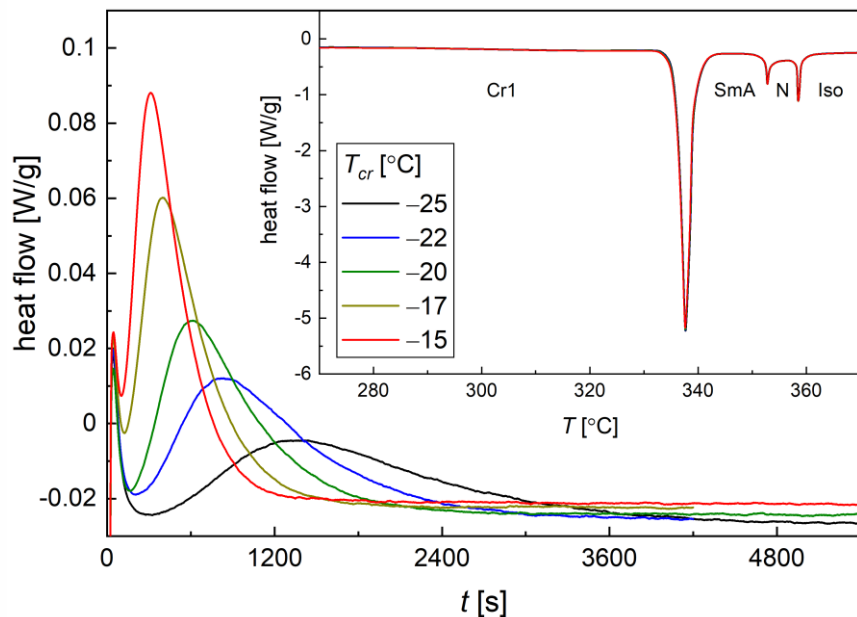
Zeszklenie i zimna krystalizacja 10O55

ogrzewanie z różnymi szybkościami po ochłodzeniu z szybkością 30°C/min



Izotermiczna zimna krystalizacja 100S5

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t-t_0}{\tau_{cr}}\right)^n\right)$$



$$\Delta S_p = 7-14 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), \Delta S_o = 20-50 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), \Delta S_r = k(7-12) \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \rightarrow \Delta S_m \geq 160 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

$$\Delta S_{Cr1} = 109 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}), \Delta S_{Cr2} = 88 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \rightarrow \text{Cr1, Cr2 to fazy CONDIS}$$

M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.




I. Avramov, K. Avramova, C. Rüssel, *New method to analyze data on overall crystallization kinetics*, Cryst. Growth Des. 285 (2005) 394-399.

B. Wunderlich, *A classification of molecules, phases, and transitions as recognized by thermal analysis*, Thermochim. Acta 340-341 (1999) 37-52.



Article

Structural Study of Nematogenic Compound 5OS5

Aleksandra Deptuch ^{1,*}, Bartosz Sęk ², Sebastian Lalik ³, Wojciech Zając ¹, Mirosława D. Ossowska-Chruściel ⁴, Janusz Chruściel ⁴ and Monika Marzec ³

Crystals 14 (2024) 367, <https://doi.org/10.3390/cryst14040367>.

A. Deptuch, B. Sęk, S. Lalik, M.D. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel, M. Marzec, *Structural investigation of the liquid crystalline phases of three homologues from the series of 4-pentylphenyl-4'-n-alkyloxythiobenzoates (n = 9, 10, 11)*, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2403.08328>.



Podsumowanie

- ❖ Dyfraktogramy fazy nematycznej 5OS5 wskazują na tworzenie się dimerów, prawdopodobnie poprzez słabe wiązania wodorowe typu C-H...O, obecne w fazie krystalicznej.
- ❖ Dla 10OS5 i 11OS5 wykazano obecność pochylonej fazy smektycznej SmX o heksagonalnym uporządkowaniu wewnątrz warstw (SmG lub SmJ).
- ❖ Dla 9OS5 i 10OS5 wykazano obecność pochylonej fazy smektycznej SmY o uporządkowaniu *herringbone* wewnątrz warstw (SmH lub SmK).
- ❖ 10OS5 tworzy szkło fazy SmY przy ochładzaniu z szybkością powyżej 20°C/min, dla mniejszych szybkości zachodzi częściowe lub całkowite przejście do fazy krystalicznej CONDIS Cr2, która również może ulec zeszkleniu.

Dziękujemy dr. hab. Wojciechowi Zajączowi (IFJ PAN) za pomoc w przeprowadzeniu obliczeń DFT, wykonanych na klastrze Ares w Akademickim Centrum Komputerowym Cyfronet AGH w ramach infrastruktury PL-Grid. Kalorymetr PerkinElmer DSC 8000 został zakupiony ze środków European Regional Development Fund Operational Program Infrastructure and Environment (POIG.02.01.00-12-023/08).

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ