



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej

**Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta
zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend
materiałów ciekłokrystalicznych**

mgr inż. Barbara Loska

Rozprawa doktorska
przygotowana pod kierunkiem promotor
dr hab. Katarzyny Merkel, prof. UŚ

oraz promotora pomocniczego
dr hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ

CHORZÓW, 2025



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Badania przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej finansowane były w ramach projektu PRELUDIUM-BIS Narodowego Centrum Nauki pt. *Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend materiałów ciekłokrystalicznych* (nr 2020/39/O/ST5/03460) którego kierownikiem była dr hab. Katarzyna Merkel, prof. UŚ.

PODZIĘKOWANIA

Chciałabym serdecznie podziękować Pani Promotor, **dr hab. Katarzynie Merkel, prof. UŚ** za czas, zaangażowanie i nieocenioną pomoc przy pisaniu rozprawy doktorskiej.

Podziękowania składałam również:

- **dr hab. Mateuszowi Dulskiemu, prof. UŚ** z Instytutu Inżynierii Materiałowej – promotorowi pomocniczemu,
- **Prof. Yukiemu Arakawie** z Wydziału Chemii Organicznej Toyohashi University of Technology w Japonii za opiekę i wsparcie podczas stażu w Japonii oraz pomoc w syntezy i udostępnieniu próbek ciekłokrystalicznych, które stanowiły przedmiot niniejszej pracy,
- **Prof. dr hab. Antoniemu Kocotowi** z Instytutu Inżynierii Materiałowej za udostępnienie aparatury pomiarowej oraz cenną pomoc merytoryczną,
- **Dr hab. Kacprowi Drużbickiemu** z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi za pomoc w symulacjach struktury molekularnej oraz opiekę podczas stażu w Materials Physics Center w Hiszpanii,
- **Dr hab. Romanowi Wrzalikowi, prof. UŚ** z Instytutu Fizyki za pomoc, poświęcony czas i wsparcie w pracowni spektroskopii IR.

Praca ta powstała przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki – grant nr 2020/39/O/ST5/03460 oraz Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej – projekt nr BPN/PRE/2022/1/00053/U/00001. Część pracy teoretycznej została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid.

Dziękuję również wszystkim pracownikom naukowym oraz wykładowcom, którzy prowadzili zajęcia, w których miałam przyjemność uczestniczyć podczas studiów doktoranckich, za przekazaną wiedzę i miłe słowo.

Serdeczne podziękowania kieruję również do moich Rodziców oraz siostry Aleksandry za ich bezwarunkowe wsparcie.

Na koniec chciałabym złożyć szczególne podziękowania mojemu narzeczonemu Piotrowi, który zawsze wierzył we mnie i wspierał na każdym kroku.

STRESZCZENIE

Ciekłe kryształy (CK) to materiały, których unikalne właściwości wynikają zarówno z symetrii molekularnej, jak i fazowej. Kluczowym aspektem ich funkcjonowania jest anizotropia właściwości fizycznych – szczególnie optycznych – którą można łatwo kontrolować za pomocą pól zewnętrznych i efektów powierzchniowych. Z tego względu trwają intensywne prace nad odkrywaniem i projektowaniem nowych faz ciekłokrystalicznych o odmiennej symetrii, mogących prowadzić do materiałów o nowych, użytecznych właściwościach.

Faza nematyczna typu twist-bend (N_{TB}) stanowi unikalny przykład spontanicznego łamania symetrii lustrzanej, w układach zbudowanych z achiralnych cząsteczek, pozbawionych dalekozasięgowego uporządkowania pozycyjnego. W tej fazie średni kierunek orientacji cząsteczek, zwany директором, zatacza stożkową helisę o nanometrowym skoku, przy czym oś długiej cząsteczki pozostaje nachylona względem osi helisy. Taka struktura otwiera nowe możliwości zastosowań elektrooptycznych, oferując potencjalnie znacznie krótsze czasy przełączania niż w klasycznych materiałach cholesterycznych.

Pomimo licznych badań, zależność pomiędzy strukturą molekularną a stabilnością i właściwościami fizycznymi fazy N_{TB} nadal nie została w pełni wyjaśniona. Szczególnie istotną rolę odgrywa tu wygięcie molekularne, wynikające z geometrii i elastyczności fragmentu łączącego dwa ramiona mezogenowe. Badane w pracy związki to dimery ciekłokrystaliczne, w których dwa sztywne segmenty mezogenowe połączone są giętym łańcuchem alkilowym o nieparzystej liczbie grup metylenowych, często zawierającym dodatkowy mostek chemiczny z heteroatomem (np. tlenem lub siarką). Taka architektura sprzyja powstawaniu zakrzywionych konformacji cząsteczek, uznawanych za kluczowy czynnik w powstawaniu fazy N_{TB} .

Niniejsza rozprawa stanowi kompleksową analizę eksperymentalną i teoretyczną wpływu budowy chemicznej dimerów ciekłokrystalicznych na formowanie się fazy N_{TB} oraz na jej makroskopowe właściwości. Dla wszystkich badanych układów podjęto próbę powiązania budowy cząsteczek oraz sposobu ich uporządkowania z makroskopowymi

właściwościami fazy nematycznej oraz twist-bend. W tym celu zastosowano zestaw metod eksperymentalnych, takich jak mikroskopia polaryzacyjna, spektroskopia w podczerwieni i Ramana, a także pomiary anizotropii współczynnika załamania światła i przenikalności elektrycznej. Pozwoliło to na wyznaczenie charakterystycznych anizotropii – współczynnika załamania, absorbancji, przenikalności elektrycznej – w fazach nematycznej i twist-bend.

Szczególną uwagę poświęcono rodzajowi jednostki mezogenowej (cyjanobifenyl, naftalen, terfenyl), długości i parzystości łącznika elastycznego oraz typowi mostka chemicznego ($-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$).

Wyniki badań eksperymentalnych porównano z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi (DFT), obejmującymi konformacje cząsteczek, drgania własne i oddziaływania międzycząsteczkowe. Wyznaczone jedno- i dwuosiowe orientacyjne parametry porządku posłużyły do określenia, jak zmienia się kąt rozwarcia dimeru wraz z temperaturą oraz do wyznaczenia kąta stożka helisy. Takie podejście umożliwia opracowanie modelu geometrycznego, który pozwala pośrednio oszacować skok helisy bez konieczności stosowania zaawansowanych technik rezonansowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (np. RSoXS).

Badaniami objęto dimery symetryczne (CB_nCB , CBS_nSCB , PNS_nSNP , DTC5C_n) oraz asymetryczne (CBS_nOCB , CBOCO_nSCN , CBCOO_nSCB) zawierające mostki alkilowe, eterowe, tioeterowe oraz estrowe jako elementy łączące dwie grupy mezogenowe. Porównano homologiczne szeregi z mezogenami cyjanobifenylowymi (CB_nCB , CBS_nSCB , CBS_nOCB , CBOCO_nSCB , CBCOO_nSCB) naftalenowymi (PNS_nPNS) oraz terfenylowymi (DTC5C_n) w celu oceny wpływu sztywności mezogenu oraz orientacji momentu dipolowego. Przeanalizowano także wybrane dimery niesymetryczne i ich mieszaniny, w celu modyfikowania zakresu temperaturowego występowania fazy N_{TB} .

Wyniki eksperymentalne, wspierane modelowaniem kwantowo-mechanicznym, jednoznacznie wskazują, że rodzaj mostka chemicznego ma istotny wpływ zarówno na elastyczność konformacyjną cząsteczek, jak i na ich dwuosiowość, a tym samym na formowanie i właściwości fazy N_{TB} . Uzyskane zależności stanowią podstawę do racjonalnego projektowania nowych materiałów N_{TB} o kontrolowanych właściwościach fizycznych i o stabilnych zakresach temperaturowych, odpowiednich do zastosowań w szybkich przełączalnych urządzeniach elektrooptycznych i układach fonicznych o regulowanych parametrach.

Badane materiały zostały pozyskane we współpracy z Toyohashi University of Technology (Japonia) oraz University of Hull (Anglia). Rozprawa oparta jest na cyklu czterech artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach, uzupełnionych o wyniki dotyczące dimerów terfenylowych i estrowych.

ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) are materials whose unique properties stem from both molecular and phase symmetry. A key feature of their behavior is the anisotropy of physical properties, particularly optical ones, which can be easily manipulated using external fields and surface effects. This has driven continued efforts to identify and design liquid crystalline phases with diverse symmetries, offering the potential for materials with innovative and valuable properties.

The twist-bend nematic (N_{TB}) phase represents a unique example of spontaneous mirror symmetry breaking in systems composed of achiral molecules lacking long-range positional order. In this phase, the average molecular orientation, referred to as the director, forms a conical helix with a nanometric pitch, with the long axis of the molecule tilted relative to the helix axis. Such a structure opens new electro-optical application possibilities, offering potentially much faster switching times than classical cholesteric materials.

Despite numerous studies, the relationship between molecular structure and the stability and physical properties of the N_{TB} phase remains not fully understood. Molecular bend, which arises from the geometry and flexibility of the spacer linking the two mesogenic arms, plays a particularly important role. The compounds studied in this work are liquid crystalline dimers in which two rigid mesogenic segments are connected by an odd-numbered flexible alkyl chain, often incorporating an additional chemical bridge containing a heteroatom (e.g., oxygen or sulfur). This architecture promotes the formation of bent molecular conformations, believed to be a key factor in the emergence of the N_{TB} phase.

This dissertation presents a comprehensive experimental and theoretical analysis of how the chemical structure of liquid crystalline dimers influences the formation of the N_{TB} phase and its macroscopic properties. For all studied systems, an attempt was made to correlate molecular structure and ordering with the macroscopic characteristics of the nematic and twist-bend phases. A combination of experimental techniques was employed, including polarized optical microscopy, infrared and Raman spectroscopy, as well as measurements of refractive

index and dielectric ermittivity. These methods enabled the determination of characteristic anisotropies – of refractive index, absorbance, and dielectric permittivity – in both nematic and twist-bend phases.

Special attention was given to the type of mesogenic unit (cyanobiphenyl, naphthalene, terphenyl), the length and parity of the flexible spacer, and the nature of the chemical bridge ($-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$).

Experimental results were compared with quantum chemical (DFT) calculations, covering molecular conformations, vibrational modes, and intermolecular interactions. The calculated uniaxial and biaxial orientational order parameters were used to determine how the dimer opening angle varies with temperature and to estimate the helix cone angle. This approach enables the construction of a geometrical model that allows indirect estimation of the helix pitch without the need for advanced resonant X-ray scattering techniques (e.g., RSoXS).

The study encompassed both symmetric dimers (CB_nCB , CBS_nSCB , PNS_nSNP , DTC5C_n) and asymmetric ones (CBS_nOCB , CBOCO_nSCB , CBCOO_nSCB), featuring alkyl, ether, thioether, and ester bridges between the two mesogenic groups. Homologous series based on different mesogenic cores – cyanobiphenyl (CB_nCB , CBS_nSCB , CBS_nOCB , CBOCO_nSCB , CBCOO_nSCB), naphthalene (PNS_nPNS), and terphenyl (DTC5C_n) – were compared to assess the influence of core rigidity and dipole moment orientation. Selected asymmetric dimers and their binary mixtures were also analyzed to tune the N_{TB} phase temperature range.

The experimental findings, supported by quantum mechanical modeling, clearly indicate that the type of chemical bridge significantly influences both the conformational flexibility and biaxiality of the molecules, thereby affecting the formation and properties of the N_{TB} phase. The identified relationships provide a foundation for the rational design of new N_{TB} materials with controlled physical properties and stable temperature ranges, suitable for applications in fast-switching electro-optic devices and tunable photonic systems.

The materials studied were obtained in collaboration with Toyohashi University of Technology (Japan) and the University of Hull (UK). The dissertation is based on a series of four peer-reviewed scientific articles, supplemented with new results concerning terphenyl and ester-based dimers.

SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	4
Abstract	6
Spis treści	8
Wykaz skrótów i oznaczeń	11
1. Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej	14
2. Wprowadzenie.....	15
2.1. Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej	15
2.2. Cele pracy	17
2.3. Dimery ciekłokrystaliczne.....	18
2.4. Badane materiały	20
2.5. Mieszaniny ciekłokrystaliczne	21
2.6. Metody pomiarowe.....	22
3. Wyniki badań	25
3.1. Wstępna charakteryzacja anizotropowych właściwości oraz identyfikacja przejść fazowych badanych materiałów	25
3.2. Obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT.....	28
3.2.1. Analiza energetyczna i konformacyjna	29
3.2.2. Molekularny kąt rozwarcia dimeru α	31
3.2.3. Teoretyczne widma podczerwone	33
3.3. Spektroskopia w podczerwieni.....	35

3.3.1. Pomiary anizotropowych składowych absorpcji	35
3.3.2. Analiza oddziaływań międzymolekularnych	38
3.3.3. Spektroskopia dielektryczna i Ramana w badaniu reorganizacji molekularnej w fazie twist-bend.....	41
3.3.4. Symulacje układów molekuł i oddziaływań międzymolekularnych.....	44
3.3.5. Jednoosiowy parametr porządku S w fazie nematycznej. Eksperymentalny kąt rozwarcia dimeru	47
3.3.6. Jednoosiowy parametr porządku S i kąt stożka θ w fazie twist-bend...	52
3.3.7. Dwuosiowy parametr porządku i lokalna krzywizna direktora w fazie twist-bend.....	53
3.4. Anizotropowe właściwości optyczne	58
3.5. Mieszaniny ciekłokrystaliczne	60
4. Podsumowanie	63
4.1. Wpływ budowy cząsteczki na występowanie i zakres temperaturowy N_{TB}	63
4.2. Parametry molekularne.....	66
4.3. Mieszaniny dimerów ciekłokrystalicznych	68
4.4. Podsumowanie realizacji celów badawczych.....	69
Bibliografia	71
Spis rysunków i tabel	77
5. Pozostały dorobek naukowy i działalność badawcza.....	79
5.1. Wykaz publikacji naukowych	79
5.2. Prezentacja wyników badań na konferencjach naukowych	81
5.3. Inne aktywności naukowe	83
5.3.1. Staże naukowe, kursy	83
5.3.2. Projekty naukowe	83
5.3.3. Stypendia i nagrody	83
5.3.4. Działalność organizacyjna.....	84
6. Cykl publikacji stanowiący podstawę rozprawy	85

6.1. Dane bibliograficzne cyklu publikacji.....	85
6.2. Treść artykułów będących podstawą rozprawy.....	85
6.2.1. Treść publikacji P1	86
6.2.2. Treść publikacji P2	96
6.2.3. Treść publikacji P3	112
6.2.4. Treść publikacji P4.....	129
6.3. Oświadczenia współautorów	146
6.3.1. Yuki Arakawa.....	146
6.3.2. Jakub Karcz	148
6.3.3. Antoni Kocot	149
6.3.4. Georg H. Mehl.....	150
6.3.5. Katarzyna Merkel	151
6.4. Oświadczenie autorki rozprawy	153

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

CK – ciekłe kryształy/ciekłokrystaliczne materiały

CB – cyjanobifenyl

Cr – faza krystaliczna

Iso – faza izotropowa

N – faza nematyczna

N* – chiralna faza nematyczna (faza cholesteryczna)

N_F – faza nematyczna ferroelektryczna

N_S – faza nematyczna splay

N_{SB} – faza nematyczna splay-bend

N_{TB} – faza nematyczna twist-bend

N_{TBF} – ferroelektryczna faza nematyczna twist-bend

N_U – faza nematyczna jednoosiowa

N_{AF} – faza nematyczna antyferroelektryczna

Sm – faza smektyczna

IR – podczerwień (*ang. Infrared*)

FTIR – spektroskopia fourierowska w podczerwieni (*ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

POM – polaryzacyjna mikroskopia optyczna (*ang. Polarized Optical Microscopy, POM*)

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (*ang. Differential Scanning Calorimetry*)

Flash-DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa z użyciem chipów

FFTEM – tunelowa mikroskopia elektronowa techniką zamrażania i pęknięcia (*ang. Freeze Fracture Transmission Electron Microscopy*)

RSoXS – rezonansowe miękkie rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na krawędzi węgla K (*ang. Resonant Soft X-ray at the carbon K-edge Scattering*)

SAXS – nisko kątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (*ang. Small Angle X-ray Scattering*)

DFT – teoria funkcjonału gęstości (*ang. Density Functional Theory*)

B3LYP – funkcjonał hybrydowy do symulacji cząsteczek

6-311G (d,p) – baza obliczeniowa opisana za pomocą polaryzacyjnej funkcji gaussowskich G

$A_{\parallel}$ – maksymalna absorbancja dla polaryzacji 0° ($A_{\parallel}=A_z$)

$A_{\perp}$ – maksymalna absorbancja dla polaryzacji 90° ($A_{\perp}=A_y$)

A_0 – średnia absorbancja

A_x – składowa absorbancji w kierunku osi x układu molekularnego

A_y – składowa absorbancji w kierunku osi y układu molekularnego

A_z – składowa absorbancji w kierunku osi z układu molekularnego

ΔE – bariera potencjału molekuly

A – absorbancja

ε – przenikalność dielektryczna

R – dichroizm pasma absorpcji ($R = A_{\parallel}/A_{\perp}$)

S – orientacyjny parametr porządku

D – dwuosiowy parametr porządku

X, Y, Z – osie układu laboratoryjnego, z – kierunek pocierania próbki

p – długość skoku śruby (*ang. pitch*)

x, y, z – osie układu molekularnego: z – oś długa (cięciwa łuku), x – oś normalna do płaszczyzny zgięcia molekuly, y – oś strzały łuku

φ_i – kąt torsyjny

σ – kąt biegunowy między dipolowym momentem przejścia μ , a osią z cząsteczki

φ – kąt azymutalny, który dipolowy moment przejścia tworzy z płaszczyzną xz

α – kąt rozwarcia molekuly, kąt między ramionami mezogenowymi

β – kąt zgięcia cząsteczki, przyległy do α

θ – kąt rozwarcia stożka, tożsamy z lokalną deformacją direktora w fazie twist-bend i odchyleniem molekuł względem osi helisy

μ – dipolowy moment przejścia

ν – częstość drgań normalnych

AA – konformacja ortogonalna

AB – konformacja mieszana

BB – konformacja płaska

Al – łańcuch alkilowy

Ar – pierścień aromatyczny

as – drganie asymetryczne

s – drganie symetryczne

br – drganie rozciągające i deformacyjne pierścienia aromatycznego benzeny (*ang. benzene ring*)

ip – drganie w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego (*ang. in plane*)

op – drganie poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego (*ang. out of plane*)

sz – drganie szkieletowe

v – drganie rozciągające symetryczne

β – drganie deformacyjne w płaszczyźnie

γ – drganie deformacyjne poza płaszczyznę

δ – drganie deformacyjne

1. WYKAZ PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Niniejsza rozprawa doktorska pt. „*Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta zgięcia i dwuosiowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend materiałów ciekłokrystalicznych*” została opracowana na podstawie jednotematycznego cyklu czterech oryginalnych artykułów naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych:

- P1.** Kocot, A.; **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. *Phys. Rev. E* 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.
- P2.** Merkel, K.; **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018.
- P3.** **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist-Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. *Materials* 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.
- P4.** **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Mix and match: twist-bend nematic behaviour in liquid crystal dimer mixtures of the CBO_nOCB. *Liq Cryst.* 2025 1–17, doi:10.1080/02678292.2025.2517869.

Pełne dane bibliograficzne, treść artykułów oraz oświadczenia współautorów załączono w Rozdziale 6. Ponadto jestem współautorką 4 artykułów naukowych, które nie zostały włączone do rozprawy doktorskiej. Całkowity dorobek publikacyjny, obejmujący zarówno publikacje stanowiące podstawę rozprawy, jak i pozostałe artykuły mojego współautorstwa, został zestawiony w Rozdziale 5.1. Wyniki uzyskane w trakcie trwania doktoratu zostały zaprezentowane na ośmiu konferencjach naukowych – ich pełny wykaz zamieszczono w Rozdziale 5.2.

2. WPROWADZENIE

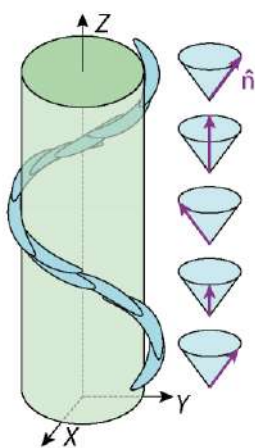
2.1. Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej

Ciekłe kryształy (CK) stanowią pośredni stan uporządkowania pomiędzy cieczami izotropowymi, a ciałami stałymi o strukturze krystalicznej, wykazując częściowy stopień uporządkowania orientacyjnego i/lub pozycyjnego. Najprostszą i najlepiej poznaną fazą ciekłokrystaliczną jest faza nematyczna jednoosiowa (N_U od *ang. nematic uniaxial*), w której cząsteczki wykazują średnie uporządkowanie względem wyróżnionego kierunku, zwanego директором. Fazy nematyczne odgrywają kluczową rolę w technologii wyświetlaczy, a odkrycie nowych stanów podstawowych w obrębie tej klasy materiałów, takich jak faza nematyczna twist-bend (N_{TB}) będąca przedmiotem niniejszej rozprawy, ale także fazy nematyczna splay (N_S), nematyczna ferro- (N_F) i antyferroelektryczna (N_{AF}), nematyczna splay-bend (N_{SB}) czy ferroelektryczna faza twist-bend (N_{TBF}) spotyka się z dużym zainteresowaniem [1–6]. Odkrycia te rozszerzają nasze rozumienie możliwych stanów uporządkowania w układach ciekłokrystalicznych.

Już w 1973 roku Meyer postulował możliwość powstawania stanów skręconych w ciekłych kryształach na skutek efektów elektrostatycznych i elastycznych [7]. Dekady później, dwie teorie opisujące fazę N_{TB} zostały zaproponowane niemal równocześnie. Dozov postulował, że taka faza mogłaby powstawać spontanicznie w nematykach wykazujących ujemną stałą sprężystości przy zginaniu, prowadząc do spontanicznego wygięcia direttore [8]. Niezależnie Memmer przeprowadził symulacje Monte Carlo, które wykazały, że wygięte cząsteczki mogłyby prowadzić do spontanicznego tworzenia się struktur o skręconym uporządkowaniu direttore [9]. Eksperymentalne potwierdzenie istnienia tej fazy przyniosły dopiero prace Cestari i wsp., którzy zaobserwowali przejście nematyczno-nematyczne w dimerze CB7CB, a następnie przeprowadzili bezpośrednie obserwacje stożkowo-skręconej struktury z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej techniką zamrażania i pękania (*ang. Freeze Fracture Transmission Electron Microscopy – FFTEM*)

i niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (*ang. Small Angle X-ray Scattering – SAXS*) wykonane przez Chen i wsp. oraz Borshch i wsp. [10–12]. Nie tylko potwierdzono obecność helikalnej struktury fazy N_{TB} , ale również orzeknięto ją „strukturalnym pomostem” pomiędzy jednoosiową fazą nematyczną a nematyczną fazą chiralną (fazą cholesteryczną N^*).

Faza N_{TB} wyróżnia się szeregiem unikalnych cech. Jej struktura (Rys. 1) charakteryzuje się stożkowym kątem nachylenia mezogenów względem osi helisy oraz bardzo krótkim skokiem helisy, rzędu kilku–kilkunastu nanometrów [11–13]. Direktor opisuje więc helisę o bardzo małym skoku i kącie nachylenia, który – zgodnie z pomiarami dwójłomności i analizą konoskopową – pozostaje poniżej ok. 35° [14]. Co istotne, mimo że N_{TB} powstaje z cząsteczek achiralnych, jej struktura lokalnie narusza symetrię lustrzaną przestrzeni, wykazując cechy chiralne. Teoretycznie przewidziano, że charakterystyczna struktura fazy N_{TB} , oparta na trwale skręconym i wygiętym direktorze, może prowadzić do pojawienia się spontanicznej polaryzacji fleksoelektrycznej (czyli polaryzacji elektrycznej będącej odpowiedzią na niejednorodne odkształcenie orientacji cząsteczek, takie jak zginanie lub skręcanie direktora), a eksperymentalnie wykazano zwiększoną odpowiedź fleksoelektryczną względem fazy nematycznej dla wybranych dimerów ciekłokrystalicznych, choć interpretacja tych wyników pozostaje przedmiotem dyskusji [8,15].



Rys. 1. Schemat geometrii fazy nematycznej twist-bend. Oś helisy Z jest tożsama z osią optyczną. Kolorem fioletowym oznaczono lokalny kierunek direktora $\hat{n}$ – średniego kierunku uporządkowania molekuł.

Od czasu pierwszych doniesień intensywnie rozwijano zarówno syntezę nowych materiałów wykazujących fazę N_{TB} poprzez projektowanie dimerów obejmujące systematyczne modyfikacje mezogenów i długości łączników w dimerach $CBnCB$ oraz syntezę trimerów i oligomerów, w tym zawierających mezogeny o zgiętym, sztywnym rdzeniu, tzw.

bent-core [16–24]. Równocześnie rozwijano modele teoretyczne opisujące mechanizmy formowania tej fazy. Klasyczny model helikonikalny zakłada, że dyrektor zatacza stożkową helisę wokół osi głównej, z ustalonym kątem stożkowym, przy czym struktura ta pozostaje lokalnie chiralna, ale globalnie achiralna i nie wykazuje spontanicznej polaryzacji [8]. Zaproponowano również alternatywne podejścia, takie jak model skręconej polarnej fazy nematycznej (ang. *polar-twisted nematic*, N_{PT}) opracowany przez Vanakarasa i Photinosa [25]. W modelu tym zakłada się istnienie spontanicznie uporządkowanej osi polaryzacji, która skręca wokół osi helisy, tworząc spiralne uporządkowanie kierunku dipola. Takie skrócone uporządkowanie lokalnej polaryzacji prowadzi do spontanicznego złamania symetrii chiralnej, nawet w układach złożonych z cząsteczek achiralnych. Jednocześnie model ten przewiduje lokalną dwuosiowość fazy – inną niż klasyczna dwuosiowość molekularna wynikająca ze struktury cząsteczki.

Warto podkreślić, że choć w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy również obserwujemy dwuosiowość w fazie N_{TB} , to jest to przede wszystkim dwuosiowość molekularna, wynikająca z obecności zakrzywionych konformerów i różnego uporządkowania fragmentów cząsteczki względem lokalnego dyrektora. W modelu N_{PT} natomiast dwuosiowość jest cechą samej fazy, związaną z przestrzennym uporządkowaniem polaryzacji. Dotychczas nie przeprowadzono bezpośrednich eksperymentów potwierdzających istnienie makroskopowego uporządkowania polaryzacyjnego w typowych dimerach $CBnCB$ czy pochodnych terfenylowych, co utrudnia jednoznaczne zweryfikowanie modelu N_{PT} w kontekście tych materiałów. Niemniej jednak pewne cechy – takie jak obecność lokalnej dwuosiowości i spontaniczna chiralność – pokrywają się z przewidywaniami modelu N_{PT} i były obserwowane eksperymentalnie [26].

Inne modele uwzględniają zmienne kąty stożkowe lub modulację amplitudy momentów dipolowych, a także opierają się na rozszerzeniach teorii Landaua-de Gennesa, które pozwalają na opis efektów elastycznych i fleksoelektrycznych w układach *bent-core* [27]. Z kolei symulacje komputerowe (dynamika molekularna metodą Monte Carlo) wykazały, że zakrzywione cząsteczki mogą spontanicznie tworzyć stożkową helisę nawet bez narzuconych interakcji chiralnych [9]. Wszystko to podkreśla złożoność wewnętrznej struktury fazy N_{TB} i możliwość występowania różnych mechanizmów samoorganizacji.

2.2. Cele pracy

Celem niniejszej rozprawy jest szczegółowe zbadanie zależności pomiędzy strukturą molekularną dimerów ciekłokrystalicznych a stabilnością oraz anizotropowymi

właściami fazy nematycznej typu twist-bend, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości kształtowania tej fazy w temperaturach dogodnych dla zastosowań technologicznych oraz jej potencjalnego zastosowania w układach o krótkim czasie odpowiedzi elektrooptycznej (rzędu kilku μs).

Badaniami objęto nowo zsyntezowane dimery ciekłokrystaliczne oraz ich mieszaniny (zob. rozdział 2.4). Analiza skupia się na trzech kluczowych elementach struktury cząsteczek, determinujących formowanie i stabilność fazy N_{TB} :

- Długości elastycznego łącznika alkilowego, ze szczególnym uwzględnieniem efektu nieparzystej liczby grup CH_2 , sprzyjającego zakrzywionym konformacjom cząsteczek i tworzeniu helikalnego uporządkowania;
- Rodzaju jednostki mezogenowej (cyjanobifenyl, naftalen, fluorowany terfenyl), wpływającego na geometrię, sztywność oraz rozkład momentów dipolowych, a tym samym na zakres temperaturowy stabilności fazy N_{TB} ;
- Typie mostka chemicznego ($-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$) łączącego mezogen z łańcuchem alkilowym, istotnego dla kształtowania kąta zgięcia cząsteczki i jej swobody zmian konformacyjnych.

Dodatkowym celem pracy jest identyfikacja cech molekularnych sprzyjających występowaniu fazy N_{TB} w szerokim zakresie temperatur odpowiednich dla zastosowań aplikacyjnych, przy jednoczesnym zachowaniu krótkiego, nanometrowego skoku helisy – parametru kluczowego z punktu widzenia szybkości odpowiedzi elektrooptycznej [28].

2.3. Dimery ciekłokrystaliczne

Pierwotne zainteresowanie dimerami ciekłokrystalicznymi wynikało z ich potencjalnego wykorzystania jako modelowych związków umożliwiających zrozumienie bardziej złożonych układów polimerowych [29]; nie tylko ze względu na ich potencjał technologiczny, ale także ponieważ wykazują szereg nietypowych zachowań ciekłokrystalicznych [30–32]. Zrozumienie zachowania polimerów na poziomie molekularnym jest trudne i wymaga zarówno badań eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Alternatywną strategią jest badanie małych cząsteczkowych, monodispersyjnych związków o dobrze zdefiniowanej strukturze, których zachowanie odzwierciedla podstawowe właściwości fizyczne polimerów. Griffin i Britt wykazali, że związki składające się z dwóch jednostek mezogenowych połączonych elastycznym łącznikiem wykazują właściwości przejściowe, w których zależność od długości i parzystości łącznika jest wyraźnie podobna do tej obserwowanej w układach polimerowych [33]. Związki te nazwano dimerami

ciekłokrystalicznymi i rzeczywiście okazały się one użyteczne jako modele dla polimerów [34]. W niniejszej pracy określenia „dimer ciekłokrystaliczny” używa się dla związków o budowie typu mezogen–łącznik–mezogen. Choć termin ten nie odnosi się do produktów dimeryzacji w sensie chemicznym, jest powszechnie stosowany w literaturze dotyczącej ciekłych kryształów dla cząsteczek bimezogenicznych, zawierających dwa ramiona mezogenowe połączone elastycznym mostkiem.

Szybko stało się jasne, że same dimery są obiektami o dużym znaczeniu badawczym, ponieważ wykazują zachowanie różniące się od klasycznych ciekłych kryształów o niskiej masie molowej. Bimezogeny składają się z dwóch jednostek mezogenowych połączonych elastycznym łącznikiem, najczęściej łańcuchem alkilowym, i mogą być symetryczne lub asymetryczne. Z tego względu dzielą się na dwie główne klasy: zawierające identyczne jednostki mezogenowe lub składające się z różnych typów jednostek, na przykład dwie różne cząsteczki prętopodobne, cząsteczki *bent-core* lub kombinacje jednostek kalamitycznych z cząsteczkami dyskotycznymi lub *bent-core*.

Właściwości bimezogenów zależą nie tylko od rodzaju mezogenów, ale także od parzystości łańcucha łączącego dwa monomery [29]. Dimery złożone z cząsteczek prętopodobnych z parzystą liczbą atomów w łączniku przyjmują głównie konformację liniową, a ich właściwości, takie jak stałe sprężystości, są zbliżone do klasycznych kalamitycznych CK [35]. Natomiast bimezogeny z nieparzystą liczbą atomów w segmencie łączącym przyjmują zakrzywione konformacje, a ich zachowanie jest podobne do molekuł typu *bent-core*.

Efekt nieparzysto-parzysty można w pełni zrozumieć jedynie poprzez uwzględnienie zarówno długości i konformacji *all-trans* łącznika, jak i statystycznego rozkładu konformacji w fazie izotropowej. Wykazano, że w przypadku dimerów o parzystej liczbie atomów w łańcuchu elastycznym, liniową konformację w fazie izotropowej przyjmuje około 50% cząsteczek, natomiast w przypadku dimerów nieparzystych odsetek ten spada do zaledwie 10% [36]. W fazie nematycznej preferowane są konformacje liniowe, dlatego też cząsteczki dimerów nieparzystych, w których dominują konformacje wygięte, wymagają znacznie większej energii do przejścia do uporządkowanej fazy nematycznej [29].

Na efekt nieparzysto-parzysty wpływa również rodzaj mostka chemicznego łączącego elastyczny łącznik z jednostką mezogenową. Wykazano, że zastąpienie mostka eterowego grupą metylenową w dimerach parzystych skutkuje obniżeniem temperatury przejścia fazowego. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku dimerów nieparzystych – większe różnice temperatur przejścia występowały dla mostków metylenowych. Zaobserwowane różnice w temperaturach przejść fazowych przypisano geometrii wiązań

chemicznych: kąty wiązań w mostkach eterowych sprzyjają bardziej liniowej konformacji cząsteczki w układzie *all-trans*, co prowadzi do stabilizacji fazy nematycznej i podwyższenia temperatury przejścia [37,38]. Zjawiska te zostały nie tylko potwierdzone eksperymentalnie, lecz również opisane w ramach modelu pola molekularnego, który uwzględnia wpływ geometrii cząsteczki na stabilność uporządkowania nematycznego [39].

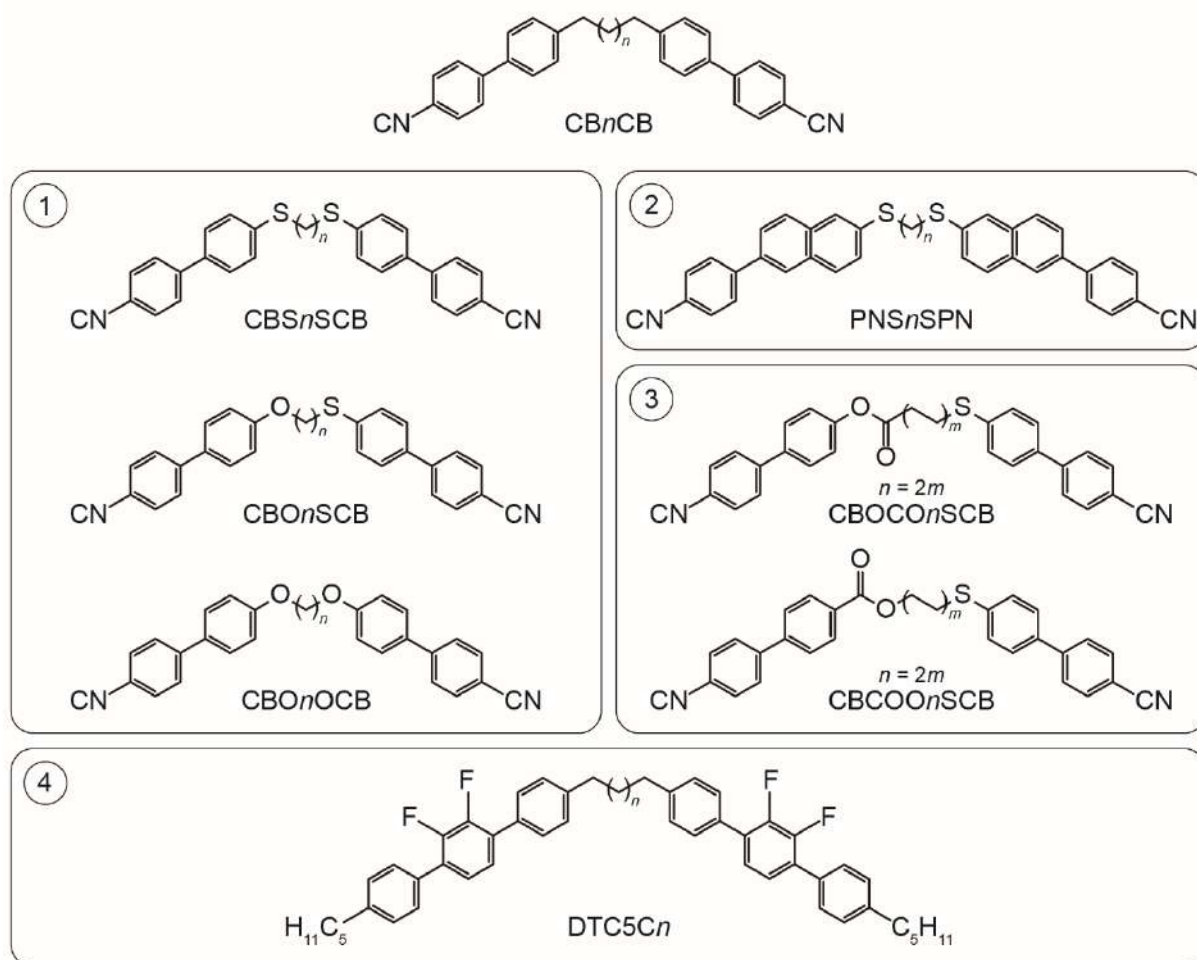
2.4. Badane materiały

Obiektem badań niniejszej rozprawy jest grupa nowo zsyntezowanych dimerów ciekłokrystalicznych, opracowanych we współpracy z prof. Y. Arakawą z Toyohashi University of Technology w Japonii i prof. G. Mehllem (University of Hull, Anglia). Ponieważ faza twist-bend powstaje w materiałach zbudowanych z cząsteczek o wygiętej geometrii, w niniejszej pracy skoncentrowano się na badaniu dimerów pochodnych prekursora CB7CB (1",7"-bis(4-cjanobifenyl-4'-yl)heptanu), zawierającego dwie jednostki cyjanobifenylowe połączone siedmiowęglowym łącznikiem alkilowym, znanego jako modelowy układ wykazujący fazę N_{TB} . W szczególności analizowany jest wpływ trzech kluczowych cech molekularnych: długości łańcucha alkilowego, który do wytworzenia się fazy N_{TB} musi zawierać nieparzystą liczbę grup metylenowych (CH_2), budowy jednostki mezogenowej, zwykle opartej na strukturach fenylowych, oraz rodzaju mostka łączącego łańcuch z mezogenem, który wpływa na kąt rozwarcia cząsteczki – parametr uznawany za krytyczny dla formowania się fazy N_{TB} [40–42]. W ramach niniejszej rozprawy wyróżniono cztery główne grupy związków (Rys. 2):

- Pierwsza grupa obejmuje dimery, które zmodyfikowano poprzez wprowadzenie dodatkowych mostków łączących mezogeny z łańcuchem alkilowym. Zastosowano mostki oparte na atomach z grupy chalcogenów – siarce, tlenie, ich kombinacji. Materiały z grupy 1 są głównym przedmiotem badań w publikacjach [P1, P2, A4].
- Na podstawie wyników uzyskanych dla grupy 1 wytypowano dimer z podwójnym mostkiem siarkowym, który poddano modyfikacji strukturalnej poprzez zmianę budowy mezogenu – jeden z pierścieni fenylowych zastąpiono jednostką naftalenową. Materiały z grupy 2 są głównym przedmiotem badań publikacji [P3].
- Trzeci kierunek modyfikacji obejmował wymianę mostka tlenowego na grupę estrową, w celu ograniczenia nadmiernego wzrostu kąta rozwarcia obserwowanego w strukturach z mostkiem tlenowym.
- Czwarta grupa również obejmuje związki o zmodyfikowanym mezogenie, jednak bez obecności mostków heteroatomowych. W tym przypadku klasyczny mezogen

cyanobifenylowy zastąpiono fluorowanym terfenylem. Wyniki badań dla tej serii opublikowano w artykułach [A1, A2].

W dalszym etapie badań wytypowano również wybrane dimery z dwoma mostkami tlenowymi (z grupy 1) do tworzenia mieszanin ciekłokrystalicznych. Obecność fazy N_{TB} w tych materiałach ogranicza się wyłącznie do mikroskopijnych kropli powstających przy znacznym przechłodzeniu; nie obserwuje się jej w próbkach objętościowych. Przy odpowiednim doborze składników mieszaniny, możliwe jest jednak zahamowanie krystalizacji i wytworzenie stabilnej fazy N_{TB} . Mieszaniny są głównym przedmiotem badań publikacji [P4].



Rys. 2. Struktury chemiczne: archetypowego dimeru CBnCB oraz grup badanych materiałów: grupa 1 – dimery cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i tlenowymi, grupa 2 – dimery na bazie naftalenu z mostkami siarkowymi, grupa 3 – dimery na bazie cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i estrowymi, grupa 4 – dimery na bazie fluorowanego terfenylu.

2.5. Mieszaniny ciekłokrystaliczne

Poza nielicznymi wyjątkami, przejście $N-N_{TB}$ w materiałach jednoskładnikowych występuje powyżej temperatury pokojowej [43]. Wiele związków wykazuje charakter

monotropowy lub cechuje się wąskim zakresem temperaturowej stabilności [20]. Nawet po przechłodzeniu, w ciągu kilku godzin zwykle zachodzi krystalizacja (Cr), przez co długotrwałe utrzymanie metastabilnej fazy N_{TB} w temperaturze pokojowej jest rzadkością, a materiał często tworzy szklistą (G) fazę N_{TB} zanim ulegnie krystalizacji [44,45].

Efektywną strategię w kontekście wydłużenia czasu życia oraz zakresu występowania fazy N_{TB} , zwłaszcza w materiałach o tendencji do szybkiej krystalizacji może stanowić zastosowanie mieszanin ciekłokrystalicznych. W ujęciu fizyki faz skondensowanych umożliwia to kontrolę właściwości fazowych poprzez efekty rozcieńczania, kompensacji objętościowej oraz oddziaływań między składnikami, co może prowadzić zarówno do stabilizacji faz metastabilnych, jak i do pojawienia się nowych form uporządkowania. W szczególności, odpowiednia kombinacja składników może obniżyć temperaturę krystalizacji, zredukować histerezę termiczną i poszerzyć zakres temperaturowy faz ciekłokrystalicznych [46].

Wczesne badania nad możliwością modulacji właściwości fazy N_{TB} przy użyciu mieszanin dotyczyły układu CB9CB/5CB, w którym zaobserwowano istotne przesunięcie temperatury przejścia fazowego [47]. Późniejsze analizy innych układów dwuskładnikowych wykazały, że faza N_{TB} może być relatywnie „odporna” na dodatki liniowych mezogenów o zbliżonej strukturze chemicznej, a w niektórych przypadkach nawet przez nie stabilizowana [48]. Początkowo sądzono również, że faza N_{TB} może zostać indukowana w mieszaninach, których składniki nie wykazują jej indywidualnie; jednak późniejsze badania wykazały, że jeden z zastosowanych komponentów (CB3CB) wykazuje bezpośrednie przejście z fazy izotropowej (Iso) do N_{TB} w ściśle określonych warunkach – dla bardzo małych objętości próbek oraz w warunkach przechłodzenia [21,49–51].

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania mieszanin ciekłokrystalicznych opartych o badane już dimery w celu poszerzenia zakresu temperaturowej stabilności fazy N_{TB} oraz umożliwienia jej obserwacji w układach, które nie wykazują tej fazy w próbkach objętościowych. Skoncentrowano się na mieszaninach zawierających dimery z mostkami eterowymi, niewykazującymi fazy N_{TB} samodzielnie, oraz dimery z mostkami siarkowymi, w których faza ta występuje, lecz jedynie w wąskim zakresie temperatur i ulega szybkiej krystalizacji. Celem było zahamowanie krystalizacji i umożliwienie stabilizacji fazy N_{TB} w warunkach makroskopowych.

2.6. Metody pomiarowe

W celu określenia wpływu struktury molekularnej badanych dimerów na właściwości faz ciekłokrystalicznych zastosowano zestaw uzupełniających się metod badawczych, pozwalających zarówno na analizę struktury i uporządkowania molekuł, jak i ocenę ich właściwości makroskopowych w poszczególnych fazach.

Główną metodą eksperymentalną wykorzystywaną w niniejszej pracy była fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR), prowadzona w układzie transmisyjnym przy użyciu spolaryzowanego promieniowania podczerwonego (IR). Pomiary wykonywano dla próbek o planarnym uporządkowaniu molekuł, uzyskanym za pomocą warstwy porządkującej SE-130 (Nissan Chemical Industries). Próby uzyskania homeotropowego uporządkowania molekuł prowadziły do pozornego ustawienia pionowego, wynikającego z przyjmowania przez cząsteczki konformacji typu *hairpin*. W takiej konfiguracji faza twist-bend nie była obserwowana, przez co rzeczywista orientacja homeotropowa była niedostępna dla większości badanych dimerów ze względu na obecność silnie polarnych grup cyjanowych. W przypadku materiałów na bazie terfenylu, dzięki obecności niepolarnych grup terminalnych (C_5H_{11}) możliwe było uzyskanie zarówno orientacji planarnej, jak i homeotropowej, co pozwoliło na wykonanie pomiarów w obu konfiguracjach [A1].

Analiza widm w funkcji kąta polaryzacji promieniowania umożliwia wyznaczenie orientacji dipolowych momentów przejść drgań molekularnych, co jest kluczowe dla dalszej interpretacji organizacji fazowej. Widma materiałów ciekłokrystalicznych są złożone i trudne do jednoznacznej analizy eksperymentalnej, szczególnie ze względu na nakładanie się pasm różnych grup funkcyjnych oraz efekty sprzężenia drgań. Precyzyjne przypisanie sygnałów IR do konkretnych typów drgań jest jednak niezbędne do zrozumienia struktury i uporządkowania molekularnego. W związku z tym zastosowano obliczenia teoretyczne w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT z ang. *Density Functional Theory*), pozwalające na uzyskanie teoretycznych widm IR oraz wyznaczenie charakteru poszczególnych drgań. Zestawienie wyników obliczeń z widmami eksperymentalnymi umożliwiło wiarygodną analizę uporządkowania orientacyjnego w fazach ciekłokrystalicznych.

Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem funkcjonału hybrydowego B3LYP, który łączy wymianę Hartree-Focka z empirycznie dopasowanymi korelacjami opartymi na funkcjonach gradientowych [52–54]. Podejście to umożliwia uzyskanie wysokiej zgodności z danymi eksperymentalnymi przy umiarkowanym koszcie obliczeniowym, co czyni je powszechnie stosowanymi w badaniach molekuł organicznych o średnich rozmiarach [55]. W niniejszej pracy wykorzystano bazę 6-311(d, p), która zawiera funkcje polaryzacyjne umożliwiające dokładniejsze odwzorowanie kształtu orbitali walencyjnych. Taka konfiguracja

obliczeń pozwoliła nie tylko na uzyskanie wiarygodnych częstości drgań własnych, lecz także na określenie orientacji momentów przejścia, kluczowych w analizie spektroskopii polaryzacyjnej.

Przeprowadzono obserwacje tekstur ciekłokrystalicznych badanych materiałów pod mikroskopem polaryzacyjnym (POM), które pozwoliły na identyfikację typów faz oraz wizualną ocenę uporządkowania przygotowanych próbek. Obserwacje wykonywano zarówno podczas ogrzewania, jak i chłodzenia próbek, co umożliwiło wykrycie przejść fazowych o monotropowym charakterze, typowych dla fazy twist-bend, często trudnych do zaobserwowania przy użyciu klasycznych metod kalorymetrycznych.

Kolejnym ważnym narzędziem były pomiary dwójłomności optycznej, umożliwiające śledzenie zmian orientacji molekuł w fazie ciekłokrystalicznej oraz identyfikację momentu przejścia do fazy N_{TB}. Pomiary prowadzone były w celkach z uporządkowaniem planarnym, w funkcji temperatury.

W celu zbadania stabilności termicznej oraz dynamiki przejść fazowych, szczególnie istotnych w przypadku materiałów zawierających mostki siarkowe, zastosowano zarówno klasyczną kalorymetrię różnicową (DSC), jak i szybką kalorymetrię z użyciem chipów (Flash DSC). Ta druga metoda umożliwiła detekcję przejść fazowych przy bardzo wysokich prędkościach ogrzewania i chłodzenia (rzędu kilkuset K/s), co pozwoliło na ujawnienie charakteru przejść, które w klasycznych pomiarach nie zostałyby zarejestrowane przez szybką krystalizację.

Uzupełniające informacje na temat uporządkowania orientacyjnego cząsteczek uzyskano za pomocą spolaryzowanej spektroskopii Ramana oraz spektroskopii dielektrycznej.

3. WYNIKI BADAŃ

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych z zastosowaniem komplementarnych metod eksperymentalnych i obliczeniowych, pozwalających na ocenę struktury molekularnej, uporządkowania orientacyjnego oraz stabilności fazy N_{TB} w badanych dimerach. Przebieg analizy odzwierciedla naturalny tok badawczy: począwszy od ogólnej charakteryzacji materiałów, poprzez modelowanie konformacyjne i widma IR, aż po analizę uporządkowania i weryfikację wyników eksperymentalnych.

3.1. Wstępna charakteryzacja anizotropowych właściwości oraz identyfikacja przejść fazowych badanych materiałów

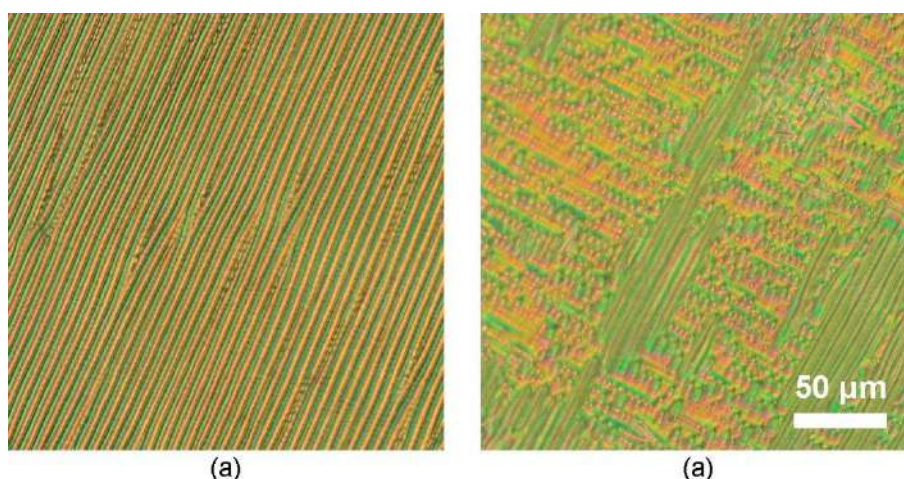
Wstępna identyfikacja sekwencji przejść fazowych oraz zakresów temperaturowych poszczególnych mezofaz została przeprowadzona dla wszystkich badanych dimerów w oparciu o spójną procedurę eksperymentalną, obejmującą pomiary DSC, obserwacje mikroskopowe oraz spektroskopię w podczerwieni. Celem tych analiz była ocena stabilności termicznej fazy N_{TB} oraz określenie warunków sprzyjających jej powstawaniu. Wyniki te, choć niepublikowane jako odrębne opracowanie, zostały włączone do opublikowanych prac [**P1, P2, P3, P4, A1, A2, A4**] lub stanowią ich uzupełnienie. W niniejszym podrozdziale zaprezentowano przykładowe dane dla wybranych przedstawicieli grupy 1 i 2, ilustrujące typowe zachowanie badanych materiałów.

Pomiary kalorymetryczne (DSC) wykonano we współpracy z Toyohashi University of Technology (Japonia), stosując standardową szybkość chłodzenia 10 K/min. Uzyskane dane pozwoliły na określenie orientacyjnych temperatur przejść fazowych oraz wstępną ocenę stabilności termicznej analizowanych układów.

Uzupełniając zastosowano mikroskopię polaryzacyjną (POM) do obserwacji zmian tekstur mezofaz w funkcji temperatury. Badania prowadzono przy różnych szybkościach

chłodzenia, od 0.5 do 10 K/min, zarówno w komercyjnych celkach szklanych z planarnym uporządkowaniem, jak i w celkach eksperymentalnych wykonanych z płytek z selenku cynku (ZnSe), umożliwiających jednocześnie prowadzenie pomiarów optycznych i spektroskopowych. Grubości komórek wynosiły od 5 do 10 μm i zostały określone na podstawie prążków interferencyjnych zarejestrowanych przy użyciu spektrometru Avaspec-2048.

Przykładowe tekstury zarejestrowane dla badanych dimerów z grup 1 i 2 przedstawia Rys. 3. Dla wszystkich badanych próbek obserwowano, wraz z chłodzeniem, sekwencję mezofaz Iso–N–N_{TB}–Cr (lub G), z wyjątkiem dimerów z serii CBO_nOCB należących do grupy 1, w których w próbkach objętościowych faza N_{TB} nie była rejestrowana. Charakterystyczną dla fazy N_{TB} w celkach planarnych jest struktura paskowa lub paciorkowa. Paski ułożone są zgodnie z kierunkiem pocierania.



Rys. 3. Tekstury ciekłokrystaliczne fazy N_{TB}: (a) – tekstura paskowa (CB9CB, chłodzenie 5 K/min, grubość próbki 5.3 μm , celka ZnSe), (b) – tekstura paciorkowa (PNS3SNP, chłodzenie 10 K/min, grubość próbki 5.6 μm , celka ZnSe).

Sz szczególnie interesujące efekty zaobserwowano dla dimerów zawierających mostki siarczkowe, takich jak PNS_nSNP oraz CBS_nSCB i CBS_nOCB. W oparciu o analizę temperaturowej zależności absorbancji światła spolaryzowanego w podczerwieni (FTIR) wykazano, że zarówno temperatura przejścia fazowego, jak i sama sekwencja fazowa mogą zależeć od szybkości chłodzenia próbki [P1].

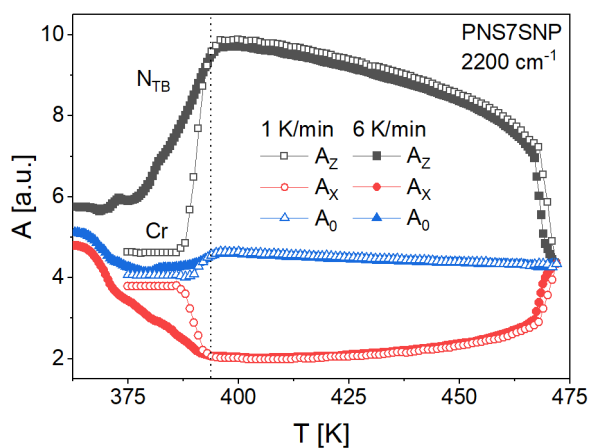
Dla dimeru PNS7SNP, chłodzonego z szybkością 6 K/min, zarejestrowano wyraźną sekwencję przejść fazowych Iso–N–N_{TB}–Cr. Zmniejszenie tempa chłodzenia do 1 K/min skutkowało istotnemu zawężeniu występowania fazy N_{TB}. W przypadku jeszcze niższego tempa chłodzenia (0.25 K/min), nie zaobserwowano obecności fazy N_{TB}, a próbka przechodziła

bezpośrednio z fazy nematycznej do krystalicznej. Analogiczne zachowanie odnotowano w przypadku dimeru CBS7SCB, dla którego przy chłodzeniu z szybkością 1 K/min również zarejestrowano skrócenie zakresu fazy N_{TB} .

Uzyskane wyniki wskazują, że mniejsza szybkość chłodzenia sprzyja zwiększeniu uporządkowania orientacyjnego w całej objętości próbki, co z kolei sprzyja wcześniejszej nukleacji fazy krystalicznej i może prowadzić do wyparcia fazy N_{TB} . Efekt ten można powiązać z wydłużonym czasem relaksacji molekularnej, umożliwiającym osiągnięcie bardziej uporządkowanego stanu przed pojawieniem się charakterystycznej modulacji strukturalnej fazy twist-bend.

Zjawisko to zaobserwowano wyłącznie dla dimerów zawierających mostki siarkowe i siarkowo-tlenowe, co sugeruje, że szczególna wrażliwość tych układów na warunki chłodzenia może wynikać z ich zwiększonej elastyczności konformacyjnej. Obecność wiązań typu C–S–C, charakteryzujących się niską barierą rotacyjną ($\Delta U_S \approx 2.1$ kJ/mol w porównaniu do $\Delta U_C \approx 5.5$ kJ/mol dla cząsteczki z mostkiem alikilowym), umożliwia swobodny obrót segmentów molekuly w trakcie chłodzenia, co wpływa na dynamikę formowania się fazy N_{TB} .

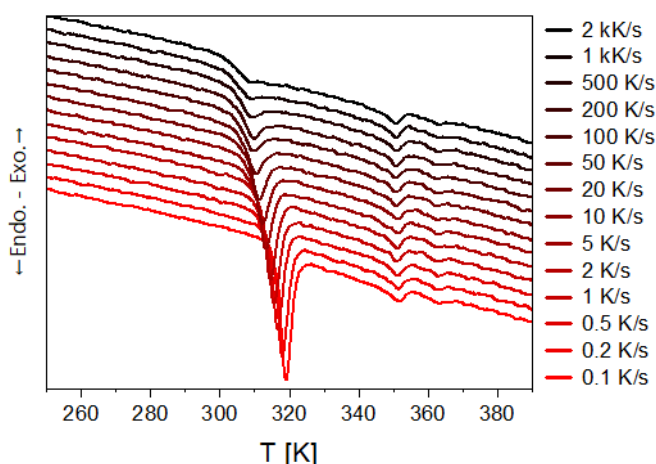
Na Rys. 4. przedstawiono porównanie temperaturowych przebiegów absorbancji (składowych równoległej i prostopadłej oraz średniej) dla próbki PNS7SNP chłodzonej z dwiema różnymi szybkościami, ilustrując wpływ tempa chłodzenia na długość fazy N_{TB} .



Rys. 4. Absorbancja w funkcji temperatury dla dimeru PNS7SNP (pasmo 2200 cm^{-1} – ν_{CN}). A_Z – składowa odpowiadająca ustawieniu polaryzatora pod kątem 0° , A_X – składowa odpowiadająca ustawieniu polaryzatora pod kątem 90° , A_0 – absorbancja średnia.

W ramach współpracy z dr hab. K. Druźbickim, podczas stażu badawczego w Materials Physics Center (San Sebastián, Hiszpania), przeprowadzono także pomiary dla dimeru CBCOO6SCB z grupy 4 z wykorzystaniem techniki Flash DSC. Zrealizowano serię cykli chłodzenia z szybkością 2 kK/s a następnie ogrzewania w zakresie szybkości od 0.1 K/s do

2 kK/s, rejestrując strumień ciepła związany z przejściami fazowymi. Rys. 5. przedstawia krzywe DSC otrzymane dla różnych prędkości grzania, ilustrujące wpływ szybkości zmian temperatury na charakter przejścia do fazy stałej, a tym samym na zakres stabilności fazy N_{TB}.



Rys. 5. Krzywe nagrzewania uzyskane techniką Flash DSC dla dimeru CBCOO6OCB, po chłodzeniu z szybkością 2 kK/s, z szybkościami grzania w zakresie od 0.1 K/s do 2 kK/s. Krzywe zostały rozdzielone w osi y co 0.004 mW.

Wysokie szybkości grzania prowadziły do obserwacji szerokiego, rozmytego pik ciepłego, typowego dla przejścia zeszlonego. W miarę zmniejszania tempa grzania pik ten stawał się coraz bardziej wyraźny i wąski, co wskazuje na krystaliczny charakter przejścia. Sposób przejścia do fazy stałej zależy więc istotnie od warunków termicznych i odgrywa kluczową rolę w stabilizacji fazy N_{TB}, ponieważ obecność fazy krystalicznej może ograniczać lub całkowicie eliminować zakres temperaturowy jej występowania.

3.2. Obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT

Wszystkie badane dimery zostały poddane obliczeniom kwantowo-mechanicznym w celu analizy dostępnych konformacji oraz struktury geometrycznej, celem wyjaśnienia wpływu budowy molekularnej – w szczególności długości oraz rodzaju mostka łączącego jednostki mezenogenowe – na preferowany kąt rozwarcia cząsteczki, który uznaje się za jeden z kluczowych parametrów warunkujących stabilność fazy N_{TB}. Obliczenia przeprowadzono metodą funkcjonału gęstości (DFT) z zastosowaniem funkcjonału B3LYP oraz bazy 6-311G(d,p), wykonując optymalizacje geometrii oraz analizy powierzchni energii potencjalnej (PES) w funkcji rotacji łącznika.

Dla każdego z dimerów wyznaczono stabilne konformacje oraz odpowiadające im energie względne i wartości kąta rozwarcia. Wykazano, że dla dimerów zawierających mostki siarczkowe bariera rotacji jest relatywnie niska, co sprzyja obecności licznych konformacji

wygiętych. Z kolei dla związków estrowych sztywność strukturalna zależy od orientacji grupy karbonylowej względem pierścienia aromatycznego. Wyniki te stanowią uzupełnienie wcześniej opublikowanych danych dla dimerów naftalenowych, terfenylowych i cyjanobifenylowych [P3, A1, A4]. W niniejszym podrozdziale przedstawiono szczegółowe wyniki dla serii dimerów estrowych (grupa 3), które dotychczas nie zostały opublikowane.

3.2.1. Analiza energetyczna i konformacyjna

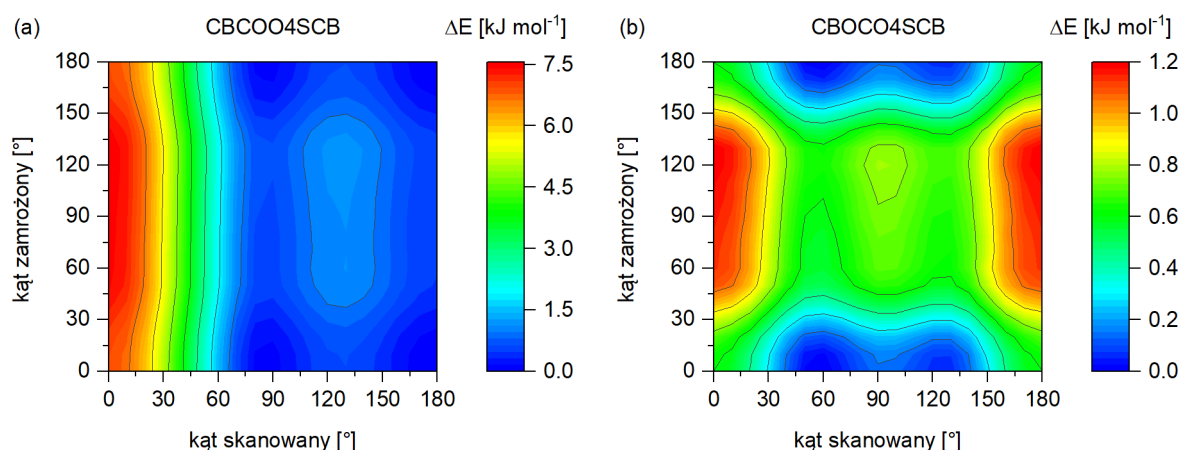
Jednym z kluczowych czynników wpływających na możliwość samoorganizacji dimerów ciekłokrystalicznych jest ich elastyczność konformacyjna, determinowana przez obecność wiązań rotacyjnych w strukturze chemicznej. Dostępność wielu konformerów o porównywalnie niskiej energii może prowadzić do większego zróżnicowania lokalnych geometrii i sprzyjać powstawaniu faz o nietypowym porządku molekularnym, takich jak faza N_{TB} . Z kolei sztywność wynikająca z wysokich barier rotacyjnych ogranicza pulę dostępnych konformacji i może stabilizować jedynie określony typ uporządkowania.

Mapy bariery energii ΔE uzyskane dla dimerów asymetrycznych umożliwiają identyfikację stabilnych konformacji oraz ocenę różnic w elastyczności poszczególnych ramion cząsteczki. W odróżnieniu od dimerów symetrycznych, gdzie obserwuje się symetrycznie rozłożone doliny energetyczne, cząsteczki asymetryczne mogą charakteryzować się bardziej złożoną topologią krajobrazu energetycznego, z wieloma lokalnymi minimami odpowiadającymi różnym kombinacjom geometrii ramion.

W celu analizy swobody konformacyjnej dimerów z mostkami estrowymi, przeprowadzono dwuwymiarowe skany powierzchni energii potencjalnej (PES) dla wybranych cząsteczek asymetrycznych. W każdej serii obliczeń jeden z kątów torsyjnych, odpowiadających rotacji ramienia mezogenowego względem łącznika, był zamrażany, a drugi skanowano z krokiem 10° . Dla każdego punktu wykonano optymalizację pozostałej geometrii molekuly, z wykorzystaniem poziomej teorii B3LYP/6-311G (d,p).

Mapy przedstawione na Rys. 6 (a) i (b) ujawniają istotne różnice w topologii powierzchni energetycznej w porównaniu do wcześniej analizowanych dimerów naftalenowych [P3].

W przypadku dimerów naftalenowych powierzchnia energii potencjalnej ΔE zawierała cztery dobrze zdefiniowane minima energetyczne, zlokalizowane w parach symetrycznych względem przekątnej $\varphi_1 = \varphi_2$. Krajobraz energetyczny cechował się stromymi przejściami i stosunkowo wysokimi barierami, co wskazuje na ograniczoną liczbę dostępnych konformerów oraz istotny koszt energetyczny związany ze zmianą geometrii molekularnej.



Rys. 6. Mapa $\Delta E(\varphi_1, \varphi_2)$ dla dimerów estrowych: (a) CBCOO4SCB, (b) CBOCO4SCB. φ_1 – kąt zamrożony przy ramieniu zawierającym mostek siarkowy, φ_2 – kąt skanowany, przy ramieniu zawierającym grupę estrową. Obliczenia wykonano metodą DFT (B3LYP/6-311G (d,p)).

W przypadku asymetrycznego dimeru CBCOOnSCB, w którym grupa karbonylowa sąsiaduje bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, obserwuje się wyraźne ograniczenie zakresu dostępnych konformacji. Bariera rotacyjna po stronie estrowej wynosi około 7.5 kJ/mol, a obszary $\varphi_2 < 60^\circ$ są energetycznie niedostępne, co skutkuje silnym „zablokowaniem” geometrii cząsteczki w określonym zakresie kątów.

Odminną sytuację obserwuje się w przypadku dimeru CBOCOOnSCB, gdzie estrowy fragment ma odwróconą orientację względem mezogenu. Mimo, że powierzchnia PES również zawiera wyraźne minima energetyczne, a dimer preferuje skręcone konformacje kąta $\varphi_2 = 60^\circ$ lub $\varphi_2 = 120^\circ$, to całościowa bariera rotacyjna wynosi zaledwie ~ 1.2 kJ/mol. Taki układ umożliwia przejścia między konformerami bez znacznego kosztu energetycznego, co przekłada się na wysoką swobodę konformacyjną.

Zestawienie wyników dla badanych grup dimerów pozwala na sformułowanie ogólnej zależności pomiędzy budową mostka łączącego fragmenty mezogenowe a elastycznością konformacyjną cząsteczki. Najniższe bariery rotacyjne obserwuje się w przypadku mostków zawierających atom siarki, które dzięki małej elektroujemności i braku istotnych efektów rezonansowych umożliwiają łatwą rotację ramion względem łącznika. Przykładowo, dla związków z grupy 1 – CBSnSCB – wartości bariery dla monomeru nie przekraczają 2 kJ/mol, a dostępny zakres konformacyjny jest szeroki [P3, A4].

Nieco wyższe, ale nadal umiarkowane bariery stwierdzono dla związków zawierających bezpośrednie połączenie między mezogenem, a łącznikiem alkilowym, bez dodatkowych atomów w miejscu połączenia (np. archetypowy CBnCB, DTC5Cn z grupy 4). Tego typu

struktury cechuje umiarkowana sztywność wynikająca głównie z lokalnych efektów sterycznych, przy braku sprzężenia elektronowego ograniczającego rotację [A1, A4].

Najwyższe wartości barier torsyjnych obserwuje się dla dimerów zawierających mostki eterowe, oraz estry z karbonyłem zorientowanym bezpośrednio względem pierścienia aromatycznego (CBCOOnSCB z grupy 3). Obecność atomu tlenu sprzyja częściowemu usztywnieniu wiązania poprzez zwiększoną polaryzację fragmentu, a w przypadku estrów dodatkowe sprzężenie karbonyłu z układem aromatycznym znacząco podnosi koszt energetyczny zmiany geometrii. W rezultacie, takie układy cechują się wyraźnie ograniczonym zakresem dostępnych konformerów.

Na tym tle szczególne miejsce zajmuje związek CBOCOOnSCB, zawierający formalnie analogiczny mostek estrowy, lecz o odwróconej orientacji grupy C=O względem pierścienia aromatycznego. W jego przypadku obserwuje się zachowanie bardziej zbliżone do mostków siarkowych: obecność dobrze zdefiniowanych minimów energetycznych, rozdzielonych niską barierą. Niska sztywność wynika w tym przypadku z braku bezpośredniego sprzężenia karbonyłu z pierścieniem oraz mniejszej repulsji sterycznej przy rotacji.

Podsumowując, nie tylko natura chemiczna mostka, ale także jego orientacja przestrzenna względem reszty cząsteczki okazuje się kluczowa dla określenia konformacyjnej elastyczności dimerów. Właściwość ta, jako że wpływa bezpośrednio na kształt cząsteczki, stanowi jeden z głównych czynników decydujących o zdolności materiału do tworzenia fazy N_{TB}.

3.2.2. Molekularny kąt rozwarcia dimeru α

Jednym z istotnych parametrów strukturalnych analizowanych w kontekście właściwości mezogenicznych badanych związków jest molekularny kąt rozwarcia dimeru, określany jako kąt między ramionami w dimerze. W przypadku badanych związków, kąt ten zależy od długości i struktury łącznika, rodzaju mostków oraz przyjętej konformacji cząsteczki.

W celu określenia kąta rozwarcia przeprowadzono obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT (B3LYP/6-311G (d,p)) przy założeniu optymalizacji geometrii dla najniższego stanu energetycznego. Na podstawie współrzędnych atomowych wygenerowano wektory reprezentujące osie ramion mezogenowych, a następnie obliczono kąt między nimi zgodnie z równaniem (1):

$$\cos \alpha = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|} \quad (1)$$

gdzie $\vec{a}$ i $\vec{b}$ oznaczają wektory przypisane ramionom cząsteczki.

Dla ułatwienia analizy strukturalnej, wprowadzono uproszczoną klasyfikację konformacji cząsteczek w zależności od przyjętych wartości kątów torsyjnych (φ_1, φ_2), w odniesieniu do łączników centralnych:

- AA – konformacja ortogonalna ($120^\circ > \varphi_1 \approx \varphi_2 > 60^\circ$),
- BB – konformacja płaska ($\varphi_1 \approx \varphi_2 \approx 0^\circ$),
- AB – konformacja mieszana ($\varphi_1 \neq \varphi_2$).

Choć podział ten nie jest standardem w literaturze, pozwala on na jednoznaczne rozróżnienie typowych konformacji badanych dimerów i ich wpływu na kąt rozwarcia oraz potencjał do tworzenia fazy N_{TB}. Konformacje typu AA, prowadzą zazwyczaj do silniej zgiętej struktury cząsteczki. W przypadku konformerów typu BB, wysokie wartości kątów torsyjnych po obu stronach dimeru mogą prowadzić do bardziej wyprostowanych konformacji.

Kąt rozwarcia dimeru α powiązany jest z kątem zgięcia β między ramieniem a długą osią dimeru zależnością $\alpha = 180 - \beta$ (zob. Rys. 1 w [P1]). Otrzymane wartości kąta rozwarcia dimeru dla poszczególnych związków zestawiono w Tab. 1, na podstawie danych uzyskanych w ramach niniejszej rozprawy [P3] oraz wcześniej opublikowanych wyników [A1, A4].

Tab. 1. Wartości molekularnego kąta rozwarcia obliczone metodą B3LYP/6-311G (d,p) dla reprezentantów badanych molekuł. Znak - oznacza konformacje niepreferowaną energetycznie.

Dimer	Kąt rozwarcia dimeru α (°)			
	AA	AB	BA	BB
CB9CB	112	-	-	-
CBO7OCB	-	-	-	144
CBS7SCB	94	102	= AB	108
CBO7SCB	-	-	120	126
PNS3SNP	96	100	= AB	99
CBCOO4SCB	104	111	98	104
CBOCO4SCB	119	125	-	134
DTC5C5	111	-	-	-

Najbardziej wygięte geometrie występują w dimerach zawierających dwa mostki siarkowe (CBS7SCB i PNS3SNP), dla których kąt rozwarcia nie przekracza 108° , a dla większości konformacji plasuje się poniżej 100° . Kolejne w szeregu są dimery z grupą karbonylową (CBCOO4SCB) oraz terfenyle, a także związek CB9CB, pozbawiony dodatkowych heteroatomowych mostków. Większe wartości kąta rozwarcia obserwuje się natomiast w strukturach z asymetrycznymi mostkami siarkowo tlenowymi (CBO7SCB), grupą

estrową (CBCOO4SCB), oraz najbardziej rozchylonym dimerze zawierających dwa mostki eterowe (CBO7OCB), dla którego kąt rozwarcia molekuly osiąga wartość 144°. Widzimy więc wpływ rodzaju mostka na wygięcie cząsteczki, co potwierdza wcześniejsze obserwacje dotyczące elastyczności geometrii molekularnej jako czynnika sprzyjającego formowaniu fazy N_{TB}.

3.2.3. Teoretyczne widma podczerwone

W celu pogłębienia interpretacji eksperymentalnych widm IR oraz wyjaśnienia zmian temperaturowych przebiegów absorbancji podczas przejścia fazowego N–N_{TB}, zastosowano metody obliczeniowe do obliczenia teoretycznych widm podczerwonych badanych dimerów. Widma IR ciekłych kryształów mają złożony charakter: każde obserwowane pasmo odpowiada określonemu drganiu normalnemu konkretnego fragmentu cząsteczki. Jest to szczególnie cenne, ponieważ umożliwia selektywną analizę orientacji i uporządkowania różnych segmentów molekularnych na podstawie wybranych pasm. Jednak aby możliwe było wyciąganie ilościowych wniosków dotyczących uporządkowania, konieczne jest uprzednie precyzyjne przypisanie tych pasm. Z tego względu przeprowadzono obliczenia teoretyczne widm IR, pozwalające na jednoznaczną identyfikację charakteru drgań odpowiedzialnych za poszczególne sygnały w widmach eksperymentalnych.

Zgodnie z równaniem (2):

$$A_i = \frac{n\pi}{3c} \left(\frac{d\mu_i}{dQ_i} \right)^2 \quad (2)$$

gdzie: A_i – absorbancja pasma dla i -tego drgania normalnego, n – liczba molekuł na jednostkę objętości (gęstość molekularna), c – prędkość światła, μ_i – moment dipolowy przejścia, Q_i – współrzędna normalna dla danego drgania, całkowita absorbancja pasma zależy od zmiany momentu dipolowego przejścia podczas danego drgania normalnego. W prostym przypadku zależność ta wynika z orientacji molekuł, jednak dla fazy N_{TB} kluczowy staje się rozkład i korelacja dipoli wynikająca z oddziaływań między sąsiednimi molekułami.

W dalszym etapie symulowano także widma molekuly w otoczeniu innych molekuł, co pozwoliło na uzyskanie informacji o oddziaływaniach międzymolekularnych na poziomie teoretycznym.

Na podstawie wyników obliczeń wytypowano pasma szczególnie przydatne w analizie uporządkowania orientacyjnego w fazie N_{TB}. Zestawienie najważniejszych pasm drgań normalnych dla wybranych dimerów estrowych (CBCOOnSCB oraz CBOCOOnSCB), ich częstości oraz orientacji momentu dipolowego przejścia względem osi molekularnej zawarto

w Tab. 2. Dla pozostałych związków przypisania pasm zostały szczegółowo omówione w pracach [P3] dla grupy 3 oraz [A1, A4] odpowiednio dla grup 4 i 1.

Tab. 2. Częstości drgań, intensywności IR oraz przypisania najważniejszych pasm dla dimerów z mostkiem estrowym: CBCOOnSCB oraz CBOCOOnSCB.

CBCOOnSCB $\bar{\nu}$	CBOCOOnSCB $\bar{\nu}$	Przypisanie	Kierunek dipolowego momentu przejścia μ
	520	γ CC op CB + δ CO	$\perp$
560	560	γ CC op CB + δ CN	$\perp$
770		γ CC op CB + γ_s CH ₂ wachlarzowe + δ C=O	$\perp$
810	810	ν_s COC + γ CH op CB	$\perp$
835	840	γ CH op CB	$\perp$
	1000	ν CC br	$\parallel$
	1095	δ CS + ν CC br + β_s CH ₂	$\parallel$
1180	1170	β CH ip CB	$\parallel$
1280		β CH ip CB + γ_s CH ₂ wachlarzowe	$\parallel$
1395		β CH ip CB + γ CH ₂	$\perp$
1485	1485	ν CC br + β_s CH ₂ + δ CS	$\parallel$
	1490	ν CC br + β_s CH ₂	$\parallel$
1600	1605	ν CC br	$\parallel$
1710		ν C=O	$\perp$
	1760	ν CO	$\perp$
2225	2225	ν CN	$\parallel$

Przypisanie drgania: ip – drganie w płaszczyźnie pierścienia Ar; op – drganie poza płaszczyznę pierścienia Ar, br – drganie rozciągające i deformacyjne pierścienia (benzene ring), s – symetryczne, as – asymetryczne, Ar – pierścień aromatyczny, ν – rozciągające, γ – deformacyjne poza płaszczyznę, β – deformacyjne w płaszczyźnie, δ – deformacyjne. $\parallel$, $\perp$ – równoległy i prostopadły kierunek dipolowego momentu przejścia.

3.3. Spektroskopia w podczerwieni

Dla wszystkich badanych dimerów wykonano temperaturowe pomiary absorpcji promieniowania podczerwonego w funkcji padającego promieniowania, rejestrując, jeśli było to możliwe, wszystkie 3 anizotropowe składowe absorpcji (A_x, A_y, A_z) w próbkach zorientowanych planarnie lub homeotropowo. Celem tych badań była ocena wpływu zmian fazowych, w szczególności przejścia z fazy N do N_{TB} , na uporządkowanie orientacyjne molekuł. Analiza ta umożliwia identyfikację charakterystycznych zmian w rozkładzie intensywności pasm dla wybranych drgań molekularnych oraz ocenę dwuosowości fazy.

Procedura obejmowała rejestrację temperaturowych widm IR oraz przypisanie wybranych pasm do określonego kierunku momentu dipolowego przejścia (równoległego lub prostopadłego względem długiej osi molekularnej). Postępowanie to było analogiczne dla wszystkich serii dimerów i umożliwiało porównanie ich zachowania w zakresie uporządkowania orientacyjnego.

Na podstawie zarejestrowanych danych wyznaczono również parametry uporządkowania orientacyjnego: parametr S , opisujący stopień ułożenia cząsteczek względem osi direktora, oraz parametr D , pozwalający na ilościową ocenę stopnia dwuosowości układu. Oszacowano także kąt stożka θ w fazie N_{TB} .

Wyniki dla dimerów opartych na mezogenach cyjanobifenylowych zostały przedstawione w pracach [P1, P2], terfenylowych w [A1, A2], a naftalenowych częściowo w [P3]. Pełne dane dla dimerów z grupy estrowej nie zostały dotąd opublikowane. W niniejszym rozdziale przedstawiono przykładowe wyniki uzyskane dla dimerów DTC5Cn oraz dimerów estrowych.

3.3.1. Pomiary anizotropowych składowych absorpcji

Jednym z istotnych zastosowań spektroskopii w podczerwieni w badaniach materiałów mezogenicznych jest możliwość wyznaczenia parametrów opisujących uporządkowanie orientacyjne molekuł, zarówno jako całości, jak i ich poszczególnych segmentów (np. pierścieni aromatycznych czy grup funkcyjnych). Dzięki analizie intensywności pasm absorpcyjnych w funkcji orientacji próbki względem spolaryzowanego promieniowania IR, możliwe jest oszacowanie parametrów uporządkowania [56].

Podstawą obliczeń jest rozkład całkowitej absorpcji danego pasma w postaci składowych w układzie laboratoryjnym A_x, A_y, A_z , które wyrażone zostają w funkcji orientacji

momentu dipolowego przejścia μ_i względem osi układu odniesienia oraz parametrów uporządkowania (równanie (3)):

$$\begin{aligned} A_x &= A_0 - B \left\{ \frac{1}{3} (S - P) \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} ((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2) \right] + \frac{1}{6} (D - C) ((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_n^2) \right\} \\ A_y &= A_0 - B \left\{ \frac{1}{3} (S + P) \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} ((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2) \right] + \frac{1}{6} (D + C) ((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_n^2) \right\} \quad (3) \\ A_z &= A_0 + B \left\{ \frac{2}{3} S \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} ((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2) \right] + \frac{1}{3} D ((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_n^2) \right\} \end{aligned}$$

gdzie $A_0 = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z)$ oznacza średnią absorbancję (lub wartość absorbancji w fazie izotropowej przy całkowitym braku uporządkowania molekuł), natomiast S, D, P, C to parametry porządku, które określają stopień uporządkowania molekuł ze względu na symetrię fazy i umożliwiają opis anizotropii ciekłych kryształów [56,57].

Właściwości molekularne w skali mikroskopowej, takie jak dipolowe momenty przejścia μ_i , przekładają się – za pośrednictwem parametrów uporządkowania – na makroskopowe cechy fazy, w szczególności na składowe absorbancji A_i . Wyznaczenie pełnego zestawu parametrów uporządkowania wymaga pomiarów próbek o dwóch typach orientacji molekularnej: planarnej (homogenicznym) oraz homeotropowej. Szczegółowe wyprowadzenia i wzory wykorzystane do obliczeń parametrów uporządkowania przedstawiono w pracach [P1, P4, A2].

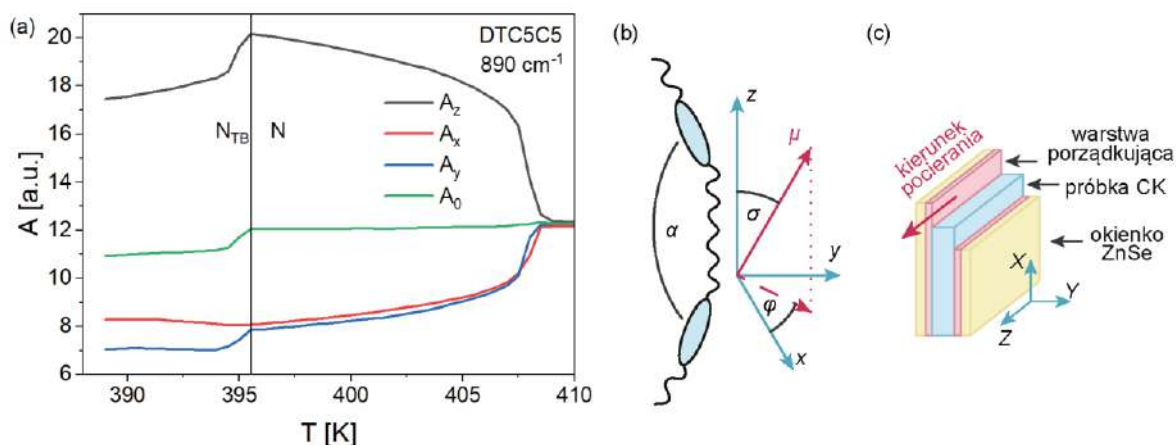
Dla wszystkich analizowanych materiałów podjęto próbę przygotowania próbek w obu wymienionych konfiguracjach. W przypadku materiałów zawierających grupy cyjanowe nie udało się jednak uzyskać satysfakcjonującego homeotropowego uporządkowania przy zastosowaniu różnych surfaktantów. Testowano m.in. chromolan, komercyjny preparat AL60702 firmy Samsung, surfaktanty silanowe (DMOAP) oraz podłoża krzemowe bez warstwy porządkującej. We wszystkich przypadkach uzyskiwano co prawda orientację homeotropową, jednak cząsteczki przyjmowały konformację zwaną „spinkową” (ang. *hairpin*), zamiast oczekiwanej konformacji zgiętej, co skutkowało brakiem obserwacji fazy N_{TB}.

W związku z powyższym, dla materiałów opartych na cyjanobifenylu i naftalenie pomiary prowadzono wyłącznie dla próbek o planarnym uporządkowaniu. Przy założeniu jednoosiowości badanych układów ($A_x = A_y$), średnią absorbancję obliczano zgodnie ze wzorem: $A_0 = (2 A_x + A_z)/3$.

Dla materiałów nieposiadających terminalnych grup cyjanowych podobne trudności nie występowały. Umożliwiło to wykonanie pomiarów w obu konfiguracjach orientacyjnych,

w tym także dla całego szeregu homologicznego DTC5Cn zawierającego mezogeny oparte na terfenylach. W każdej z próbek wyznaczono trzy składowe absorbancji w przestrzeni: jedną wzdłuż oraz dwie prostopadłe do kierunku direktora.

Analiza zależnych od kąta polaryzacji promieniowania widm IR umożliwia wyznaczenie orientacji dipolowych momentów przejścia względem osi molekularnej oraz dalsze określenie parametrów orientacyjnego uporządkowania. W celu poprawnego opisu organizacji cząsteczek konieczne jest uwzględnienie co najmniej trzech pasm: drgania odpowiadającego kierunkowi równoległemu do osi długiej molekuly (z) oraz dwóch pasm poprzecznych: jednego leżącego w płaszczyźnie zgięcia dimeru (y), drugiego – prostopadłego do tej płaszczyzny (x – zob. Rys. 7 (b)). Taki dobór pasm umożliwia wyodrębnienie składowych absorbancji i wyznaczenie zarówno jednoosiowego parametru uporządkowania S , jak parametru dwuosowości D . Przypisania kierunków momentów dipolowych zostały dokonane na podstawie obliczeń DFT i analizy symulowanych widm IR. Pasma wybrane do analizy są wrażliwe na zmiany orientacyjne i stanowią czuły wskaźnik organizacji molekuł co pozwala na ocenę porządku w fazach ciekłokrystalicznych. Przykładową temperaturową zależność składowych absorbancji A_x , A_y , A_z oraz absorbancji średniej A_0 dla wybranego pasma o kierunku dipolowego momentu przejścia równoległym do długiej osi molekuly dla dimeru DTC5C5 przedstawia Rys. 7 (a).



Rys. 7. (a) Absorbancja IR w funkcji temperatury dla dimeru DTC5C5 dla drgania 890 cm^{-1} ($\beta\text{CC} + \nu_{\text{as}}\text{CF}$). Składowe A_z i A_x zmierzono w orientacji planarnej, składową A_y – w homeotropowej. A_0 – absorbancja średnia. (b) Molekularny układ odniesienia: z – oś główna, x – oś prostopadła do płaszczyzny zgięcia, y – oś w płaszczyźnie zgięcia; σ – kąt polarny między dipolowym momentem przejścia μ a osią z , ϕ – kąt azymutalny między μ a płaszczyzną x – z . (c) Laboratoryjny układ odniesienia (X , Y , Z) dla próbki o planarnej. W fazie nematycznej oś Z jest równoległa, a oś Y prostopadła do osi optycznej (kierunku pocierania). W fazie N_{TB} oś Z odpowiada osi helisy.

Pasmo przy 890 cm^{-1} , odpowiada drganiom rozciągającym w płaszczyźnie pierścienia fenyłowego oraz symetrycznemu rozciąganiu wiązań C–F ($\beta\text{CC} + \nu_{\text{as}}\text{CF}$). W fazie

nematycznej, wraz ze spadkiem temperatury, obserwuje się systematyczny wzrost równoległej składowej (A_z), podczas gdy prostopadłe składowe absorbancji (A_x oraz A_y) wykazują trend malejący. Wskazuje to na dominujące uporządkowanie wzdłuż osi direktora w fazie N. Zachowanie to wynika bezpośrednio z orientacji momentu przejścia względem układu odniesienia i trend odwrotny zauważymy dla składowych absorbancji pasm o prostopadłym kierunku μ . Zmiany średniej absorbancji A_0 w tym zakresie fazy N można przypisać zwiększającej się gęstości próbki w wyniku chłodzenia.

Po przejściu do fazy N_{TB} , charakterystyki temperaturowe poszczególnych składowych ulegają istotnym zmianom: następuje obniżenie składowych A_z i A_y , przy jednoczesnym wzroście składowej A_x . Absorbancja średnia A_0 również maleje, co odzwierciedla reorganizację lokalnego uporządkowania molekuł i korelację dipoli równoległych.

3.3.2. Analiza oddziaływań międzymolekularnych

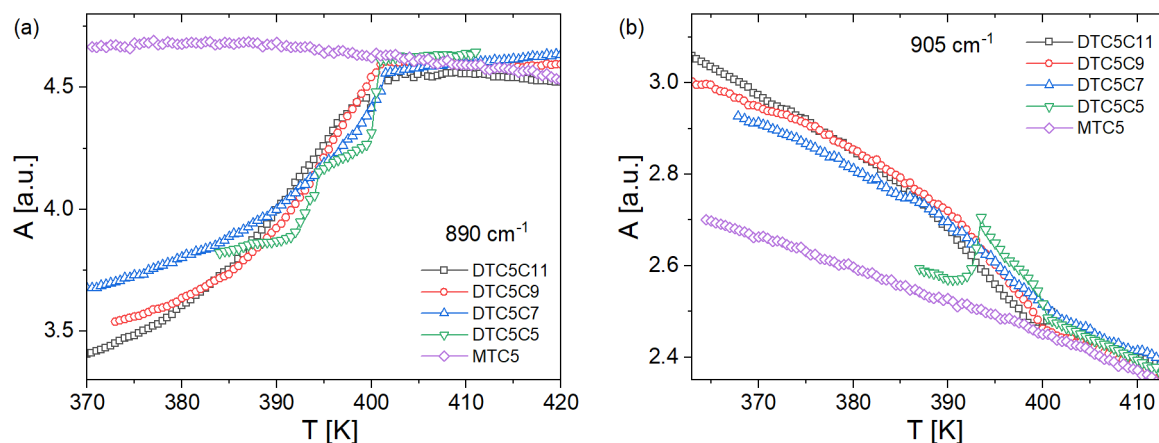
W celu pogłębienia analizy oddziaływań międzymolekularnych w układach typu twist-bend, przeanalizowano zmiany średniej znormalizowanej absorbancji A_0 w funkcji temperatury dla wybranych pasm drgań molekularnych dla wszystkich badanych materiałów. Szczególną uwagę poświęcono pasmom o różnym kierunku momentu dipolowego przejścia: poprzecznym ($\perp$) oraz podłużnym ($\parallel$), które umożliwiają ocenę reorganizacji uporządkowania w przejściu z fazy nematycznej do N_{TB} . We wszystkich przebadanych grupach związków zaobserwowano zbliżony charakter zmian intensywności pasm IR związanych z przejściem N– N_{TB} , co pozwala na sformułowanie ogólnego schematu reorganizacji uporządkowania molekularnego typowego dla tej klasy materiałów [**P1, P2, P3, A1**].

Poniżej przedstawiona została analiza temperaturowych zależności średniej absorbancji na przykładzie dimerów z serii DTC5Cn ($n = 5, 7, 9, 11$) i monomeru MTC5. Przebiegi średniej absorbancji w funkcji temperatury dla pasm 890 cm^{-1} ($\parallel - \beta_{CC} + \nu_{as}CF$) oraz 905 cm^{-1} ($\perp - \nu_{CC} + \nu_{s}CF$) przedstawiają Rys. 8 (a) i (b).

Dla monomeru (MTC5) obserwowane zmiany średniej absorbancji wraz z obniżaniem temperatury mają charakter typowy i wynikają głównie ze zmian gęstości materiału. W przypadku dimerów wyraźnie widoczne są odchylenia od tego trendu, szczególnie w zakresie przejścia N– N_{TB} , gdzie zmiany wartości A_0 nie mogą być wyjaśnione wyłącznie efektami gęstości. Jest to efekt reorganizacji molekularnej towarzyszącej przejściu fazowemu, do fazy N_{TB} .

W szczególności obserwuje się odmienny charakter zmian znormalizowanej absorbancji A_0 dla pasm o różnym kierunku momentu dipolowego przejścia. Dla pasm

o podłużnym kierunku μ , jak 890 cm^{-1} , obserwuje się spadek absorbancji A_0 w fazie N_{TB} , co sugeruje antyrównoległe uporządkowanie dipoli wzdłuż osi molekularnej. Z kolei dla pasm o poprzecznym kierunku μ – takich jak 905 cm^{-1} – występuje wyraźny wzrost intensywności w zakresie fazy N_{TB} , co wskazuje na nasilające się korelacje między dipolami prostopadłymi do głównej osi molekuly. Takie rozdzielenie zachowania pasm świadczy o reorganizacji uporządkowania orientacyjnego cząsteczek i potwierdza powstawanie uporządkowania dwuosiowego w fazie N_{TB} .



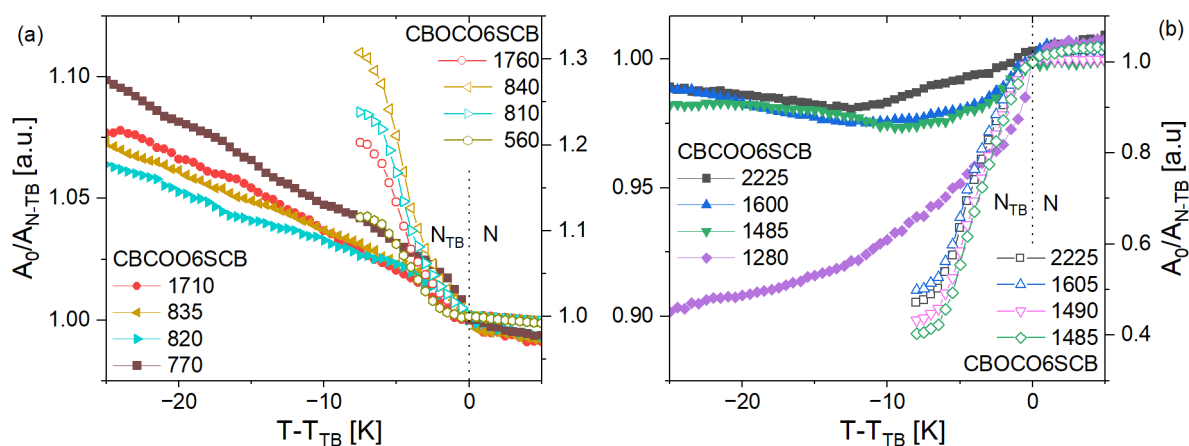
Rys. 8. Temperaturowe zależności średniej absorbancji monomeru MTC5 i dimerów z serii DTC5Cn dla (a) pasma równoległego przy 890 cm^{-1} , (b) pasma prostopadłego przy 905 cm^{-1} .

Analogiczne trendy obserwowane były również w przypadku dimerów cyjanobifenyli z mostkami siarkowymi i siarkowo-tlenowymi (CBSnSCB, CBO_nSCB [**P1**, **P2**]). Zaobserwowano istotny spadek integralnej absorbancji pasm związanych z drganiami ramion bifenyłowych (1600 cm^{-1}) oraz grupą cyjanową (2220 cm^{-1}) bezpośrednio po przejściu do fazy N_{TB} . Zmiany te interpretowane są jako efekt reorganizacji orientacyjnej segmentów mezogenowych, prowadzącej do antyrównoległego ustawienia sąsiadujących grup cyjanobifenyłowych [58,59]. Uporządkowanie to skutkuje spadkiem średniego dipolowego momentu przejścia, co wskazuje na obecność antyrównoległej korelacji dipol–dipol. Co istotne, dla dimeru CB9CB, nieposiadającego mostków siarkowych, skala zmian była istotnie mniejsza. Obserwowany spadek absorbancji dla pasm o równoległym kierunku μ jest również zgodny z przejściem od uporządkowania jednoosiowego do dwuosiowego, w którym lokalnie orientacja segmentów mezogenowych odchyła się od głównej osi molekularnej, tworząc strukturę stożkową typową dla fazy N_{TB} .

Dla pasm odpowiadających drganiom o poprzecznym kierunku momentu dipolowego (m.in. $521, 811, 821$ oraz 1395 cm^{-1}), obserwuje się istotny wzrost średniej integralnej absorbancji w fazie N_{TB} . Szczególnie wyraźne zmiany dotyczyły pasm związanych

bezpośrednio z mostkiem siarkowym (np. 811 cm^{-1}), co wskazuje na zwiększoną korelację poprzecznych momentów dipolowych w tej fazie. W przypadku dimerów asymetrycznych (CBSC7OCB) przebieg tych zmian miał charakter dwustopniowy: w pierwszym etapie, rozciągającym się do około 30 K poniżej temperatury przejścia $N-N_{TB}$, wzrost absorbancji wiązano ze wzrostem gęstości molekularnej; drugi etap obejmował dalszy wzrost intensywności i interpretowany był jako efekt orientacji wiązań, związanej z lokalnym zaburzeniem symetrii jednoosiowej układu (zob. Rys. 6 w [P1]). Warto zaznaczyć, że analogiczne pasmo z udziałem mostka tlenowego ($\sim 820\text{ cm}^{-1}$) nie wykazywało podobnych zmian.

Dla dimerów z mostkami estrowymi również przeanalizowano zmiany znormalizowanej absorbancji (tj. średniej absorbancji podzielonej przez wartość w temperaturze przejścia $N-N_{TB}$) wybranych pasm drgań cząsteczkowych wraz z temperaturą (Rys. 9 (a) i (b)). Panel (a) przedstawia pasma o prostopadłym kierunku dipolowego momentu przejścia, które u obu dimerów – CBCOO6SCB i CBOCO6SCB – wykazują wzrost intensywności w fazie N_{TB} , co świadczy o nasileniu korelacji poprzecznych momentów dipolowych i wskazuje, że cząsteczka zaczyna „doświadczać” otoczenia jako anizotropowego w dwóch osiach, co jest spójne z powstaniem lokalnego uporządkowania dwuosowego w fazie N_{TB} .



Rys. 9. Znormalizowana absorbancja A_0/A_{N-TB} wybranych pasm IR w funkcji temperatury $T - T_{TB}$ dla dimerów CBCOO6SCB i CBOCO6SCB: (a) pasma o poprzecznym ($\perp$) kierunku momentu dipolowego przejścia, (b) pasma o kierunku równoległym ($\parallel$). Przerywana linia oznacza temperaturę przejścia $N-N_{TB}$.

W panelu (b) przedstawiono absorbancję pasm o równoległym kierunku dipolowego momentu przejścia ($\parallel$), które dla obu dimerów wykazują spadek przy schładzaniu, jednak zmiany są wyraźniejsze dla CBOCO6SCB.

W przypadku dimerów zawierających ramiona naftalenowe (PNSnSNP) także zaobserwowano ogólny schemat reorganizacji typowy dla fazy N_{TB} , obejmujący spadek integralnej absorbancji pasm związanych z długą osią molekularną (np. pasma 1463, 1487 i 1586 cm^{-1}) oraz wzrost absorbancji pasm o kierunku prostopadłym **[P3]**. Jednak w porównaniu z wcześniej omawianymi dimerami cyjanobifenyłowymi, zachowanie to było odmienne: dla ramion mezogenowych (1603, 1510 i 2200 cm^{-1}) spadek absorbancji pojawiał się dopiero około 10 K poniżej temperatury przejścia $N-N_{TB}$. Takie zachowanie interpretowane jest jako efekt ograniczonej reorganizacji cząsteczek w wyniku szybkiej witrifikacji próbki, która utrudnia rozwój pełnego uporządkowania w kierunku poprzecznym.

Pomimo tych różnic, analiza temperaturowych zmian średniej absorbancji IR dla pasm o różnej orientacji momentu dipolowego jednoznacznie wskazuje na wspólny schemat reorganizacji uporządkowania molekularnego dla wszystkich badanych dimerów. Niezależnie od rodzaju segmentu mezogenowego czy typu mostka łączącego, obserwowany jest spadek absorbancji pasm o równoległym kierunku μ oraz wzrost integralnej absorbancji dla pasm poprzecznych w zakresie fazy N_{TB} . Wyniki te interpretowane są jako przejaw przejścia od uporządkowania jednoosiowego do lokalnej dwuosowości, towarzyszącej formowaniu się struktury helikalnej charakterystycznej dla fazy twist-bend.

Sąsiadujące grupy cyjanobifenyłowe ustawiają się w sposób antyrównoległy, co pozwala na częściową kompensację silnych momentów dipolowych grup CN oraz minimalizację energii układu. Taka konfiguracja sprzyja wzmocnieniu oddziaływań międzycząsteczkowych – zwłaszcza sił van der Waalsa, z dominującym udziałem oddziaływań dyspersyjnych typu Londona – co przyczynia się do stabilizacji fazy N_{TB} . Dodatkowy efekt stabilizujący mogą odgrywać oddziaływania typu $\pi-\pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Przewiduje się również możliwość występowania nanosegregacji wzdłuż osi Z układu, zgodnie z obserwowanym nakładaniem się końcowych fragmentów molekuł.

3.3.3. Spektroskopia dielektryczna i Ramana w badaniu reorganizacji molekularnej w fazie twist-bend

Zaobserwowane zmiany intensywności znormalizowanej absorbancji A_0 dla pasm o kierunku przejścia równoległym i poprzecznym wskazują na reorganizację orientacyjną momentów dipolowych podczas przejścia z fazy nematycznej do N_{TB} . Wzrost absorbancji dla pasm poprzecznych oraz spadek dla pasm równoległych sugeruje wzrost korelacji dipoli prostopadłych do osi molekularnej oraz antyrównoległe uporządkowanie dipoli wzdłuż tej osi. Interpretacja ta znajduje potwierdzenie w niezależnych pomiarach dielektrycznych

w materiałach z serii DTC5Cn [A1] a także dla badanych dimerów na bazie cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i tlenowo-siarkowymi [60–62].

Rys. 10. Temperaturowa zależność równoległej i prostopadłej składowej przenikalności dielektrycznej dimeru DTC5C7 oraz jego średniej przenikalności dielektrycznej, zmierzona przy 1 kHz.

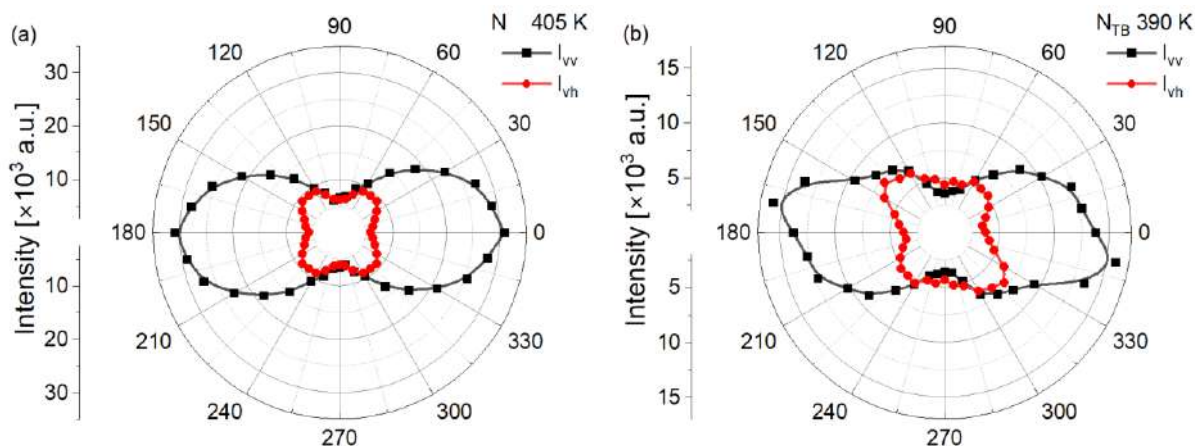
Temperaturową zależność składowych przenikalności dielektrycznej dimeru DTC5C7: równoległej ($\epsilon_{\parallel}$), prostopadłej ($\epsilon_{\perp}$) oraz średniej ϵ_{av} , wyznaczonych metodą interferometryczną przedstawia Rys. 10. Po przekroczeniu granicy przejścia N–N_{TB} obserwuje się wyraźny spadek wartości średniej przenikalności dielektrycznej, co świadczy o zmniejszeniu efektywnego momentu dipolowego układu. Zjawisko to wynika z antyrównoległego uporządkowania dipoli sztywnych ramion mezogenowych, prowadzącego do wzajemnego znoszenia ich składowych wzdłuż osi molekularnej.

Ponieważ ϵ_{av} odzwierciedla kwadrat uśrednionego momentu dipolowego, gwałtowne obniżenie potwierdza istotną reorganizację orientacyjną w fazie N_{TB}. Zgodność obserwacji dielektrycznych i spektroskopowych wspiera interpretację opartą na tworzeniu lokalnych struktur dwuosiowych i stożkowej orientacji dipoli wokół osi helikalnej.

Zjawisko reorganizacji lokalnego uporządkowania i powstawania dwuosowości molekularnej w fazie N_{TB}, zidentyfikowane na podstawie spektroskopii IR i pomiarów dielektrycznych, zostało niezależnie potwierdzone metodą spektroskopii Ramana. Technika ta, dzięki swojej czułości na zmiany w orientacji tensorów polaryzowalności, umożliwia ocenę symetrii orientacyjnej cząsteczek w fazach ciekłokrystalicznych.

Pomiary spektroskopii Ramana prowadzono w geometrii *backscattering* (z detekcją promieniowania rozproszonego od strony padania wiązki laserowej), wykorzystując laser o długości fali 532 nm i mocy 10 mW. Zastosowano dwie konfiguracje polaryzacyjne: I_{vv} , w której wektory polaryzacji promieniowania wzbudzającego i rozproszonego są równoległe, oraz I_{vh} , w której są one wzajemnie prostopadłe. Pomiarów dokonano dla wybranych dimerów cyjanobifenylowych z mostkami siarczkowymi oraz dla związków terfenylowych. Próbkę, umieszczoną na stoliku obrotowym, wyosowano względem osi optycznej układu, a następnie obracano w zakresie 0–180°, w krokach co 10°. Umożliwiło to rejestrację zmian intensywności sygnału w funkcji kąta między osią optyczną próbki a wektorem polaryzacji światła wzbudzającego. Analiza kształtu rozkładów intensywności pozwoliła na jakościową ocenę symetrii orientacyjnej układu w fazach N i N_{TB} oraz wykrycie ewentualnych odchyłeń od symetrii jednoosiowej.

W fazie nematycznej (Rys. 11 (a)) rozkłady intensywności miały postać symetryczną (zwykle dwu- lub czteroramienną), co wskazuje na obecność uporządkowania jednoosiowego. Po przejściu do fazy N_{TB} (Rys. 11 (b)), zaobserwowano wyraźne zniekształcenie tych rozkładów – pojawia się asymetria oraz odchylenie od klasycznych profili jednoosiowych. W niższych temperaturach fazy N_{TB} deformacje te stają się jeszcze bardziej wyraźne, co jednoznacznie wskazuje na zaburzenie symetrii osiowej i wzrost znaczenia dwuosowości fazowej. Takie wnioski pozostają w zgodzie z analizą zmian absorbancji A_0 w funkcji temperatury (Rys. 6 w [P1]), gdzie dla dimerów CBSCnOCB obserwuje się dwustopniową zmianę korelacji dipoli. Spadek absorbancji dla pasm o równoległym kierunku momentu dipolowego następuje zarówno w temperaturze przejścia $N-N_{TB}$, jak i w zakresie około 30 K poniżej tej temperatury, co wskazuje na sekwencyjną reorganizację segmentów molekularnych wzdłuż osi długiej. Natomiast wzrost absorbancji pasm poprzecznych (811 i 820 cm^{-1}) pojawia się dopiero w drugim zakresie temperaturowym, co sugeruje, że rozwój korelacji poprzecznych zachodzi dopiero po ustabilizowaniu się uporządkowania molekuł w kierunku równoległym.



Rys. 11. Mapy biegunowe intensywności Ramana dla dimeru DTC5C7: (a) faza N (405 K); (b) faza N_{TB} (390 K).

Należy jednak zaznaczyć, że interpretacja pomiarów metodą spektroskopii Ramana dla materiałów tworzących fazę N_{TB} napotyka istotne ograniczenia teoretyczne. Dla planarnie uporządkowanej próbki możliwe jest wyznaczenie dwóch składowych intensywności, natomiast trzecia – odpowiadająca kierunkowi prostopadłemu do powierzchni – może być uzyskana jedynie dla orientacji homeotropowej. Nawet przy dostępie do wszystkich trzech składowych, brak jednoznacznego modelu teoretycznego dla układów niejednoosiowych, takich jak faza N_{TB} , sprawia, że pełna rekonstrukcja uporządkowania molekularnego na podstawie danych Ramanowskich pozostaje niejednoznaczna. Ponadto w literaturze nie przedstawiono jednoznacznych wyrażeń teoretycznych łączących funkcję rozkładu orientacji

z parametrami porządku: są one jedynie współczynnikami rozwinięcia funkcji rozkładu orientacji ODF, a nie niezależnymi wielkościami możliwymi do bezpośredniego wyznaczenia z pomiaru.

Uzyskane dane są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami korelacji dipolowych w spektroskopii IR oraz z obniżeniem średniej przenikalności dielektrycznej ϵ_{av} w fazie N_{TB}. W szczególności, analogicznie jak dla pasm o poprzecznym kierunku momentu dipolowego przejścia w IR, deformacje rozkładów intensywności wskazują na rosnące korelacje między poprzecznymi składowymi polaryzowalności i reorganizację układu molekularnego wzdłuż stożka helikalnego.

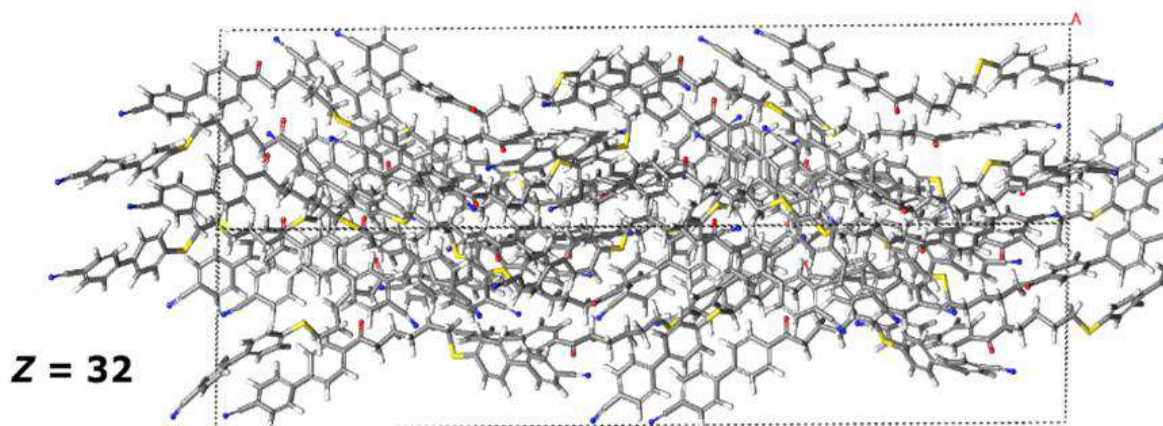
3.3.4. Symulacje układów molekuł i oddziaływań międzymolekularnych

W celu odwzorowania możliwych sposobów organizacji cząsteczek w fazie N_{TB} przeprowadzono symulacje struktury elektronowej układów molekularnych przy użyciu metody DFT. Ze względu na ograniczenia obliczeniowe, modelowano fragmenty cząsteczek dimerów – pojedyncze ramiona mezogenowe. Punktem wyjścia była optymalizacja geometrii pojedynczych cząsteczek w stanie podstawowym, które następnie zestawiano parami, a następnie w większych układach (do 5–6 molekuł), odzwierciedlających lokalną organizację w fazie ciekłokrystalicznej. Geometrie układów przygotowywano na podstawie danych doświadczalnych, m.in. oszacowanej odległości między cząsteczkami w fazie N_{TB}, uzyskanej na podstawie wyników rozpraszania rentgenowskiego z wykorzystaniem techniki TReXS [13,63–66]. Symulacje przeprowadzono dla przedstawicieli różnych klas związków badanych w pracy. Dokładne procedury tworzenia układów molekularnych oraz założenia symulacyjne zostały szczegółowo opisane w odpowiednich publikacjach: dla dimerów terfenylowych [A1], cyjanobifenylowych [P2], naftalenowych [P3] oraz układów mieszanych [P4].

Dla tak przygotowanych układów, obliczenia widm IR na zastosowanym poziomie DFT są praktycznie niewykonalne ze względu na zbyt dużą liczbę atomów w modelu. Możliwe jest jednak obliczenie widma pojedynczej cząsteczki w otoczeniu innych molekuł – tj. z uwzględnieniem ich pola elektrostatycznego oraz możliwych oddziaływań międzycząsteczkowych. W takim podejściu uzyskane widmo molekuly w środowisku odpowiada stanowi uporządkowania zbliżonemu do tego występującego w fazie N_{TB}, w przeciwieństwie do klasycznych obliczeń pojedynczej molekuly w próżni, które lepiej odwzorowują stan fazy nematycznej.

Podjęto także próbę zastosowania obliczeń periodycznych. Ze względu na duży rozmiar układów molekularnych, jakimi są badane dimery ciekłokrystaliczne zdecydowano się na

porównawcze studium obejmujące zarówno fragmenty mezogenowe (ramiona cyjanobifenyli), jak i całe cząsteczki dimerów. Ze względu na znaczny rozmiar układów oraz konieczność uwzględnienia oddziaływań długozasięgowych, obliczenia te są bardzo czasochłonne i obecnie pozostają w toku.



Rys. 12. Model wstępnie zbudowanej superkomórki do obliczeń wstępnych metodą DFT *tight-binding*. Komórka zawiera 32 cząsteczki uporządkowane wzdłuż osi helisy o długości ~6 nm, co odpowiada jednemu okresowi struktury *twist-bend*.

W kolejnym etapie planowana jest symulacja dynamiki molekularnej z użyciem programu CP2K. Wykorzystanie półempirycznej metody *tight-binding* DFT umożliwi modelowanie większych układów – wstępnie zbudowano superkomórkę zawierającą 32 cząsteczki, odpowiadającą okresowej strukturze helikalnej o wymiarze ok. 6 nm (Rys. 12). Dla tak przygotowanego układu przewiduje się przeprowadzenie dalszych symulacji celu uzyskania reprezentatywnej struktury wyjściowej dla dalszych, dokładniejszych obliczeń DFT z korekcją dyspersyjną. Celem badań będzie wyznaczenie widm IR z uwzględnieniem wpływu środowiska molekularnego oraz analiza lokalnej reorganizacji struktury i oddziaływań międzymolekularnych w warunkach zmiennej temperatury.

Porównanie przesunięć i zmian intensywności pasm uzyskanych eksperymentalnie dla faz N i N_{TB} z wynikami obliczeń teoretycznych (molekuła izolowana i molekuła w układzie) ujawnia istotne podobieństwa, co sugeruje, że wzięcie pod uwagę lokalnego środowiska molekularnego, pomimo ograniczeń zastosowanej metody obliczeniowej, pozwala lepiej odwzorować właściwości układów w fazie N_{TB}. W Tab. 3. przedstawiono zmiany wartości momentów dipolowych wybranych fragmentów badanych cząsteczek.

Tab. 3. Porównanie zmian intensywności pasm IR w fazach nematycznej i N_{TB} z symulowaną zmianą momentu dipolowego przejścia $\mu_{IMF}^2/\mu_{no\ IMF}^2$, uwzględniającą lokalny porządek orientacyjny oraz słabe oddziaływania międzymolekularne.

Dimer	Eksperyment	Symulacja DFT	Eksperyment	Symulacja DFT
	μ_{TB}^2/μ_N^2	$\mu_{IMF}^2/\mu_{no\ IMF}^2$	μ_{TB}^2/μ_N^2	$\mu_{IMF}^2/\mu_{no\ IMF}^2$
	pasma $\perp$: 810 cm^{-1} , 905 cm^{-1}		pasma $\parallel$: 1600 cm^{-1} , 1485 cm^{-1}	
CB9CB	1.05	1.27	0.93	0.78
CBS7SCB	1.22	1.64	0.86	0.63
CBS7OCB	1.33	1.41	0.60	0.61
O3O+O7O mix.	1.22	1.45	0.83	0.86
PNS7SNP	1.56	1.60	0.67	0.57
DTC5C5	1.13	1.45	0.88	0.84
DTC5C7	1.20		0.81	
DTC5C9	1.23		0.78	
DTC5C11	1.25		0.77	

W przypadku dimerów terfenylowych oddziaływaniem stabilizującym helikonikalne uporządkowanie fazy N_{TB} będą najpewniej oddziaływania wodorowe typu $\text{CH}\cdots\text{F}$. Dla pozostałych dimerów, opartych o mezogeny na bazie cyjanobifenyli z mostkami siarczkowymi oraz eterowymi, również należy brać pod uwagę możliwość występowania słabych oddziaływań wodorowych. W szczególności, grupy tioeterowe mogą pełnić funkcję akceptorów wiązań wodorowych, wchodząc w interakcje z atomami wodoru sąsiednich mezogenów. Tego typu oddziaływania mogą prowadzić do przesunięć pasm w widmach IR, charakterystycznych dla powstawania wiązań wodorowych. W eksperymentalnych widmach IR dla tych związków zaobserwowano niewielkie przesunięcia pasm ku wyższym częstościom w fazie N_{TB} (rzędu 10–20 cm^{-1}) dla drgań mostków eterowych, zlokalizowanych w obszarze 1245, 1260, 1050 oraz 850 cm^{-1} . Należy jednak podkreślić, że zaobserwowane przesunięcia są wyraźnie mniej znaczące, niż zmiany intensywności integralnej pasm związane z oddziaływaniami dipolowymi.

Niezależnie, w symulacjach układów dimerów na bazie cyjanobifenylu oraz naftalenu zaobserwowano częściowe nakładanie się pierścieni benzenowych sąsiadujących cząsteczek, co może wskazywać na obecność oddziaływań typu π – π pomiędzy fragmentami aromatycznymi. Na obecnym etapie trudno jednoznacznie stwierdzić, które z tych oddziaływań – słabe wiązania wodorowe czy interakcje orbitalne π – π – odgrywają dominującą rolę. Różnice w ich charakterze mogą jednak wpływać na preferowaną geometrię konformacyjną cząsteczek

oraz ich zdolność do spontanicznego wygięcia, co z kolei może mieć istotne znaczenie dla stabilizacji skręconej struktury fazy N_{TB} .

3.3.5. Jednoosiowy parametr porządku S w fazie nematycznej. Eksperymentalny kąt rozwarcia dimeru

W celu ilościowego opisu stopnia uporządkowania orientacyjnego cząsteczek w fazach ciekłokrystalicznych, wyznaczono wartości orientacyjnych parametrów uporządkowania. Szczególną uwagę poświęcono głównemu parametrowi uporządkowania S oraz parametrowi dwuosiowości molekularnej D , które opisują stopień uporządkowania orientacyjnego względem osi direktora oraz pozwalają wykryć obecność lokalnej dwuosiowości.

Parametr uporządkowania S , jako miara średniego ułożenia molekuł względem direktora, przyjmuje wartość 0 w fazie izotropowej, a dla idealnie uporządkowanego układu jednoosiowego osiąga wartość 1. W praktyce, dla fazy nematycznej, wartości S zawierają się typowo w zakresie 0.3–0.7, w zależności od temperatury, struktury cząsteczki oraz warunków orientacji próbki. Obniżenie wartości S lub pojawienie się niezerowej wartości D może wskazywać na obecność uporządkowania dwuosiowego, szczególnie istotnego w kontekście fazy N_{TB} . Parametry te mogą być wyznaczane osobno dla poszczególnych pasm IR, co umożliwia analizę orientacji konkretnych fragmentów cząsteczki, takich jak grupy cyjanowe, pierścienie aromatyczne czy mostki łączące ramiona. Jest to szczególnie przydatne w analizie fazy N_{TB} , w której lokalne uporządkowanie różni się znacząco od klasycznego porządku jednoosiowego typowego dla fazy nematycznej.

Aby uzyskać pełny opis orientacji i wyznaczyć parametry molekularne, należy wybrać trzy pasma IR, których momenty dipolowe przejścia są zorientowane wzdłuż różnych osi molekularnych: jedno wzdłuż osi długiej, jedno w płaszczyźnie zgięcia dimeru (prostopadłe do osi długiej), oraz jedno prostopadłe do tej płaszczyzny. Pozwala to powiązać zarejestrowane składowe absorbancje (A_x, A_y, A_z) z parametrami porządku oraz parametrami molekularnymi, takimi jak kąt rozwarcia molekuly α i kąt stożka θ . Analiza orientacyjna wybranych fragmentów molekularnych dostarcza cennych informacji o lokalnej geometrii i reorganizacji układu w fazie N_{TB} .

W prowadzonych badaniach spektroskopowych IR zastosowano geometrię pomiarową z prostopadłym ustawieniem wiązki względem powierzchni próbki oraz przybliżenie grubej próbki [67]. Dla takich warunków absorpcja promieniowania w wybranych pasmach drgań powiązana jest z parametrami porządku równaniami (4):

$$\begin{aligned}\frac{A_{X,Y}}{A_0} &= 1 + S \left(\frac{3}{2} \sin^2 \sigma - 1 \right) + \frac{1}{2} D \sin^2 \sigma \cos 2 \varphi \\ \frac{A_Z}{A_0} &= 1 + S(2 - 3 \sin^2 \sigma) - D \sin^2 \sigma \cos 2 \varphi\end{aligned}\quad (4)$$

gdzie: A_0 oznacza absorbcję średnią, σ jest kątem polarnym między momentem przejścia a osią z układu molekularnego, a φ oznacza kąt azymutalny względem płaszczyzny x - z .

Wraz z ochładzaniem układu od fazy Iso do N, dla wszystkich badanych materiałów obserwuje się wzrost parametru uporządkowania S , co odpowiada rosnącemu uporządkowaniu względem direktora i zmniejszeniu średniego kąta odchylenia od osi z . Zależność temperaturową parametru S w fazie nematycznej można opisać funkcją wykładniczą według zależności:

$$S = S_0 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^\gamma \quad (5)$$

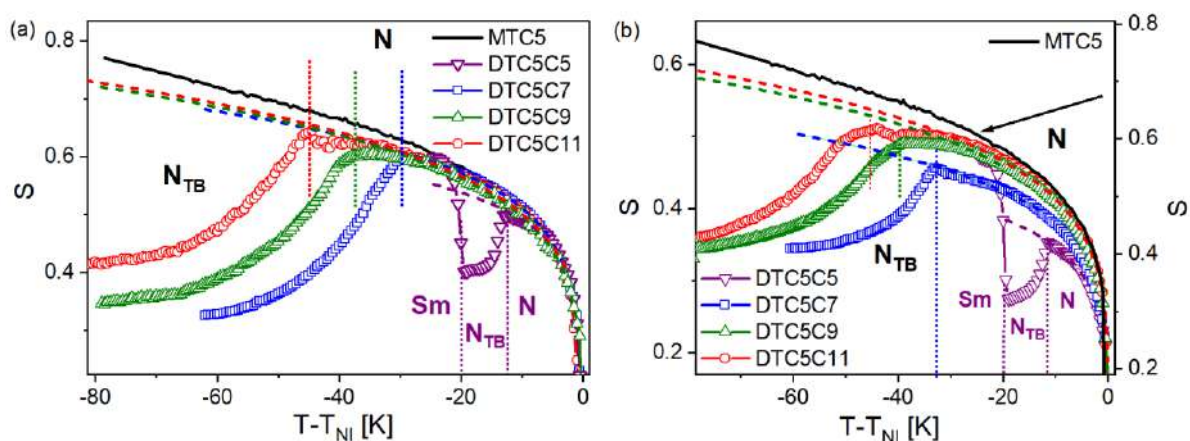
gdzie S_0 opisuje porządek w granicy niskich temperatur, γ – wykładnik krytyczny. W temperaturze przejścia N–N_{TB} obserwuje się odwrócenie tego trendu – parametr S zaczyna maleć, co wiąże się z powstawaniem struktury helikalnej i lokalnym nachyleniem cząsteczek względem direktora.

Na podstawie pomiarów absorbcji oraz wyników symulacji DFT możliwe jest określenie charakteru drgań poszczególnych fragmentów molekularnych. Jeżeli moment przejścia dla danego pasma jest zorientowany wzdłuż głównej osi cząsteczki, uzyskany parametr uporządkowania odnosi się do całej długości molekuly. Natomiast w przypadku pasm, w których uczestniczą ramiona mezogenowe – terfenyl, cyjanobifenyl, naftalen – parametr uporządkowania dotyczy lokalnej orientacji tych fragmentów.

W celu zobrazowania różnic w temperaturowych przebiegach parametru uporządkowania S , wynikających z kierunku momentu dipolowego wybranego pasma, na Rys. 13 przedstawiono zależności dla (a) długiej osi molekuly ($\gamma_{as}CH_2 + \beta CH$ przy 1320 cm⁻¹) oraz (b) osi ramienia terfenyloвого (νCC przy 1485 cm⁻¹) dla serii dimerów DTC5C n .

Wyznaczony parametr porządku S dla pasma przy 1320 cm⁻¹ odpowiadającego długiej osi, wartości S sięgały ponad 0.6, co jest zbliżone do wartości uzyskiwanych dla monomeru MTC5, który stanowi reprezentatywny model dla orientacji całej osi molekularnej. W przypadku pasm odpowiadających drganiom ramion mezogenowych (1485 cm⁻¹) zarówno przebieg temperaturowy, jak i wartości parametru uporządkowania wyznaczone dla dimerów istotnie odbiegają od wyników uzyskanych dla monomeru (przedstawionego na Rys. 13 (b) względem prawej osi). Zaobserwowane zostało, również wypłaszczenie przebiegów parametru

S dla pasma odpowiadającego ramionom mezogenowym, w szczególności dla dimerów na bazie cyjanobifenyli (CBSnSCB, CBSnOCB – [P1]). Takie zachowanie można interpretować jako przejaw częściowej niezależności orientacyjnej obu ramion dimeru oraz braku silnego sprzężenia pomiędzy nimi. Taki efekt jest zgodny z obserwacją temperaturowego zachowania średniej absorbancji dla dipoli równoległych i poprzecznych, które jednoznacznie wskazuje na korelacje pomiędzy mezogenami sąsiadujących ze sobą molekuł.



Rys. 13. Temperaturowa zależność parametru uporządkowania S dla (a) długiej osi molekuly oraz (b) osi ramienia terfenylowego dla serii dimerów DTC5Cn, wyznaczona na podstawie absorbancji pasm 1320 cm^{-1} i 1485 cm^{-1} . Czarna linia – parametr S monomeru MTC5. Linie przerywane przedstawiają dopasowanie danych do funkcji potęgowej (równanie 5).

Ilustracją tej różnicy może być dopasowanie równania (5), na podstawie którego wyznaczono wykładnik krytyczny γ , charakteryzujący tempo wzrostu uporządkowania w pobliżu przejścia fazowego. Dla dimerów terfenylowych otrzymano wyraźnie niższe wartości γ w porównaniu z monomerem MTC5, co można tłumaczyć większym udziałem zgiętych konformerów oraz ich ograniczoną kompatybilnością z jednoosiowym polem direktora. Przykładowo, dla dimeru DTC5C9 uzyskano wartość $\gamma = 0.18$, podczas gdy dla monomeru MTC5 wynosiła ona 0.24 [A2].

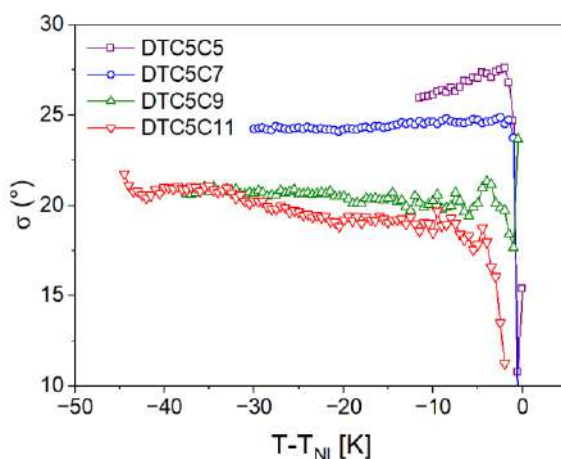
Takie obserwacje pozwoliły na dalsze porównanie przebiegu parametrów uporządkowania wyznaczonych dla pasm odpowiadających długiej osi dimeru oraz pasm charakterystycznych dla jego ramion. Analiza ta umożliwiła ilościowe wyznaczenie kąta odchylenia ramion względem osi molekularnej. W celu oszacowania kąta rozwarcia dimeru α należy wyznaczyć kąt σ będący kątem odchylenia ramienia mezogenowego od długiej osi molekuly (zob. σ_{CB} na Rys. 1 w [P1]).

W przypadku szeregu homologicznego DTC5Cn na bazie terfenyli, dysponowano danymi dla monomeru (MTC5). Wartości parametru porządku dla dimeru (S_{DIM}) oraz odpowiadającego mu monomeru (S_{MON}) wyznaczono na podstawie tego samego

charakterystycznego drgania ramienia mezogenowego, jakim jest pasmo deformacyjne pierścienia terfenylowego, obserwowane przy liczbie falowej 1485 cm^{-1} . Zakładając znany kąt σ pomiędzy osią ramienia a długą osią cząsteczki, parametry te powiązane są zależnością opartą na drugim wielomianie Legendre’a:

$$S_{DIM} = S_{MON} \cdot P_2(\cos \sigma) \quad (6)$$

Na podstawie równania (6) wyznaczono kąt, o jaki oś mezogenu odchyła się od średniego kierunku direktora dla wszystkich materiałów na bazie terfenyli [A2]. Temperaturowe zależności nachylenia ramienia σ dla dimerów z serii DTC5Cn przedstawia Rys. 14.



Rys. 14. Kąt nachylenia ramienia σ dla dimerów z serii DTC5Cn w funkcji $T - T_{NI}$.

Dla krótszych dimerów ($n = 5$ i 7) wartości kąta σ są wyższe, co odpowiada bardziej zakrzywionej geometrii cząsteczki. Z kolei dla dimerów z dłuższym łącznikiem ($n = 9$ i 11) kąty σ są niższe, sugerując większy udział konformacji bardziej wyprostowanych, co jest zgodne z większą elastycznością centralnego łańcucha. Taka zależność potwierdza obserwacje, zgodnie z którymi długość łącznika istotnie wpływa na średni kąt rozwarcia i tym samym na zdolność do formowania fazy N_{TB} . W wyższych temperaturach, w pobliżu temperatury przejścia Iso–N, obserwuje się tendencję do przyjmowania przez cząsteczki bardziej wyprostowanej geometrii, co skutkuje mniejszą wartością σ i większym kątem rozwarcia. Wraz z obniżaniem temperatury, do fazy N_{TB} , wartość kąta σ stopniowo rośnie, co wskazuje na wzrost udziału konformerów zgiętych.

Wartości kąta rozwarcia dla badanych materiałów mieściły się w zakresie od 122° do 154° . Najniższe wartości uzyskano dla dimerów z serii DTC5Cn, natomiast najwyższe – dla związków zawierających mostki tlenowe. Eksperymentalnie wyznaczone kąty rozwarcia były wyższe niż wartości obliczone metodami DFT dla tych samych cząsteczek. Różnice te można przypisać uśrednianiu wyników w pomiarach spektroskopowych, wpływowi warunków

orientacji próbki oraz ograniczeniom dokładności i zakresu zastosowanych metod obliczeniowych.

Należy zauważyć, że w okolicy temperatury przejścia fazowego wartości σ dla wszystkich homologów DTC5Cn wykazują silniejsze fluktuacje, co może być związane z obniżoną jakością dopasowania parametrów uporządkowania w warunkach bliskich T_{N-Is0} – gdzie wartości S są bliskie zero, a stosunek S_{DIM}/S_{MON} staje się szczególnie wrażliwy na zmiany intensywności absorpcji. Dla dimerów DTC5C9 i DTC5C11, w niższych temperaturach zaobserwowano również odchylenie trendu σ , co może być związane z obecnością krótkotrwałych fluktuacji strukturalnych poprzedzających formowanie fazy N_{TB}. Obserwowane różnice między homologami oraz charakterystyczne zmiany σ w funkcji temperatury dostarczają dowodów na istotny udział konformacyjnej elastyczności w kształtowaniu właściwości mezofazy typu twist-bend.

Podobną analizę przeprowadzono dla pozostałych materiałów, na bazie cyjanobifenylu oraz naftalenów [P1, P3, P4]. W przypadku tych materiałów nie dysponowano danymi referencyjnymi dla monomerów, ponieważ nie tworzyły one faz ciekłokrystalicznych.

W takich przypadkach oszacowanie kąta σ może zostać przeprowadzone bezpośrednio na podstawie pomiarów absorpcji różnych pasm w widmie IR opisujących ułożenie długiej osi dimeru i ramienia. Przykładowo, w analizie dimerów na bazie cyjanobifenylu [P3] wykorzystano parę pasm reprezentujących drgania wzdłuż długiej osi cząsteczki przypisane do drgania CH w płaszczyźnie pierścienia benzenowego z udziałem mostka tioeterowego (βCH i $\text{pCB} + \nu_{\text{as}}\text{CArS}$) położone przy liczbie falowej 1098 cm^{-1} dla dimerów symetrycznych (CBSnSCB) przy 1000 cm^{-1} dla dimerów asymetrycznych (CBSnOCB). Drugie pasmo odpowiadające drganiom wzdłuż osi mezogenu związane było z deformacyjnym drganiem grup fenylowych w cyjanobifenylu położone przy liczbie falowej 1600 cm^{-1} (ν_{CC} tzw. *benzene ring*). Wówczas, przy założeniu, że analizowane drgania reprezentują dwa niezależne kierunki układu molekularnego, można wykorzystać analogiczne wyrażenie:

$$S_R = S_L \cdot P_2(\cos \sigma) \quad (7)$$

gdzie S_R i S_L to odpowiednio parametry porządku obliczone dla pasm odpowiadających ramię i długiej osi dimeru.

Z przekształcenia równania (7) można wyznaczyć wartość kąta σ , a stąd kąt rozwarcia pomiędzy ramionami mezogenowymi (przy założeniu symetrii cząsteczki) w funkcji temperatury. Pozwala to na eksperymentalne określenie zmian geometrii molekuł w fazie nematycznej. Wartość kąta może zostać również podstawiona do wzoru (4), celem korekcji

przebiegu temperaturowego parametru S dla danego pasma. Skorygowany w ten sposób przebieg okazuje się zgodny z wartościami uzyskanymi dla pasma odpowiadającego długiej osi molekuly, co potwierdza poprawność przyjętego podejścia. Metodologię tę zastosowano i przedstawiono w pracy [A1].

3.3.6. Jednoosiowy parametr porządku S i kąt stożka θ w fazie twist-bend

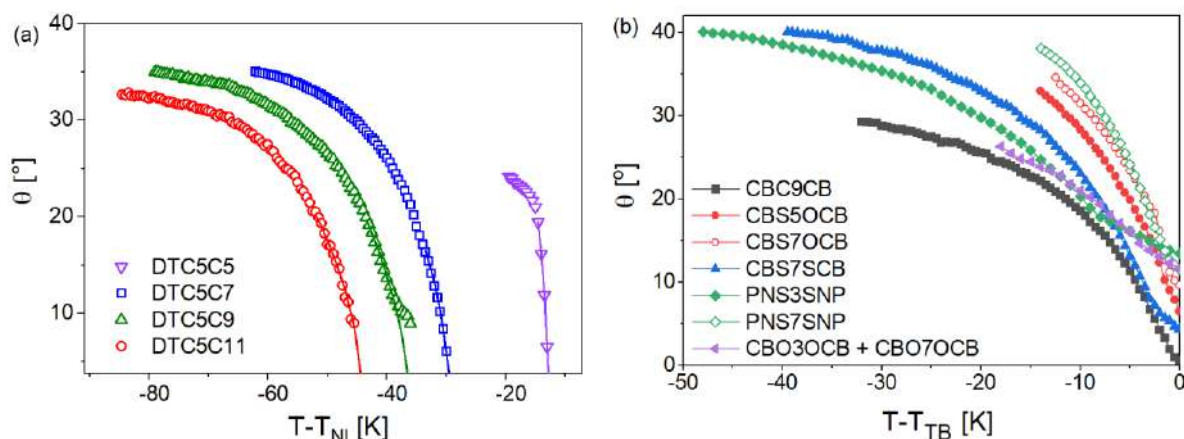
Przy przejściu z fazy nematycznej do fazy N_{TB} obserwuje się wyraźną zmianę trendu temperaturowego parametru uporządkowania – z monotonicznego wzrostu w kierunku niższych temperatur do jego spadku. Zjawisko to wynika z rosnącego udziału konformerów zgiętych, które są mniej kompatybilne z jednoosiowym директором. Skutkiem tego jest lokalne odchylenie kierunku direktora od osi helisy wynikające z pochylania się mezogenów, a w konsekwencji spada wartość parametru S .

Dopasowanie funkcji potęgowej (równanie (5)) można wykorzystać do wyznaczenia kąta nachylenia dimeru w fazie N_{TB} . Wartość parametru uporządkowania w fazie N_{TB} , oznaczana jako $S_{N_{TB}}$, można odnieść do wartości w fazie N (S_N), korzystając z zależności:

$$S_{N_{TB}} = S_N \cdot P_2(\cos \theta) \quad (8)$$

gdzie: θ oznacza kąt stożka helisy, tożsamy z lokalną deformacją direktora w fazie twist-bend i odchyleniem molekuł względem osi optycznej.

W celu zobrazowania wpływu długości łącznika w homologicznej serii dimerów, na Rys. 15 (a) przedstawiono temperaturową zależność kąta stożka θ , w fazie N_{TB} dla związków z serii DTC5Cn [A2]. Z kolei różnice wynikające ze struktury mezogenów i typu mostka ukazano na Rys. 15 (b) [P1, P3, P4]. Wartości obliczono zgodnie z równaniem (8), przyjmując wartości parametru uporządkowania w fazie N (wyznaczone z dopasowania funkcji potęgowej) jako odniesienie.



Rys. 15. Temperaturowe zależności kąta stożka helisy θ w fazie N_{TB} dla dimerów (a) DTC5Cn ($n = 5, 7, 9, 11$) i (b) wybranych dimerów na bazie cyjanobifenyli i naftalenu, obliczona na podstawie

równania (8). Krzywe uzyskano na podstawie danych IR przy założeniu jednoosiowego uporządkowania w fazie N oraz jego zmian w N_{TB} .

Dla wszystkich badanych związków kąt θ rośnie monotonicznie wraz z obniżaniem temperatury w fazie N_{TB} , co jest zgodne z oczekiwanym wzrostem nachylenia molekuł względem osi helisy. Dla krótszych dimerów ($n = 5, 7$) kąt stożka w pobliżu temperatury przejścia fazowego $N-N_{TB}$ jest bliski zeru, natomiast dla dimerów dłuższych ($n = 9, 11$) wyraźnie zaznacza się zakres przejściowy (ok. 2-5 K), w którym nachylenie pojawia się jeszcze przed osiągnięciem granicy fazy N_{TB} . Obserwacja ta koreluje z bardzo niską entalpią przejścia N_{TB} dla tych materiałów [68] i może wskazywać na wcześniejsze pojawianie się odchylenia długich osi molekuł od osi optycznej już w wyższej temperaturze. Podobne zależności temperaturowe kąta stożka obserwuje się również dla pozostałych badanych dimerów przedstawionych na Rys. 15 (b). Związki z mostkami siarkowymi lub siarkowo-tlenowymi charakteryzują się wyraźnie wyższymi wartościami kąta θ , sięgającymi nawet 40° , co wskazuje na silne lokalne nachylenie cząsteczek względem osi helisy. Najniższe wartości kąta θ zaobserwowano dla mieszaniny dwóch związków zawierających mostki tlenowe (CBO3OCB + CBO7OCB) oraz dla dimeru referencyjnego pozbawionego dodatkowych mostków (CBC9CB). W przypadku dimerów eterowych na bazie cyjanobifenyli, wysoka bariera rotacyjna wokół wiązania $-C-O-C-$ [A4] sprzyja przyjęciu konformacji płaskiej (o kącie bliskim 180°), co prowadzi do nadmiernego otwarcia struktury molekularnej. Zróżnicowanie to podkreśla istotną rolę struktury chemicznej – w szczególności elastyczności mostka i asymetrii mezogenu – w modulowaniu lokalnego kąta stożka w fazie N_{TB} . Obecność dobrze zdefiniowanych krzywych $\theta(T)$ potwierdza skuteczność zastosowanej metody obliczeniowej oraz jej przydatność do ilościowego opisu fazy N_{TB} . Kąt nachylenia cząsteczek w fazie N_{TB} można również zweryfikować metodami optycznymi w skali makroskopowej, co omówiono w rozdziale 3.4.

3.3.7. Dwuosiowy parametr porządku i lokalna krzywizna direktora w fazie twist-bend

Parametry porządku wyższego rzędu odgrywają istotną rolę w opisie złożonych faz ciekłokrystalicznych. O ile klasyczny jednoosiowy parametr porządku S opisuje stopień uporządkowania głównej osi cząsteczki z względem osi Z układu laboratoryjnego, to parametry wyższych rzędów pozwalają uchwycić bardziej subtelne aspekty lokalnej organizacji, wynikające m.in. z geometrycznych deformacji lub obecności struktur samoorganizujących się. Szczególnie istotny w kontekście fazy N_{TB} jest parametr porządku D , który stanowi ilościową miarę nierównomierności uporządkowania poprzecznych osi cząsteczek. Występowanie

dwuosowości w fazie N_{TB} jest bezpośrednio powiązane z helikalnym zniekształceniem direktora, prowadzącym do powstania lokalnej krzywizny osi uporządkowania. Analiza parametrów S i D umożliwia zatem nie tylko opis stanu orientacyjnego cząsteczek, ale także rekonstrukcję geometrycznych cech struktury N_{TB} , takich jak kąt stożka θ czy skok helisy p .

Najbardziej charakterystyczną właściwością faz ciekłokrystalicznych jest orientacyjne uporządkowanie molekuł, opisywane za pomocą parametrów uporządkowania drugiego rzędu $S_{\alpha\beta}^l$. Wielkości te, wprowadzone pierwotnie przez Saupe'a na potrzeby opisu faz jednoosiowych, pozwalają na ilościową charakterystykę stopnia uporządkowania molekuł względem wybranego układu odniesienia [57,69] i wyrażają się wzorem (9):

$$S_{\alpha\beta}^l = \left\langle \frac{1}{2} (3 l_{i,\alpha} l_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \right\rangle \quad (9)$$

gdzie $\langle \cdot \rangle$ oznacza wartość średnią, $l_{i,\alpha}, l_{i,\beta}$ to cosinusy kątów między osiami molekularnymi α, β a osiami laboratoryjnymi $i = X, Y, Z$.

Omawiany we wcześniejszych podrozdziałach jednoosiowy parametr porządku S w formalizmie Saupe'a przybiera postać S_{zz}^Z . Dla dwuosowego porządku szczególnie interesujące są składowe S_{xx}^Z i S_{yy}^Z , które określają stopień uporządkowania krótkich osi cząsteczki względem osi Z układu laboratoryjnego. Różnica między nimi definiuje dwuosowy parametr porządku:

$$D = S_{xx}^Z - S_{yy}^Z \quad (10)$$

Parametr D opisuje zatem odchylenie rotacyjne krótkich osi molekularnych względem osi helisy. Dla jednoosiowego porządku – w fazie nematycznej – molekuły wykazują swobodną rotację wokół długiej osi, co skutkuje efektywnym uporządkowaniem jednoosiowym (dla którego $D \cong 0$). W tej sytuacji krótkie osie molekuły (x, y) są równoważne statystycznie względem osi laboratoryjnej Z , a wartości składowych macierzy uporządkowania Saupe'a S_{xx}^Z i S_{yy}^Z są zbliżone. Taki stan obserwuje się również dla monomeru MTC5 [A2] oraz symetrycznego dimeru z mostkami tlenowymi na bazie cyjanobifenylu [P1]. Zależności parametru D od temperatury dla serii dimerów DTC5Cn zilustrowano na Rys. 16.

Dla dimerów DTC5Cn parametr dwuosowości molekularnej D wyznaczono na podstawie analizy temperaturowej absorbancji dwóch pasm IR odpowiadających przejściom dipolowym prostopadłym do głównej osi cząsteczki: 1512 cm^{-1} (dipol wzdłuż osi y) oraz 1320 cm^{-1} (dipol w kierunku pośrednim b , $\varphi = 45^\circ$, por. Rys. 7). Na tej podstawie, przy założeniu braku składowych mieszanych, obliczono elementy macierzy Saupe'a S_{yy}^Z, S_{bb}^Z i pośrednio S_{xx}^Z , a następnie wartość D według równania (10) [A2].

W przypadku dimerów opartych na cyjanobifenylach, parametr dwuosowości wyznaczono w sposób alternatywny, jako różnicę między parametrem S_{ap} uzyskanego dla pasma o prostopadłym kierunku momentem μ (np. 811 lub 1395 cm^{-1}), a uporządkowaniem S określonym dla pasma z dipolem wzdłużnym (np. 1098 cm^{-1}). Wielkość $S_{ap} = 2A_x/A_0 - 2$ stanowi przybliżoną postać parametru uporządkowania dla drgań o momencie dipolowym prostopadłym do osi głównej cząsteczki, przy założeniu jednoosiowego uporządkowania (tj. $D \approx 0$). W fazie N_{TB} , pojawienie się dwuosowości powoduje rozbieżność pomiędzy S_{ap} a S , co umożliwia oszacowanie wartości parametru D według zależności $D = S_{ap} - S$. Metoda ta została opisana szczegółowo w pracy [P1].

Na podstawie wyników spektroskopii IR – w szczególności wyznaczonych wartości parametru dwuosowości molekularnej D oraz kąta stożka θ i efektywnego rozwarcia cząsteczki α – można przedstawić model helikonikalnej struktury fazy twist-bend.

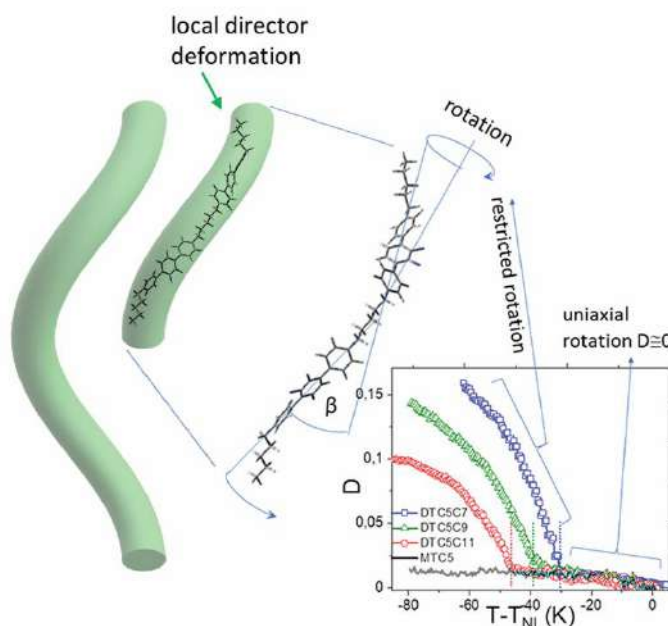
Wraz z przejściem do fazy N_{TB} , zachodzi spontaniczne zagięcie lokalnego direktora oraz pochylenie osi molekularnej względem osi helisy, co opisuje kąt β (zob. rozdział 3.2.2). Ta deformacja pola orientacji skutkuje uprzywilejowaniem jednej z krótkich osi molekularnych względem osi laboratoryjnej – w rezultacie rotacja przestaje być izotropowa w płaszczyźnie krótkich osi molekuli, a wartość parametru dwuosowości wzrasta.

Geometria helisy N_{TB} pozwala powiązać molekularną dwuosowość z krzywizną lokalnego direktora. Dla idealnej helisy o skoku p i kącie stożka θ moduł wektora falowego wynosi $q = 2\pi/p$, a lokalna krzywizna direktora przyjmuje postać $q \cdot \sin \theta$. Z drugiej strony, przyjmując, że orientacja krótkich osi jest statystycznie opisywana przez $\langle \sin^2 \beta \rangle$, można pokazać, że średnia wartość D – a zatem i – skaluje się liniowo:

$$D \propto \langle \sin^2 \beta \rangle \propto \sin^2 \theta \quad (11)$$

Dokładną analizę tej zależności przeprowadzono w pracy [A2], na przykładzie homologicznego szeregu dimerów terfenylowych DTC5Cn.

Eksperymentalnie uzyskane zależności temperaturowe parametru dwuosowości molekularnej wykazują zgodność z przewidywaniami teoretycznymi i pozwalają na ilościowy opis geometrii lokalnych zniekształceń w strukturze N_{TB} . Analiza tych zależności może być wykorzystana do oszacowania cech helikalnej organizacji, takich jak stopień nachylenia direktora czy charakter modulacji osi uporządkowania, bez potrzeby stosowania zaawansowanych technik dyfrakcyjnych rentgenowskiego (SAXS, RSoXS).



Rys. 16. Zależność parametru dwuosowości D od temperatury dla serii dimerów DTC5C n ($n = 7, 9, 11$), wyznaczona na podstawie analizy składowych absorpcji. Proponowany hipotetyczny układ dimerów ciekłokrystalicznych w fazie nematyczne twist-bend.

W kontekście struktury fazy N_{TB} , zależności te można interpretować w następujący sposób:

- Kąt stożka θ odzwierciedla odchylenie lokalnego direktora od osi helisy i zwiększa się z obniżaniem temperatury;
- Molekularna dwuosowość D określa różnicę w stopniu uporządkowania krótkich osi molekularnych (S_{xx}, S_{yy}), wskazując na preferencyjną orientację jednej z nich względem osi Z laboratoryjnej (osi helisy);
- Lokalna krzywizna direktora $q \sin \theta$, kluczowa dla rozwoju helikalnej modulacji, może być określona na podstawie wyznaczonych wartości D oraz θ ;
- Skok helisy p , będący bezpośrednią miarą periodyczności struktury, wynika z geometrycznej relacji $q = 2\pi/p$.

Jednym z kluczowych czynników sprzyjających stabilizacji fazy N_{TB} jest specyficzne częściowe nakładanie się grup mezogenicznych w sąsiednich cząsteczkach, co umożliwia powstanie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ich poprzecznymi momentami dipolowymi. Taka konfiguracja sprzyja częściowej kompensacji momentów dipolowych, co może ułatwiać zginanie direktora i rozwój struktury helikalnej. Dodatkowo, obecność grup aromatycznych sprzyja występowaniu oddziaływań typu $\pi-\pi$ między które również mogą mieć wkład w powstawanie uporządkowania helikalnego.

Dodatkowym czynnikiem stabilizującym uporządkowanie są kierunkowe oddziaływania pomiędzy grupami cyjanowymi, ujawniane w widmach FTIR jako zmiany intensywności i kształtu pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania $C\equiv N$ w temperaturach zbliżonych do przejścia fazowego $N-N_{TB}$. Obserwowane przesunięcia i zmiany kształtu pasm sugerują obecność antyrównoległego ustawienia podłużnych momentów dipolowych lub udział słabych wiązań wodorowych.

Obserwowane zmiany w intensywności pasm dla drgań równoległych i prostopadłych względem osi molekuly umożliwiają weryfikację tych efektów eksperymentalnie. Ich analiza ilościowa, prowadzona na podstawie zależności absorbancji spolaryzowanej, stanowi ważne uzupełnienie modelowania geometrycznego struktury N_{TB} i pozwala uchwycić molekularne źródła deformacji helikalnej.

W celu pogłębienia interpretacji danych eksperymentalnych, zestawiono wybrane parametry molekularne dla trzech reprezentatywnych dimerów z grupy cyjanobifenyli (Tab. 4). Wyznaczone wartości wskazują, że skok helisy mieści około trzech cząsteczek CBC9CB, natomiast w przypadku bardziej elastycznych, asymetrycznych dimerów z siarką i tlenem – liczba ta wzrasta do ok. czterech. Na podstawie wcześniejszych obserwacji oddziaływań $\pi-\pi$ między sztywnymi segmentami cyjanobifenyli oraz korelacji kierunkowe dipoli, można przyjąć, że cząsteczki częściowo nachodzą na siebie wzdłuż helisy. Prowadzi to do skrócenia efektywnej długości oddziałujących fragmentów molekuł – nawet o jedną trzecią – co oznacza, że w rzeczywistej strukturze przestrzennej może znajdować się więcej cząsteczek niż wynikałoby to z prostego stosunku p/d .

Tab. 4. Zestawienie wyznaczonych parametrów molekularnych: długość molekuly l , kąt stożka θ , skok helisy p [13,64,65], efektywna długość molekuly d , liczba cząsteczek przypadająca na skok helisy p/d .

dimer	θ [°]	p [nm]	l [nm]*	$d = l \cos \theta$ [nm]	p/d
CB9CB	25.6	8.15	2.88	2.6	3.1
CBS7SCB	33	9.1	2.90	2.43	3.7
CBS7OCB	15.6	11.5	2.90	2.79	4.1

* Długości molekuł wyznaczone dla geometrii zoptymalizowanych metodą B3LYP/6-311G(d,p); CBC9CB – konformacja AA; pozostałe – BB.

Zjawisko to nabiera szczególnego znaczenia w kontekście mieszanin dimerów, które zawierają dwa mostki eterowe [P4]. Pomimo że pojedyncze składniki mogą nie wykazywać fazy N_{TB} ze względu na wysoki kąt rozwarcia, ich mieszaniny mogą stabilizować tę fazę dzięki

lepszemu dopasowaniu geometrycznemu – np. poprzez korzystne ułożenie różnej długości fragmentów wzdłuż helikalnej osi. Mechanizm ten wskazuje, że możliwość zachodzenia na siebie cząsteczek o różnych rozmiarach może kompensować niedoskonałości poszczególnych komponentów i prowadzić do samoorganizacji N_{TB} w układach, które w próbkach objętościowych fazy nie wykazują.

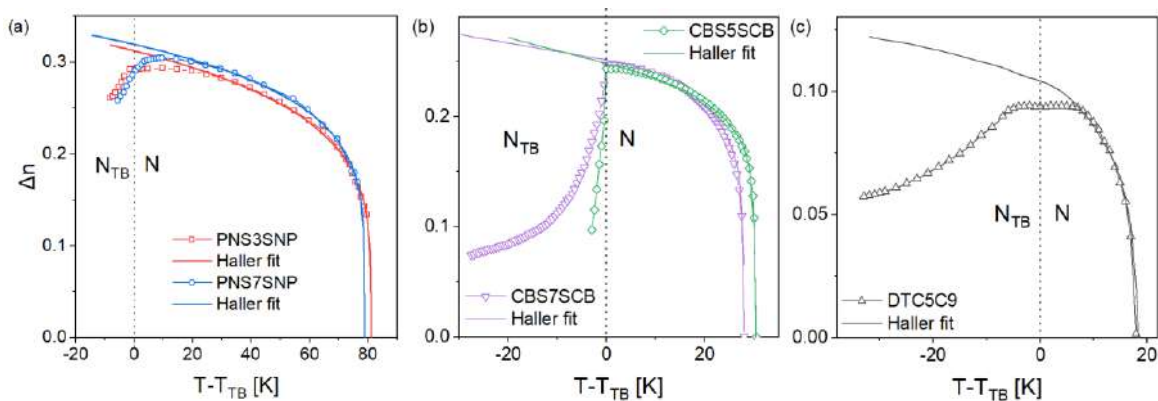
3.4. Anizotropowe właściwości optyczne

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów dwójłomności optycznej przeprowadzonych metodą interferometryczną. Eksperymenty wykonano z wykorzystaniem spektrometru światła białego sprzężonego z układem optycznym, umożliwiającym rejestrację zmian różnicy fazy między składowymi światła spolaryzowanego w próbce o planarnym uporządkowaniu. Do badań zastosowano komórki o znanej grubości oraz precyzyjną kontrolę temperatury, co pozwoliło na śledzenie zmian właściwości optycznych w funkcji temperatury i identyfikację przejść fazowych.

Prezentowane w niniejszej pracy dane eksperymentalne nie były dotąd publikowane. Częściowe wyniki dotyczące dimerów cyjanobifenylowych z mostkami tlenowymi (CBO n OCB) zostały omówione częściowo w pracy [P4], natomiast wyniki dla homologów z mostkami siarkowymi (CBS n SCB) oraz dla dimerów z grup PNS n SNP oraz DTC5C n stanowią nowy wkład eksperymentalny w niniejszej rozprawie.

W przypadku fazy N_{TB} , obecność charakterystycznej paskowej tekstury stanowi wyzwanie dla metod opartych na analizie interferencyjnej, które są bardziej wrażliwe na niejednorodności próbki. W badaniach zastosowano dwie techniki mikroskopowe: metodę interferencyjną oraz technikę z fotoelastycznym modulatorem (PEM). Obie metody dostarczyły spójnych wyników w zakresie fazy nematycznej, natomiast w zakresie N_{TB} tylko metoda PEM umożliwiła kontynuację pomiarów aż do temperatury krystalizacji. Wynika to z faktu, że PEM jest mniej podatna na wpływ tekstury oraz domenowej organizacji molekuł, co pozwala na dokładne śledzenie zmian dwójłomności.

Wartości Δn wykazują wyraźnie niemonotoniczny przebieg temperaturowy, z charakterystycznym spadkiem w pobliżu przejścia N– N_{TB} , co jest zgodne z obserwowanym trendem spadku parametru S . Zmniejszenie dwójłomności tłumaczy się wzrostem populacji wygiętych konformerów w niższych temperaturach, które tworzą klastry prowadzące do lokalnego nachylenia osi molekularnej względem direktora oraz wzrostu udziału dwuosowości. Przykładowe przebiegi temperaturowe dwójłomności optycznej na podstawie pomiarów wykonanych metodą interferencyjną dla badanych dimerów ilustruje Rys. 17.



Rys. 17. Zależność dwójłomności optycznej Δn od temperatury dla dimerów: (a) $PNSnSNP$ ($n = 3, 7$) z grupy naftalenowej, (b) $CBSnSCB$ ($n = 5, 7$) z grupy cyjanobifenyli oraz (c) $DTC5C9$ z grupy terfenyli wyznaczona metodą interferencyjną. Linia ciągła – dopasowanie równania Hallera (wzór 5).

Maksymalne wartości Δn w fazie nematycznej znacząco różnią się pomiędzy badanymi grupami materiałów. Dla dimeru terfenyloвого odnotowano wartość rzędu 0.14, podczas gdy dla dimeru naftalenowego Δn osiąga aż 0.30, co wskazuje na bardzo wysoki stopień uporządkowania optycznego tego układu. Dla dimerów z grupy cyjanobifenyli wartość ta wynosiła około 0.24, co można wiązać z obecnością grupy końcowej $-CN$ o dużym, trwałym momencie dipolowym [P4]. Różnice te wynikają zarówno z budowy mezogenu, jak i z charakteru segmentów terminalnych, wpływających na stopień orientacji molekuł względem direktora.

Krzywe $\Delta n(T)$ w fazie N dopasowano przy użyciu równania Hallera [70]:

$$\Delta n_0 = \Delta n_{max} \left(1 - \frac{T}{T_{I-N}} \right)^{\beta_{I-N}} \quad (12)$$

Gdzie: Δn_{max} – hipotetyczna dwójłomność dla $S = 1$, T_{I-N} – temperatura przejścia Iso–N, β_{I-N} – wykładnik krytyczny.

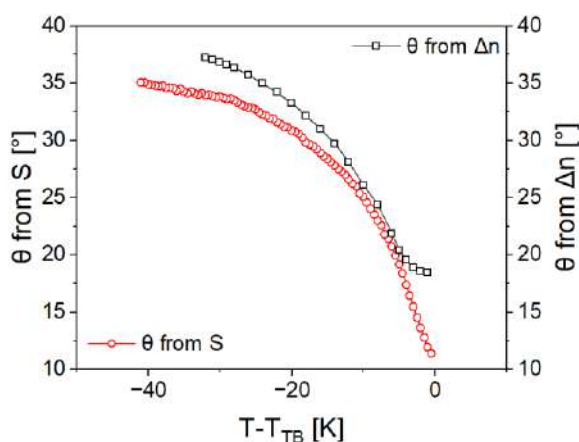
Odchylenia od dopasowania obserwowane w fazie N_{TB} wskazują na występowanie zaburzeń jednoosiowego uporządkowania i lokalne nachylenie molekuł względem direktora.

Zachowanie fazy N_{TB} może być ilościowo opisane na podstawie pomiarów dwójłomności przez zależność kąta stożka θ (ang. *cone angle*) od temperatury, na podstawie równania (13) [14,71]:

$$\Delta n = \Delta n_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

gdzie: Δn – zmierzona wartość dwójłomności, Δn_0 – wartość hipotetyczna, ekstrapolowana z dopasowania równania Hallera (równania (12)) w fazie N, θ – kąt nachylenia osi molekularnej względem direktora. Na podstawie opublikowanych wyników analizy widm IR

dla dimerów z grupy dimerów terfenylowych [A2] oraz pomiarów dwójłomności optycznej Δn metodą PEM oszacowano kąt stożka helisy θ w fazie N_{TB} . Otrzymane zależności przedstawiono na Rys. 18.



Rys. 18. Temperaturowa zależność kąta stożka helisy θ w fazie N_{TB} dla dimeru DTC5C9, wyznaczona dwiema metodami: na podstawie parametru uporządkowania S (kolor czerwony) oraz pomiarów dwójłomności optycznej Δn (kolor czarny).

Obie metody wykazują spójny przebieg – kąt θ rośnie wraz ze spadkiem temperatury w fazie N_{TB} .

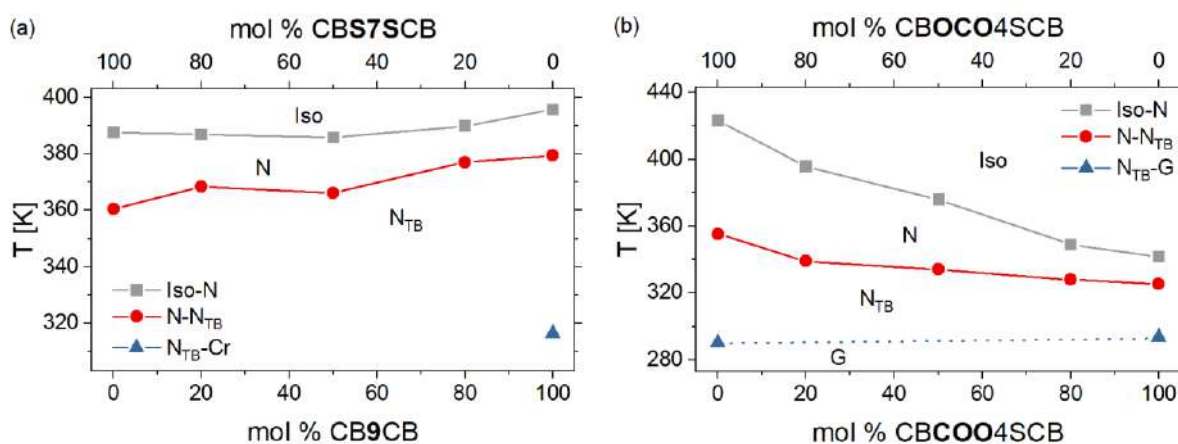
3.5. Mieszanki ciekłokrystaliczne

Badania nad mieszaninami dimerów stanowiły istotną część projektu realizowanego podczas trzymiesięcznego stażu badawczego w Toyohashi University of Technology (Japonia), prowadzonego we współpracy z prof. Yukim Arakawą. Projekt ten został sfinansowany w ramach programu NAWA Preludium BIS (nr BPN/PRE/2022/1/00053). Celem prac było zbadanie, czy połączenie dwóch dimerów nie wykazujących w sposób wyraźny fazy N_{TB} może prowadzić do jej indukcji w mieszaninie oraz poprawy właściwości technologicznych materiału, takich jak ograniczenie wpływu dynamiki przejścia fazowego na zakres temperatur występowania fazy N_{TB} czy obniżenie jej temperatury powstawania. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat roli oddziaływań międzycząsteczkowych i lokalnej organizacji cząsteczek w stabilizacji fazy twist-bend. Część rezultatów, w szczególności dotycząca mieszanin dimerów z serii CBO n OCB, została opublikowana w pracy [P4].

W pierwszej serii badań zestawiono dwa dimery o tej samej długości łańcucha, różniące się jedynie rodzajem mostka: CB9CB zawiera mostek alkilowy, natomiast CBS7SCB – siarkowy. Oba związki wykazują występowanie fazy N_{TB} samodzielnie. Dla całej serii mieszanin temperatura przejścia Iso–N pozostawała niemal stała, natomiast temperatura

przejścia N–N_{TB} wykazywała nieliniową zależność od składu (Rys. 19 (a)). Szczególnie interesujące minimum obserwowano przy 50% mol. CB9CB, mogące świadczyć o konkurencyjnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Przejście N_{TB}–Cr wykryto jedynie dla czystego CB9CB, co sugeruje, że obecność mostka siarkowego skutecznie hamuje krystalizację na rzecz przejścia do fazy szklistej.

Kolejnym układem były mieszaniny dwóch dimerów estrowych: CBCOO4SCB oraz CBOCO4SCB. Oba związki samodzielnie tworzą fazę N_{TB}, jednak różnią się długością skoku helisy: COO4 charakteryzuje się wartością 6–9 nm, podczas gdy OCO4 może osiągać 11–24 nm. W tym przypadku temperatury przemian fazowych zmieniały się niemal liniowo wraz z składem mieszaniny (Rys. 19 (b)). Przejścia N–N_{TB} oraz N_{TB}–G nie były wyraźnie widoczne w DSC, co może świadczyć o ich rozmytym charakterze lub bardzo małej entalpii przemiany.



Rys. 19. (a) temperatury przejść fazowych dla mieszanin CB9CB/CBS7SCB (DSC), (b) temperatury przejść fazowych dla mieszanin CBCOO4SCB/CBOCO4SCB (POM).

W innym przypadku badano mieszaninę dwóch dimerów karboksylowych różniących się tylko jednym atomem w moście: CBCOO4SCB z mostkiem siarkowym oraz CBCOO4OCB z tlenowym. O ile pierwszy związek wykazuje fazę twist-bend w czystej postaci, jego analog z tlenem nie jest mezogeniczny. W próbce o składzie 50:50% mol. zaobserwowano jedynie fazę nematyczną, natomiast faza N_{TB} nie została wykryta, nawet przy bardzo szybkim chłodzeniu (100 °C/min).

Wskazuje to, że zamiana atomu siarki na tlen istotnie osłabia zdolność cząsteczki do tworzenia uporządkowania helikoidalnego. Efekt ten można przypisać geometrii wiązania z udziałem mostka tlenowego, która prowadzi do zwiększenia kąta rozwarcia cząsteczki. Na podstawie obliczeń DFT (Tab. 1.) stwierdzono, że dla dimeru CBS7SCB z mostkami siarkowymi kąt rozwarcia α w konformacji płaskiej wynosi 108°, podczas gdy w jego

odpowiedniku z mostkami tlenowymi, CBO7OCB, kąt ten wzrasta do 144° . Tak znaczne zwiększenie kąta rozwarcia sprzyja bardziej wydłużonej, kalamitycznej konformacji, typowej dla uporządkowania w fazie nematycznej, lecz niekompatybilnej z helikalnym porządkiem właściwym dla fazy N_{TB} .

Najdokładniej przebadanym układem były mieszaniny z serii CBO n OCB. Zbadano mieszaniny dimerów o nieparzystej liczbie atomów w łańcuchu alkilowym ($n = 3-11$), a także a także dwie próbne mieszaniny dimerów o nieparzystej i parzystej liczbie atomów w łańcuchu, obejmujące $n = 6, 7$ i 8 . W przeciwieństwie do klasycznych dimerów N_{TB} , takich jak CB7CB, poszczególne związki z serii CBO n OCB nie wykazują tej fazy w całej objętości próbki, a jej występowanie ogranicza się do niewielkich, przechłodzonych domen mezofazy nematycznej, w których krystalizacja została istotnie zahamowana. W niniejszym badaniu oceniono, czy odpowiednio dobrane kombinacje dwóch nieformujących fazy N_{TB} dimerów mogą skutkować indukcją, bądź stabilizacją fazy N_{TB} .

Przeanalizowano piętnaście różnych kombinacji mieszanin dimerów CBO n OCB, (wszystkie nieparzysto–nieparzyste pary oraz wybrane mieszaniny nieparzysto–parzyste). Szczególną uwagę poświęcono układowi CBO3OCB/CBO7OCB, który wykazywał najstabilniejsze zachowanie fazowe. Stwierdzono, że mieszaniny o składach 40:60, 50:50 i 60:40 mol% wykazują fazę N_{TB} w całej objętości próbki – z czego skład 50:50 uznano za najbardziej stabilny, ze względu na ograniczenie krystalizacji i szerszy zakres temperatur fazy N_{TB} .

W dalszym etapie zbadano wszystkie kombinacje nieparzystych dimerów w stosunkach równomolowych [P4]. Dla mieszanin z krótszymi łącznikami obserwowano szkliste formy fazy N_{TB} , natomiast w przypadku najdłuższych łączników ($n = 9, 11$) faza N_{TB} występowała jedynie w mikroskopijnych kroplach. Mieszaniny nieparzysto–parzyste nie wykazywały fazy N_{TB} , co wskazuje na istotną rolę krzywizny molekularnej i symetrii w stabilizacji helikoidalnego porządku.

Mieszaniny przeanalizowano analogicznym zestawem metod jak w przypadku pojedynczych dimerów: DSC, POM, FTIR, pomiary dwójłomności oraz obliczenia DFT. Analizy termiczne i mikroskopowe wykazały spójną temperaturę przejścia $N-N_{TB}$ w zakresie 350–355 K. Mikroskopia ujawniła konkurencję między krystalizacją a powstawaniem fazy N_{TB} – w szczególności w mieszankach z krótszymi łącznikami, gdzie faza N_{TB} ulega zeszkleniu.

Pomiary FTIR z wykorzystaniem promieniowania spolaryzowanego potwierdziły charakterystyczne zmiany intensywności pasm odpowiadających podłużnym i poprzecznym dipolom przejścia – typowe dla przejścia $N-N_{TB}$. Analiza absorpcji średniej oraz parametrów

uporządkowania S ujawniła wyraźne odchylenie od zależności typowej dla fazy nematycznej. W szczególności odnotowano istotne zwiększenie kąta nachylenia ramion molekuly (σ_{CB}), które ulega stabilizacji poniżej przejścia $N-N_{TB}$ – wskazując na formowanie się uporządkowania stożkowego.

Obliczenia DFT dla wybranych układów dimerów (zarówno jednorodnych, jak i mieszanych) potwierdziły wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na widma IR. Najstabilniejszym układem okazał się układ "sandwich-like" utworzony z CBO3OCB i CBO7OCB, w którym zewnętrzne ramiona molekuly centralnej były otoczone sąsiednimi molekulami, co skutkowało wyraźnym osłabieniem intensywności pasm o równoległym dipolowym momencie przejścia i wzrostem w przypadku pasm o kierunku prostopadłym – zgodnie z obserwacjami eksperymentalnymi.

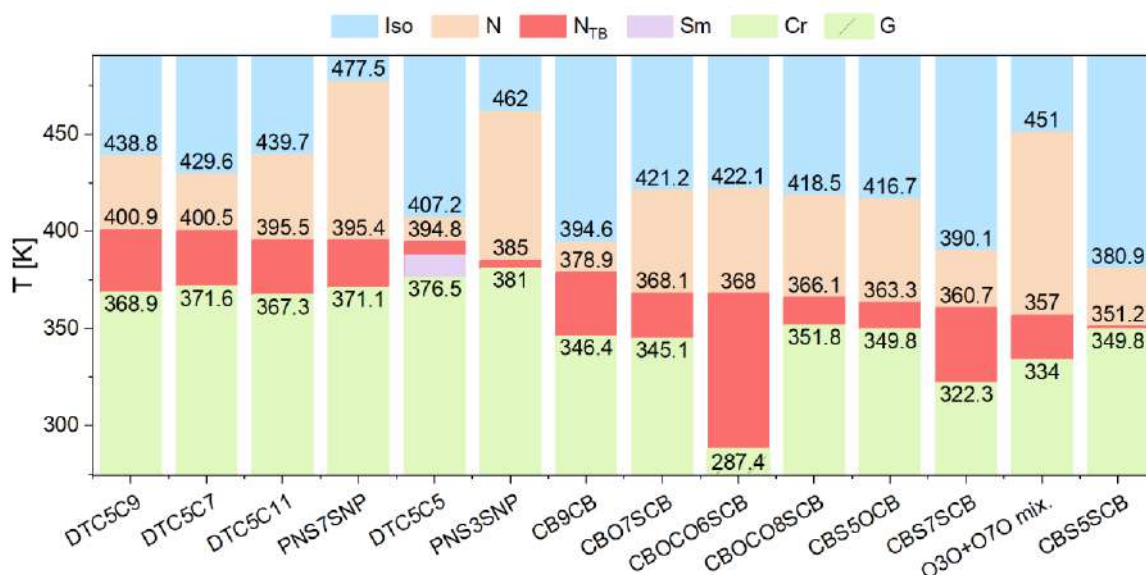
Kąt stożka helisy θ , wyznaczony niezależnie z pomiarów dwójłomności i IR, wzrastał do około $20-25^\circ$ poniżej przejścia fazowego, potwierdzając obecność fazy N_{TB} w objętości próbki, a nie tylko w mikroskopijnych domenach. Zmiana uporządkowania optycznego w zakresie N_{TB} nie wynikała ze zwiększonej heterogeniczności próbki – analiza obrazów POM wskazuje na niewielki udział krystalitów (poniżej 5%) w obszarach analizowanych spektroskopowo.

Powyższe wyniki wskazują, że stabilizacja fazy N_{TB} w mieszaninach CBO n OCB nie wynika wyłącznie z geometrii pojedynczej cząsteczki, lecz z synergicznego oddziaływania dimerów o różnej długości. W konsekwencji, jednostką budulcową struktury helikoidalnej może być para molekuł, a nie pojedynczy dimer. Odpowiednie dopasowanie długości spacerów oraz możliwość zachodzenia oddziaływań typu $\pi-\pi$ i sił dyspersyjnych pozwala na skuteczną stabilizację fazy N_{TB} mimo braku jej obecności w składnikach mieszaniny.

4. PODSUMOWANIE

4.1. Wpływ budowy cząsteczki na występowanie i zakres temperaturowy N_{TB}

Zestawienie temperatur przejść fazowych dla badanych materiałów (Rys. 20) jednoznacznie wskazuje, że obecność i stabilność fazy N_{TB} jest silnie uzależniona od szczegółów budowy molekularnej. Kluczowe znaczenie mają trzy czynniki strukturalne: typ jednostek mezogenowych, długość łącznika alkilowego oraz rodzaj mostka łączącego ramiona dimeru.



Rys. 20. Temperatury przejść fazowych (Cr–N– N_{TB} –Iso/G) dla badanych dimerów i mieszanin o zróżnicowanej budowie molekularnej.

Związki z serii DTC5Cn, zawierające terfenylowe jednostki mezogenowe, charakteryzują się najwyższymi temperaturami przejścia N– N_{TB} spośród wszystkich badanych związków. Faza N_{TB} w tych materiałach jest dobrze rozwinięta, typowo w zakresie 30–35 K. Warto zaznaczyć, że związki te nie zawierają mostka heteroatomowego w łączniku, a ich temperatury przejść fazowych są wyższe niż w przypadku klasycznych dimerów cyjanobifenylowych typu CBnCB, co wskazuje, że większa sztywność mezogenu terfenylowego (w porównaniu do cyjanobifenylu) prowadzi do podwyższenia zakresu temperaturowego występowania fazy N_{TB} , co ogranicza ich użyteczność aplikacyjną. Wyjątek w serii DTC5Cn stanowi dimer DTC5C5, zawierający najkrótszy łącznik alkilowy, dla którego zakres fazy N_{TB} jest wyraźnie ograniczony na skutek pojawienia się fazy smektycznej. Analogiczne zjawisko zaobserwowano również w innych grupach związków: skrócenie długości łącznika prowadzi do zawężenia zakresu temperaturowego fazy N_{TB} .

Dla dimerów naftalenowych z serii PNSnSNP temperatury przejścia N– N_{TB} są wyższe, niż w przypadku dimerów na bazie cyjanobifenylu, pomimo obecności mostka siarkowego. również obserwuje się obecność fazy N_{TB} . Zakres jej występowania jest nieco węższy (o ok.

5 K) niż w przypadku dimerów terfenylowych, dla dimeru z dłuższym łącznikiem ($n = 7$). Podobnie jak w serii DTC5Cn, dimer PNS3SNP zawierający krótki łącznik wykazuje silnie ograniczoną fazę N_{TB} , która w tym przypadku zostaje wyparta przez fazę krystaliczną.

Dla związków zawierających cyjanobifenyłowe jednostki mezogenowe, temperatura przejścia $N-N_{TB}$ przesuwa się ku niższym temperaturom. Wprowadzenie różnych typów mostków chemicznych odgrywa kluczową rolę w modulowaniu występowania fazy N_{TB} :

- Mostki siarczkowe ($-S-$) obniżają temperaturę przejścia $N-N_{TB}$ w porównaniu do analogów z mostkami typu CH_2 . Ich obecność sprzyja większej swobodzie konformacyjnej cząsteczki, jednak prowadzi również do zwiększonej wrażliwości na dynamikę przejścia fazowego, co może skutkować metastabilnością N_{TB} lub zależnością od warunków chłodzenia.
- Mostki eterowe ($-O-$) wykazują mniejszą swobodę zmian konformacyjnych niż siarkowe, ale w przypadku pojedynczego mostka (np. w CBOC7SCB) nadal możliwe jest zaobserwowanie fazy N_{TB} , lecz efekt obniżenia temperatury występowania fazy związany z mostkiem siarkowym jest mniej znaczący, niż w przypadku symetrycznego dimeru z mostkami siarkowymi. Natomiast w cząsteczkach zawierających dwa mostki eterowe (np. CBO7OOCB) faza N_{TB} nie występuje, co pokazuje, że zbyt duży kąt rozwarcia cząsteczki (większy niż ok. 150°) uniemożliwia powstanie struktury helikalnej charakterystycznej dla tej fazy.
- Mostki estrowe ($-COO-$ lub $-OCO-$) istotnie ograniczają elastyczność konformacyjną dimerów, zwłaszcza gdy grupa karbonyłowa sąsiaduje bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym (np. CBCOOnSCB). W takich układach bariera rotacyjna przekracza 7.5 kJ/mol , a istotna część przestrzeni konformacyjnej ($\varphi < 60^\circ$) pozostaje energetycznie niedostępna. Skutkuje to usztywnieniem cząsteczki i ograniczeniem jej zdolności do dopasowania się do struktury helikalnej fazy N_{TB} . Odwrócenie orientacji mostka (np. w CBOCOnSCB) zmniejsza barierę do ok. 1.2 kJ/mol , co przy zachowaniu preferencji torsyjnych pozwala na większą swobodę konformacyjną.

Na uwagę zasługuje również mieszanina CBO3OCB i CBO7OCB, w której mimo braku fazy N_{TB} w składnikach indywidualnych, udało się uzyskać stabilną fazę N_{TB} w zakresie ok. 20 K. Wynik ten wskazuje, że mieszanie homologicznych dimerów umożliwia wpływ na obecność oraz zakres stabilności fazy N_{TB} .

Podsumowując, występowanie i zakres fazy N_{TB} można przewidzieć w dużym stopniu na podstawie budowy molekularnej. Zakrzywione cząsteczki o elastycznym łączniku o długości powyżej 5 grup i niepolarnym lub słabo polarnym mostku sprzyjają tworzeniu N_{TB} . Obecność

sztynnych grup, silnie polarnych mostków (jak ester) oraz dużych kątów rozwarcia może tę fazę ograniczać, ale nie wyklucza jej całkowicie, szczególnie jeśli pozostałe cechy geometrii sprzyjają samoorganizacji w helikalną strukturę.

4.2. Parametry molekularne

Jednym z kluczowych czynników warunkujących zdolność cząsteczek dimerów do formowania fazy N_{TB} jest ich geometryczne zakrzywienie, opisywane kątem rozwarcia pomiędzy osiami ramion mezogenowych. Wartości tego kąta zostały określone zarówno na drodze obliczeń metodą DFT, jak i eksperymentalnie, poprzez analizę orientacji wybranych segmentów molekularnych w fazie nematycznej za pomocą spolaryzowanej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Porównanie wartości eksperymentalnych i teoretycznych wybranych parametrów geometrycznych przedstawiono w Tab. 5.

W celu oceny trafności modelowania teoretycznego względem rzeczywistej geometrii cząsteczek w fazie nematycznej, wyznaczono stosunek kąta rozwarcia wyznaczonego eksperymentalnie do wartości przewidywanej z DFT ($\alpha_{exp}/\alpha_{DFT}$). Wartości tego współczynnika stanowią miarę zgodności przewidywań teoretycznych z konformacją molekularną przyjmowaną przez dimer w warunkach eksperymentalnych.

Analiza uzyskanych danych wykazała, że najlepsze dopasowanie między eksperymentem a teorią (tj. wartości bliskie jedności) obserwowane jest dla dimerów zawierających dwa mostki tlenowe ($-O-$) i mostek estrowy ($-O-C=O$). Wysokie bariery rotacyjne wokół wiązań mostków tlenowych ograniczają swobodę zmian konformacyjnych tych układów, co przekłada się na dobrą zgodność struktury wyznaczonej metodą DFT z rzeczywistą geometrią w fazie ciekłokrystalicznej.

Tab. 5. Parametry molekularne badanych dimerów: kąt stożka (θ), kąt rozwarcia dimeru wyznaczony na podstawie pomiarów spektroskopii IR (α_{exp}) i metodą DFT (α_{DFT}), stosunek kąta rozwarcia wyznaczonego eksperymentalnie do wartości przewidywanej z DFT ($\alpha_{exp}/\alpha_{DFT}$) i skok helisy (p) [13,64–66].

dimer	θ (°)	α_{exp} (°)	α_{DFT} (°)	$\alpha_{exp}/\alpha_{DFT}$	p [nm]
DTC5C5	25	122	111 ^a	1.10	-
DTC5C7	34	128		1.15	6.76
DTC5C9	35	128		1.15	-
DTC5C11	33	130		1.17	6.35

CBS5SCB	33	134	99 ^a	1.35	-
CBS7SCB	40	140		1.41	9.1
CBS5OCB	30	150	123 ^a	1.22	-
CBS7OCB	35	154		1.25	11.5
CBO3OCB + CBO7OCB	26	148	144 ^b	1.03	-
PNS3SNP	40	131	99 ^a	1.32	-
PNS7SNP	38	130		1.31	-
CBOCO6SCB	35	136	126 ^a	1.08	13.8

^a wyznaczono dla najkrótszego homologa, ^b wyznaczono dla CBO7OCB

Nieco niższe wartości współczynnika odnotowano dla dimerów bez dodatkowych mostków heteroatomowych, takich jak seria DTC5Cn. Pomimo nieco większej swobody konformacyjnej, cząsteczki te wykazują nadal ograniczoną możliwość reorganizacji przestrzennej, skutkującą umiarkowaną rozbieżnością względem danych DFT.

Największe odchylenia pomiędzy wartościami α_{exp} i α_{DFT} stwierdzono w przypadku dimerów zawierających jeden lub dwa mostki siarczkowe (–S–). Obecność mostków siarczkowych znacząco zwiększa elastyczność cząsteczek, umożliwiając reorganizację konformacyjną w odpowiedzi na warunki lokalne w fazie N_{TB}. Zjawisko to skutkuje istotnym odchyleniem rzeczywistego kąta rozwarcia od przewidywań wynikających z optymalizacji geometrii w stanie podstawowym.

Należy zaznaczyć, że zastosowana metoda obliczeniowa (DFT/B3LYP z bazą 6-31G(d)) nie uwzględnia efektów środowiskowych ani dynamiki termicznej cząsteczki w fazie ciekłokrystalicznej, co może prowadzić do przeszacowania sztywności geometrii w stanie podstawowym. Uprozczone podejście do opisu potencjału powierzchni energetycznej nie pozwala na pełne odwzorowanie rozkładu populacyjnego stanów konformacyjnych obecnych w rzeczywistych warunkach eksperymentalnych. Stosunek kąta rozwarcia wyznaczonego eksperymentalnie do wartości przewidywanej z DFT w szczególności podkreśla ograniczenia modelowania opartego wyłącznie na statycznych strukturach, zwłaszcza w odniesieniu do układów o podwyższonej mobilności konformacyjnej.

Analiza wartości kąta stożka θ w badanych związkach wykazała, że najwyższe wartości – rzędu 40° – obserwowane są dla dimerów zawierających dwa mostki siarczkowe, takich jak CBS7SCB i PNS3SNP. Nieco niższe kąty, w zakresie 30–35°, zaobserwowano dla związków z mostkami mieszanymi siarka–tlen (np. CBS7OCB, CBOCO6SCB) oraz dimerów terfenylowych, z wyłączeniem najkrótszego ($n = 5$). Najniższe kąty nachylenia molekuł,

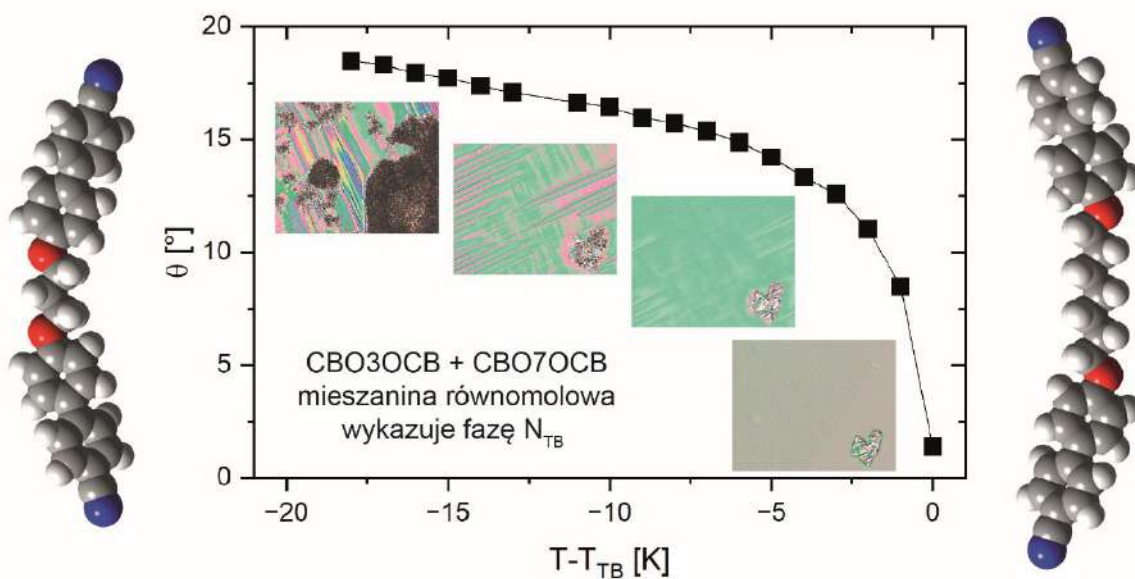
w zakresie 25–26°, stwierdzono dla najkrótszego z dimerów bez mostków (DTC5C5) oraz dla mieszaniny CBO3OCB + CBO7OCB. W przypadku dimeru terfenylowego, niewielki kąt stożka może wynikać z obecności fazy smektycznej poniżej fazy N_{TB} , co ogranicza rozwój struktury stożkowej i ustabilizowanie większego odchylenia od osi direktora. W przypadku mieszaniny, mechanizm stabilizacji fazy N_{TB} nie jest w pełni poznany. Celowe byłoby rozwinięcie badań mieszanin dimerów przy użyciu uzupełniających metod analitycznych.

Wartości kąta rozwarcia cząsteczki mieściły się w przedziale od 122° do 154°. Najmniejsze wartości, odpowiadające najmniejszemu rozwarcu cząsteczki, zaobserwowano dla dimerów terfenylowych. Z kolei największe kąty rozwarcia – powyżej 145° – wykazują cząsteczki o sztywnej, niemal liniowej geometrii, takie jak CBS7OCB (154°) oraz mieszanina CBO3OCB + CBO7OCB (148°). Wartości pośrednie, typowe dla umiarkowanie zgiętych cząsteczek, odnotowano dla związków zawierających mostki siarczkowe i mieszane (139–144°). Wnioski te są zgodne z przewidywaniami opartymi na strukturze chemicznej: cząsteczki zawierające krótkie łączniki i bardziej giętkie segmenty wykazują większe zgięcie, natomiast dłuższe i sztywniejsze ramiona sprzyjają rozwarcu geometrii cząsteczki.

4.3. Mieszaniny dimerów ciekłokrystalicznych

W ramach niniejszej pracy wykazano, że mieszanie wybranych dimerów ciekłokrystalicznych stanowi skuteczne narzędzie do indukowania i modyfikowania fazy N_{TB} . Największym osiągnięciem było zaobserwowanie stabilnej fazy N_{TB} w skali całej próbki dla mieszanin dimerów CBO n OCB (np. CBO7OCB + CBO9OCB), mimo że oba składniki indywidualnie wykazywały tę fazę jedynie w postaci lokalnych, przechłodzonych domen o mikroskopijnej objętości. Mieszanie umożliwiło zatem zahamowanie krystalizacji i zaobserwowanie uporządkowania stożkowego charakterystycznego dla fazy N_{TB} (zob. Rys. 21) potwierdzone zmianami kąta θ oraz parametru uporządkowania S wyznaczonymi metodą FTIR i pomiarami dwójłomności.

Wyniki potwierdzają, że odpowiednio dobrane mieszaniny mogą poszerzyć funkcjonalność dostępnych materiałów bez konieczności syntezy nowych związków. Przeprowadzone badania wskazują też, że klasyczne podejście oparte jedynie na analizie konformacji statycznych (np. DFT) jest niewystarczające w przypadku mieszanin – kluczowe znaczenie mają efekty dynamiczne i lokalna reorganizacja, których pełne zrozumienie wymaga dalszych badań z użyciem symulacji dynamiki molekularnej oraz eksperymentów z zastosowaniem rezonansowego rozpraszania rentgenowskiego (TRexS), pozwalających na bezpośrednie określenie skoku helisy w fazie N_{TB} .



Rys. 21. Temperaturowa zależność kąta nachylenia molekul θ w fazie N_{TB} dla mieszaniny równomolowej CBO3OCB i CBO7OCB. Wstawki pokazują obrazy tekstur CK w świetle spolaryzowanym dla wybranych temperatur. Po bokach przedstawiono modele kulkowe dimerów w mieszaninie.

4.4. Podsumowanie realizacji celów badawczych

W niniejszej pracy zrealizowano założone cele badawcze, koncentrujące się na zrozumieniu wpływu struktury molekularnej dimerów ciekłokrystalicznych na stabilność oraz właściwości anizotropowe fazy nematycznej typu twist-bend.

Zbadano wpływ długości elastycznego łącznika alkilowego w homologicznych szeregach dimerów terfenylowych (DTC5Cn), cyjanobifenylowych (CBnCB) i naftalenowych (PNSnSNP). We wszystkich przypadkach potwierdzono efekt nieparzystości: faza N_{TB} występowała jedynie dla nieparzystych długości łącznika, a jej zakres był szerszy dla dłuższych segmentów łączących mezogeny ($n > 7$). Wyniki te jednoznacznie potwierdzają znaczenie konformacyjnego wygięcia cząsteczek dla stabilizacji uporządkowania helikalnego.

Określono rolę mezogenu, porównując cyjanobifenyl, fluorowany terfenyl i naftalen. Wybór mezogenu wpływał zarówno na kąt rozwarcia cząsteczki, jak i rozkład momentów dipolowych.

Przeanalizowano również wpływ rodzaju mostka chemicznego. Dimery zawierające mostki siarczkowe charakteryzowały się korzystną krzywizną molekularną i sprzyjały formowaniu fazy N_{TB} . Z kolei obecność mostków estrowych często prowadziła do zaniku tej fazy, co potwierdzono zarówno eksperymentalnie, jak i metodą DFT.

Zbadano również wpływ mieszanin dimerów na stabilność fazy N_{TB} . Odpowiednio zaprojektowane układy wykazywały stabilną fazę N_{TB} w szerokim zakresie temperatur, nawet jeśli ich składniki indywidualnie tej fazy nie tworzyły. Wyniki te wskazują, że dopasowanie długości łączników i geometrii cząsteczek może sprzyjać stabilizacji uporządkowania stożkowego.

Przeprowadzone analizy oparto na wynikach uzyskanych w ramach czterech publikacji składających się na cykl: **[P1]** i **[P2]** (dimery cyjanobifenyłowe), **[P3]** (dimery naftalenowe) oraz **[P4]** (mieszaniny), uzupełnionych o nieopublikowane jeszcze wyniki dla dimerów estrowych oraz związków terfenylowych (DTC5Cn). Rozprawa stanowi punkt wyjścia do dalszego projektowania materiałów ciekłokrystalicznych. Wskazano możliwe kierunki kontynuacji badań, takie jak optymalizacja struktury dimerów zawierających mostki siarczkowe w celu poszerzenia zakresu stabilności fazy N_{TB} , wyznaczenie charakterystycznych czasów przełączania tych materiałów w polu elektrycznym, a także rozwój modelowania molekularnego (np. z wykorzystaniem symulacji dynamiki molekularnej), uwzględniającego oddziaływania międzycząsteczkowe

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kobayashi S, Miyama T, Akiyama H, et al. *Development of liquid crystal displays and related improvements to their performances*. Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci. 2022;98(9):493–516. <https://doi.org/10.2183/pjab.98.025>
- [2] Mertelj A, Cmok L, Sebastián N, et al. *Splay Nematic Phase*. Phys Rev X. 2018;8(4):041025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.041025>
- [3] Chen X, Korblova E, Dong D, et al. *First-principles experimental demonstration of ferroelectricity in a thermotropic nematic liquid crystal: Polar domains and striking electro-optics*. Proc Natl Acad Sci. 2020;117(25):14021–14031. <https://doi.org/10.1073/pnas.2002290117>
- [4] Kotni R, Grau-Carbonell A, Chiappini M, et al. *Splay-bend nematic phases of bent colloidal silica rods induced by polydispersity*. Nat Commun. 2022;13:7264. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34658-y>
- [5] Karcz J, Herman J, Rychłowicz N, et al. *Spontaneous chiral symmetry breaking in polar fluid–heliconical ferroelectric nematic phase*. Science. 2024;384(6700):1096–1099. <https://doi.org/10.1126/science.adn6812>
- [6] Mrukiewicz M, Czerwiński M, Podoliak N, et al. *Polar nematic phases with enantiotropic ferro- and antiferroelectric behaviour*. J Mater Chem C. 2024;12(20):7214–7224. <https://doi.org/10.1039/D4TC01038H>
- [7] Meyer RB. *Structural Problems in Liquid Crystal Physics*. New York: Les Houches Summer School in Theoretical Physics. Molecular Fluids, R. Balian and G. Weil (eds.). Gordon and Breach; 1973. p. 273–272.
- [8] Dozov I. *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules*. Europhys Lett. 2001;56(2):247. <https://doi.org/10.1209/epl/i2001-00513-x>
- [9] Memmer R. *Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation study*. Liq Cryst. 2002;29(4):483–496. <https://doi.org/10.1080/02678290110104586>
- [10] Cestari M, Diez-Berart S, Dunmur DA, et al. *Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: a twist-bend nematic liquid crystal*. Phys Rev E. 2011;84(3):031704. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.031704>

- [11] Chen D, Porada JH, Hooper JB, et al. *Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers*. Proc Natl Acad Sci U S A. 2013;110(40):15931–15936. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314654110>
- [12] Borshch V, Kim Y-K, Xiang J, et al. *Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation*. Nat Commun. 2013;4(1):2635. <https://doi.org/10.1038/ncomms3635>
- [13] Zhu C, Tuchband MR, Young A, et al. *Resonant Carbon K-Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase*. Phys Rev Lett. 2016;116(14):147803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.147803>
- [14] Meyer C, Luckhurst GR, Dozov I. *The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB*. J Mater Chem C. 2014;3(2):318–328. <https://doi.org/10.1039/C4TC01927J>
- [15] Balachandran R, Panov VP, Panarin YP, et al. *Flexoelectric behavior of bimesogenic liquid crystals in the nematic phase – observation of a new self-assembly pattern at the twist-bend nematic and the nematic interface*. J Mater Chem C. 2014;2(38):8179–8184. <https://doi.org/10.1039/C4TC01043D>
- [16] Mandle RJ, Davis EJ, Lobato SA, et al. *Synthesis and characterisation of an unsymmetrical, ether-linked, fluorinated bimesogen exhibiting a new polymorphism containing the NTB or ‘twist-bend’ phase*. Phys Chem Chem Phys. 2014;16(15):6907–6915. <https://doi.org/10.1039/C4CP00172A>
- [17] Chen D, Nakata M, Shao R, et al. *Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen*. Phys Rev E. 2014;89(2):022506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022506>
- [18] Mandle RJ, Davis EJ, Archbold CT, et al. *Apolar Bimesogens and the Incidence of the Twist–Bend Nematic Phase*. Chem – Eur J. 2015;21(22):8158–8167. <https://doi.org/10.1002/chem.201500423>
- [19] Jansze SM, Martínez-Felipe A, Storey JMD, et al. *A Twist-Bend Nematic Phase Driven by Hydrogen Bonding*. Angew Chem. 2015;127(2):653–656. <https://doi.org/10.1002/ange.201409738>
- [20] Paterson DA, Abberley JP, Harrison WT, et al. *Cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase*. Liq Cryst. 2017;44(1):127–146. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1274293>
- [21] Arakawa Y, Tsuji H. *Selenium-linked liquid crystal dimers for twist-bend nematogens*. J Mol Liq. 2019;289. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111097>
- [22] Arakawa Y, Komatsu K, Tsuji H. *Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage*. New J Chem. 2019;43(17):6786–6793. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06456C>
- [23] Arakawa Y, Komatsu K, Ishida Y, et al. *Carbonyl- and thioether-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers exhibiting twist-bend nematic phases*. Tetrahedron. 2021;81. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131870>

- [24] Arakawa Y, Komatsu K, Shiba T, et al. *Methylene- and thioether-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers CB: N SCB exhibiting room temperature twist-bend nematic phases and glasses.* Mater Adv. 2021;2(5):1760–1773. <https://doi.org/10.1039/d0ma00990c>
- [25] Vanakaras AG, Photinos DJ. *A molecular theory of nematic–nematic phase transitions in mesogenic dimers.* Soft Matter. 2016;12(7):2208–2220. <https://doi.org/10.1039/C5SM02505B>
- [26] Samulski ET, Vanakaras AG, Photinos DJ. *The twist bend nematic: a case of mistaken identity.* Liq Cryst. 2020;47(13):2092–2097. <https://doi.org/10.1080/02678292.2020.1795943>
- [27] Shamid SM, Dhakal S, Selinger JV. *Statistical mechanics of bend flexoelectricity and the twist-bend phase in bent-core liquid crystals.* Phys Rev E. 2013;87(5):052503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.052503>
- [28] Panov VP, Balachandran R, Nagaraj M, et al. *Microsecond linear optical response in the unusual nematic phase of achiral bimesogens.* Appl Phys Lett. 2011;99(26):261903. <https://doi.org/10.1063/1.3671996>
- [29] Imrie CT, Henderson PA. *Liquid crystal dimers and higher oligomers: between monomers and polymers.* Chem Soc Rev. 2007;36(12):2096–2124. <https://doi.org/10.1039/B714102E>
- [30] Ober CK, Jin J-I, Zhou Q, et al. *Liquid crystal polymers with flexible spacers in the main chain.* In: Platé NA, editor. Liq Cryst Polym I. Berlin, Heidelberg: Springer; 1984. p. 103–146. https://doi.org/10.1007/3-540-12818-2_8
- [31] Watanabe J, Hayashi M. *Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic p,p'-bibenzoate unit. 2. X-ray study on smectic mesophase structures of BB-5 and BB-6.* Macromolecules. 1989;22(10):4083–4088. <https://doi.org/10.1021/ma00200a046>
- [32] Zuber M. *Main chain liquid crystalline polyethers based on conformational isomerism* [Internet]. Case Western Reserve University; 1992 [cited 2025 Mar 17]. Available from: https://etd.ohiolink.edu/acprod/odb_etd/etd/r/1501/10?clear=10&p10_accession_num=case1056133548
- [33] Griffin AC, Britt TR. *Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. Flexible-center Siamese-twin liquid crystalline diesters - a “prepolymer” model.* J Am Chem Soc. 1981;103(16):4957–4959. <https://doi.org/10.1021/ja00406a056>
- [34] Luckhurst GR. *Liquid crystal dimers and oligomers: Experiment and theory.* Macromol Symp. 1995;96(1):1–26. <https://doi.org/10.1002/masy.19950960103>
- [35] Balachandran R, Panov VP, Vij JK, et al. *Elastic properties of bimesogenic liquid crystals.* Liq Cryst. 2013;40(5):681–688. <https://doi.org/10.1080/02678292.2013.765973>
- [36] Pongali Sathya Prabu N, Vijayakumar VN, Madhu Mohan MLN. *Thermal and dielectric studies of self-assembly systems formed by hydroquinone and alkyloxy benzoic acids.*

- Phys B Condens Matter. 2011;406(5):1106–1113.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.055>
- [37] Emerson APJ, and Luckhurst GR. *On the relative propensities of ether and methylene linkages for liquid crystal formation in calamitics*. Liq Cryst. 1991;10(6):861–868.
<https://doi.org/10.1080/02678299108036460>
- [38] Ferrarini A, Luckhurst GR, Nordio PL, et al. *Prediction of the transitional properties of liquid crystal dimers. A molecular field calculation based on the surface tensor parametrization*. J Chem Phys. 1994;100(2):1460–1469.
<https://doi.org/10.1063/1.466625>
- [39] Luckhurst GR. *Liquid crystals: a chemical physicist's view*. Liq Cryst. 2005;32(11–12):1335–1364. <https://doi.org/10.1080/02678290500423128>
- [40] Mandle RJ, Archbold CT, Sarju JP, et al. *The Dependency of Nematic and Twist-bend Mesophase Formation on Bend Angle*. Sci Rep. 2016;6(1):36682.
<https://doi.org/10.1038/srep36682>
- [41] Archbold CT, Mandle RJ, Andrews JL, et al. *Conformational landscapes of bimesogenic compounds and their implications for the formation of modulated nematic phases*. Liq Cryst. 2017;44(12–13):2079–2088. <https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1360954>
- [42] Mandle RJ, Goodby JW. *Molecular flexibility and bend in semi-rigid liquid crystals: implications for the heliconical nematic ground state*. Chem – Eur J. 2019;25(63):14454–14459. <https://doi.org/10.1002/chem.201903677>
- [43] Wang Y, Singh G, M. Agra-Kooijman D, et al. *Room temperature heliconical twist-bend nematic liquid crystal*. CrystEngComm. 2015;17(14):2778–2782.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02502D>
- [44] Arakawa Y, Ishida Y, Tsuji H. *Ether- and thioether-linked naphthalene-based liquid-crystal dimers: influence of chalcogen linkage and mesogenic-arm symmetry on the incidence and stability of the twist-bend nematic phase*. Chem - Eur J. 2020;26(17):3767–3775. <https://doi.org/10.1002/chem.201905208>
- [45] Arakawa Y, Komatsu K, Ishida Y, et al. *Thioether-linked azobenzene-based liquid crystal dimers exhibiting the twist-bend nematic phase over a wide temperature range*. Liq Cryst. 2021;48(5):641–652. <https://doi.org/10.1080/02678292.2020.1800848>
- [46] Oswald P, Pieranski P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments*. Boca Raton: CRC Press; 2005.
<https://doi.org/10.1201/9780203023013>
- [47] Tripathi CSP, Losada-Pérez P, Glorieux C, et al. *Nematic-nematic phase transition in the liquid crystal dimer CBC9CB and its mixtures with 5CB: A high-resolution adiabatic scanning calorimetric study*. Phys Rev E. 2011;84(4):041707.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041707>
- [48] Trbojevic N, Read DJ, Nagaraj M. *Dielectric properties of liquid crystalline dimer mixtures exhibiting the nematic and twist-bend nematic phases*. Phys Rev E. 2017;96(5):052703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.052703>

- [49] Ramou E, Welch C, Hussey J, et al. *The induction of the Ntb phase in mixtures*. Liq Cryst. 2018;45(13–15):1929–1935. <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1524523>
- [50] Arakawa Y, Arai Y, Horita K, et al. *Twist–bend nematic phase behavior of cyanobiphenyl-based dimers with propane, ethoxy, and ethylthio spacers*. Crystals. 2022;12(12). <https://doi.org/10.3390/cryst12121734>
- [51] Arakawa Y, Komatsu K, Shiba T, et al. *Phase behaviors of classic liquid crystal dimers and trimers: Alternate induction of smectic and twist-bend nematic phases depending on spacer parity for liquid crystal trimers*. J Mol Liq. 2021;326:115319. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115319>
- [52] Becke AD. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys Rev A. 1988;38(6):3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [53] Becke AD. *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. J Chem Phys. 1993;98(2):1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- [54] Hertwig RH, Koch W. *On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?* Chem Phys Lett. 1997;268(5):345–351. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00207-8)
- [55] Kim K, Jordan KD. *Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer*. J Phys Chem. 1994;98(40):10089–10094. <https://doi.org/10.1021/j100091a024>
- [56] Gennes PGD, Prost J. *Long- And Short-Range Order In Nematics*. In: Gennes PGD, Prost J, editors. Phys Liq Cryst [Internet]. Oxford University Press; 1993 [cited 2025 May 27]. p. 0. Available from: <https://doi.org/10.1093/oso/9780198520245.003.0002> <https://doi.org/10.1093/oso/9780198520245.003.0002>
- [57] Dunmur D, Toriyama K. *Handbook of Liquid Crystals edited by D. Demus et al*. Weinheim: Wiley; 2001.
- [58] Goodby JW, Davis EJ, Mandle RJ, et al. *Nano-segregation and directed self-assembly in the formation of functional liquid crystals*. Isr J Chem. 2012;52(10):863–880. <https://doi.org/10.1002/ijch.201200059>
- [59] Sims MT, Abbott LC, Goodby JW, et al. *Shape segregation in molecular organisation: a combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals*. Soft Matter. 2019;15(38):7722–7732. <https://doi.org/10.1039/C9SM01527B>
- [60] Zavvou EE, Welch C, Mehl GH, et al. *Comparative Study of the Optical and Dielectric Anisotropy of a Difluoroterphenyl Dimer and Trimer Forming Two Nematic Phases*. Materials. 2024;17(11):2555. <https://doi.org/10.3390/ma17112555>
- [61] Kocot A, Czarnecka M, Arakawa Y, et al. *Exploring the impact of intermolecular interactions on the glassy phase formation of twist-bend liquid crystal dimers: insights from dielectric studies*. Molecules. 2023;28(21). <https://doi.org/10.3390/molecules28217441>

- [62] Kocot A, Czarnecka M, Arakawa Y, et al. *Dielectric Study of Liquid Crystal Dimers: Probing the Orientational Order and Molecular Interactions in Nematic and Twist-Bend Nematic Phases*. J Phys Chem B. 2023;127(31):7082–7090. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03496>
- [63] Cao Y, Feng J, Nallapaneni A, et al. *Deciphering helix assembly in the heliconical nematic phase via tender resonant X-ray scattering*. J Mater Chem C. 2021;9(31):10020–10028. <https://doi.org/10.1039/D1TC02027G>
- [64] Cao Y, Feng J, Nallapaneni A, et al. *Identification of New Assembly Mode in the Heliconical Nematic Phase via Tender Resonant X-ray Scattering* [Internet]. arXiv; 2020 [cited 2025 Jun 26]. Available from: <http://arxiv.org/abs/1907.11330> <https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.11330>
- [65] Cruickshank E, Salamończyk M, Pociecha D, et al. *Sulfur-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase*. 2019 [cited 2023 Jul 5];
- [66] Arakawa Y, Komatsu K, Feng J, et al. *Distinct twist-bend nematic phase behaviors associated with the ester-linkage direction of thioether-linked liquid crystal dimers*. Mater Adv. 2021;2(1):261–272. <https://doi.org/10.1039/d0ma00746c>
- [67] Gorkunov MV, and Osipov MA. *On the measurement of the orientational order parameters in biaxial liquid crystals using the polarised infrared technique*. Liq Cryst. 2010;37(12):1569–1576. <https://doi.org/10.1080/02678292.2010.527383>
- [68] Stevenson WD, Zou H, Zeng X, et al. *Dynamic calorimetry and XRD studies of the nematic and twist-bend nematic phase transitions in a series of dimers with increasing spacer length*. Phys Chem Chem Phys. 2018;20(39):25268–25274. <https://doi.org/10.1039/C8CP05744C>
- [69] Gennes PGD, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Gennes PGD, Prost J, editors. Oxford University Press; 1993. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198520245.002.0001>
- [70] Haller I. *Thermodynamic and static properties of liquid crystals*. Prog Solid State Chem. 1975;10:103–118. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90008-4](https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90008-4)
- [71] Pociecha D, Crawford CA, Paterson DA, et al. *Critical behavior of the optical birefringence at the nematic to twist-bend nematic phase transition*. Phys Rev E. 2018;98(5):052706. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.052706>

SPIS RYSUNKÓW I TABEL

Rys. 1. Schemat geometrii fazy nematycznej twist-bend. Oś helisy Z jest tożsama z osią optyczną. Kolorem fioletowym oznaczono lokalny kierunek direktora n .	16
Rys. 2. Struktury chemiczne: archetypowego dimeru CBnCB oraz grup badanych materiałów: grupa 1 – dimery cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i tlenowymi, grupa 2 – dimery na bazie naftalenu z mostkami siarkowymi, grupa 3 – dimery na bazie cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i estrowymi, grupa 4 – dimery na bazie fluorowanego terfenylu.	21
Rys. 3. Tekstury ciekłokrystaliczne fazy N_{TB} : (a) – tekstura paskowa (CB9CB, chłodzenie 5 K/min, grubość próbki 5.3 μm , celka ZnSe), (b) – tekstura paciorkowa (PNS3SNP, chłodzenie 10 K/min, grubość próbki 5.6 μm , celka ZnSe).	26
Rys. 4. Absorbancja w funkcji temperatury dla dimeru PNS7SNP (pasmo 2200 cm^{-1} – vCN). AZ – składowa odpowiadająca ustawieniu polaryzatora pod kątem 0° , AY – składowa odpowiadająca ustawieniu polaryzatora pod kątem 90° , A0 – absorbancja średnia.	27
Rys. 5. Krzywe nagrzewania uzyskane techniką Flash DSC dla dimeru CBCOO6OCB, po chłodzeniu z szybkością 2 kK/s, z szybkościami grzania w zakresie od 0.1 K/s do 2 kK/s. Krzywe zostały rozdzielone w osi y co 0.004 mW.	28
Rys. 6. Mapa $\Delta E(\varphi_1, \varphi_2)$ dla dimerów estrowych: (a) CBCOO4SCB, (b) CBOCO4SCB. φ_1 – kąt zamrożony przy ramieniu zawierającym mostek siarkowy, φ_2 – kąt skanowany, przy ramieniu zawierającym grupę estrową. Obliczenia wykonano metodą DFT (B3LYP/6-311G (d,p)).	30
Rys. 7. (a) Absorbancja IR w funkcji temperatury dla dimeru DTC5C5 dla drgania 890 cm^{-1} ($\beta\text{CC} + \nu_{\text{as}}\text{CF}$). Składowe A_z i A_x zmierzono w orientacji planarnej, składową A_y – w homeotropowej. A_0 – absorbancja średnia. (b) Molekularny układ odniesienia: z – oś główna, x – oś prostopadła do płaszczyzny zgięcia, y – oś w płaszczyźnie zgięcia; σ – kąt polarny między dipolowym momentem przejścia μ a osią z, ϕ – kąt azymutalny między μ a płaszczyzną x–z. (c) Laboratoryjny układ odniesienia (X, Y, Z) dla próbki o planarnej. W fazie nematycznej oś Z jest równoległa, a oś Y prostopadła do osi optycznej (kierunku pocierania). W fazie N_{TB} oś Z odpowiada osi helisy.	37
Rys. 8. Temperaturowe zależności średniej absorbancji monomeru MTC5 i dimerów z serii DTC5Cn dla (a) pasma równoległego przy 890 cm^{-1} , (b) pasma prostopadłego przy 905 cm^{-1} .	39
Rys. 9. Znormalizowana absorbancja $A_{0AN} - TB$ wybranych pasm IR w funkcji temperatury $T - T_{TB}$ dla dimerów CBCOO6SCB i CBOCO6SCB: (a) pasma o poprzecznym ($\perp$) kierunku momentu dipolowego przejścia, (b) pasma o kierunku równoległym ($\parallel$). Przerywana linia oznacza temperaturę przejścia $N-N_{TB}$.	40
Rys. 10. Temperaturowa zależność równoległej i prostopadłej składowej przenikalności dielektrycznej dimeru DTC5C7 oraz jego średniej przenikalności dielektrycznej, zmierzona przy 1 kHz.	42
Rys. 11. Mapy biegunowe intensywności Ramana dla dimeru DTC5C7: (a) faza N (405 K); (b) faza N_{TB} (390 K).	43
Rys. 12. Model wstępnie zbudowanej superkomórki do obliczeń wstępnych metodą DFT tight-binding. Komórka zawiera 32 cząsteczki uporządkowane wzdłuż osi helisy o długości ~ 6 nm, co odpowiada jednemu okresowi struktury twist-bend.	45

Rys. 13. Temperaturowa zależność parametru uporządkowania S dla (a) długiej osi molekuly oraz (b) osi ramienia terfenylowego dla serii dimerów DTC5Cn, wyznaczona na podstawie absorpcji pasm 1320 cm^{-1} i 1485 cm^{-1} . Czarna linia – parametr S monomeru MTC5. Linie przerywane przedstawiają dopasowanie danych do funkcji potęgowej (równanie 5).	49
Rys. 14. Kąt nachylenia ramienia σ dla dimerów z serii DTC5Cn w funkcji $T-T_{NI}$	50
Rys. 15. Temperaturowe zależności kąta stożka helisy θ w fazie N_{TB} dla dimerów (a) DTC5Cn ($n = 5, 7, 9, 11$) i (b) wybranych dimerów na bazie cyjanobifenyli i naftalenu, obliczona na podstawie równania (8). Krzywe uzyskano na podstawie danych IR przy założeniu jednoosiowego uporządkowania w fazie N oraz jego zmian w N_{TB}	52
Rys. 16. Zależność parametru dwuosowości D od temperatury dla serii dimerów DTC5Cn ($n = 7, 9, 11$), wyznaczona na podstawie analizy składowych absorpcji. Proponowany hipotetyczny układ dimerów ciekłokrystalicznych w fazie nematyczne twist-bend.	56
Rys. 17. Zależność dwójłomności optycznej Δn od temperatury dla dimerów: (a) PNSnSNP ($n = 3, 7$) z grupy naftalenowej, (b) CBSnSCB ($n = 5, 7$) z grupy cyjanobifenyli oraz (c) DTC5C9 z grupy terfenyli wyznaczona metodą interferencyjną. Linia ciągła – dopasowanie równania Hallera (wzór 5).	59
Rys. 18. Temperaturowa zależność kąta stożka helisy θ w fazie N_{TB} dla dimeru DTC5C9, wyznaczona dwiema metodami: na podstawie parametru uporządkowania S (kolor czerwony) oraz pomiarów dwójłomności optycznej Δn (kolor czarny).	60
Rys. 19. (a) temperatury przejść fazowych dla mieszanin CB9CB/CBS7SCB (DSC), (b) temperatury przejść fazowych dla mieszanin CBCOO4SCB/CBOCO4SCB (POM).	61
Rys. 20. Temperatury przejść fazowych (Cr–N–N _{TB} –Iso/G) dla badanych dimerów i mieszanin o zróżnicowanej budowie molekularnej.	64
Rys. 21. Temperaturowa zależność kąta nachylenia molekuł θ w fazie N_{TB} dla mieszaniny równomolowej CBO3OCB i CBO7OCB. Wstawki pokazują obrazy tekstur CK w świetle spolaryzowanym dla wybranych temperatur. Po bokach przedstawiono modele kulkowe dimerów w mieszaninie.	69
Tab. 1. Wartości molekularnego kąta rozwarcia obliczone metodą B3LYP/6-311G (d,p) dla reprezentantów badanych molekuł. Znak - oznacza konformacje niepreferowaną energetycznie.	32
Tab. 2. Częstości drgań, intensywności IR oraz przypisania najważniejszych pasm dla dimerów z mostkiem estrowym: CBCOOnSCB oraz CBOCOOnSCB.	34
Tab. 3. Porównanie zmian intensywności pasm IR w fazach nematycznej i N_{TB} z symulowaną zmianą momentu dipolowego przejścia $\mu_{IMF2}/\mu_{no IMF2}$, uwzględniając lokalny porządek orientacyjny oraz słabe oddziaływania międzymolekularne.	46
Tab. 4. Zestawienie wyznaczonych parametrów molekularnych: długość molekuly l , kąt stożka θ , skok helisy p [13,64,65], efektywna długość molekuly d , liczba cząsteczek przypadająca na skok helisy p/d	57
Tab. 5. Parametry molekularne badanych dimerów: kąt stożka (θ), kąt rozwarcia dimeru wyznaczony na podstawie pomiarów spektroskopii IR (α_{exp}) i metodą DFT (α_{DFT}), stosunek kąta rozwarcia wyznaczonego eksperymentalnie do wartości przewidywanej z DFT ($\alpha_{exp}/\alpha_{DFT}$) i skok helisy (p) [13,64–66].	66

5. POZOSTAŁY DOROBK NAUKOWY I DZIAŁALNOŚĆ BADAWCZA

5.1. Wykaz publikacji naukowych

Jestem współautorką 8 publikacji naukowych o zasięgu międzynarodowym, opublikowanych w recenzowanych czasopismach. Siedem z nich dotyczy tematyki ciekłych kryształów i mieszanin ciekłokrystalicznych, w tym badań nad ich właściwościami optycznymi, strukturalnymi oraz potencjałem aplikacyjnym.

Dane bibliograficzne		IF	PM
A1.	Merkel, K.; Loska, B. ; Welch, C.; Mehl, G.H.; Kocot, A. The Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing the Structure of the Nematic Twist-Bend Phase. <i>RSC Adv.</i> 2021, 11, 2917–2925, doi:10.1039/D0RA10481G.	3.9	100
A2.	Merkel, K.; Loska, B. ; Welch, C.; Mehl, G.H.; Kocot, A. Molecular Biaxiality Determines the Helical Structure – Infrared Measurements of the Molecular Order in the Nematic Twist-Bend Phase of Difluoro Terphenyl Dimer. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2021, 23, 4151–4160, doi:10.1039/D1CP00187F.	2.9	100
A3.	(P1) Kocot, A.; Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. <i>Phys. Rev. E</i> 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.	2.2	140
A4.	Kocot, A.; Loska, B. ; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Merkel, K. Study of the Experimental and Simulated Vibrational Spectra Together with Conformational Analysis of Thioether Cyanobiphenyl-Based Liquid Crystal Dimers. <i>Int. J. Mol. Sci.</i> 2022, 23, 8005, doi:10.3390/ijms23148005.	4.9	140

Dane bibliograficzne c.d.		IF	PM
A5. (P2) Merkel, K.; Loska, B. ; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist–Bent Phase Transition? <i>Int. J. Mol. Sci.</i> 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018.		4.9	140
A6. Lazar, I.; Whatmore, R.W.; Majchrowski, A.; Glazer, A.M.; Kajewski, D.; Koperski, J.; Soszyński, A.; Piecha, J.; Loska, B. ; Roleder, K. Ultrahigh Piezoelectric Strains in PbZr _{1–x} Ti _x O ₃ Single Crystals with Controlled Ti Content Close to the Tricritical Point. <i>Materials</i> 2022, 15, 6708, doi:10.3390/ma15196708.		3.1	140
A7. (P3) Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist–Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. <i>Materials</i> 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.		3.1	140
A8. (P4) Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Mix and match: twist-bend nematic behaviour in liquid crystal dimer mixtures of the CBO _n OCB. <i>Liq Cryst.</i> 2025, 1–17, doi:10.1080/02678292.2025.2517869.		2.4	100
Sumaryczny IF/suma punktów MNiSW:		27.4	1000
Indeks Hirscha (30.06.25)	wg Scopus:	5	
	wg Web of Science:	5	
	wg Google Scholar:	5	
Liczba cytowań (30.06.25)	wg Scopus:	46	
	wg Web of Science:	48	
	wg Google Scholar:	58	

5.2. Prezentacja wyników badań na konferencjach naukowych

W trakcie kształcenia w Szkole Doktorskiej wzięłam udział w 4 zagranicznych i 3 krajowych (w tym 2 międzynarodowych) konferencjach naukowych. Wyniki zaprezentowałam w postaci 3 prezentacji ustnych i 5 plakatów naukowych. W przypadku prezentacji współautorskich, autor wygłaszający został oznaczony podkreśleniem.

Miejsce, data	Nazwa konferencji, rodzaj i tytuł wystąpienia, autorzy
12.10.2021 Polska, Kraków	Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej prezentacja ustna pt. „Charakterystyka przejść fazowych ciekło-krystalicznych dimerów z modulowaną fazą nematyczną metodami optycznymi oraz spektroskopii w podczerwieni” <u>Loska B.</u> , Kocot A., Arakawa Y., Merkel K.
18-22.10.2021 Polska, Karpacz	XXIII Conference on Liquid Crystals: Chemistry, Physics & Applications prezentacja ustna pt. „Do we (be)live in simulation?” <u>Loska B.</u> , Kocot A., Arakawa Y., Merkel K.
23-27.05.2022 Czechy, Harrachov	XXIV Czech-Polish Seminar: Structural and ferroelectric phase transitions plakat naukowy pt. „Molecular interactions in the twist-bend nematic phase” <u>Loska, B.</u> , Merkel K., Arakawa Y., Kocot A. plakat naukowy pt. „Dielectric relaxation in the twist-bend nematic phase of the achiral dimers” <u>Merkel. K.</u> , Loska B., Mehl G.H., Arakawa Y., Kocot A.
28.06.2022 Polska, Chorzów	XVII Seminarium “Krakowsko-Katowickie” plakat naukowy pt. „Twist-bend nematics as supramolecular structures: molecular interactions” <u>Loska, B.</u> , Merkel K., Arakawa Y., Kocot A.
24-29.07.2022 Portugalia, Lizbona	28 th International Liquid Crystal Conference ILCC2022 prezentacja ustna pt. „Structure of the twist-bend nematic phase with respect to the orientational molecular order” <u>Loska, B.</u> , Kocot A., Arakawa Y., Merkel K. plakat naukowy pt. „Spectroscopic and dft study of the structure and dynamics of the twist-bend phase” <u>Merkel. K.</u> , Loska B., Arakawa Y., Mehl G.H., Kocot A.

Miejsce, data	Nazwa konferencji, rodzaj i tytuł wystąpienia, autorzy (cd.)
c.d.	plakat naukowy pt. „Dielectric study of the twist-bend nematic structure deformation of the achiral dimers” <i>Kocot A., Loska B., Arakawa Y., Mehl G.H., Merkel K.</i>
19-29.07.2024	29 th International Liquid Crystal Conference ILCC2024
Brazylia, Rio de Janeiro	plakat naukowy pt. “Mix And Match: Twist-Bend Nematic Behavior In Liquid Crystal Dimer Mixtures” <i>Loska, B., Arakawa Y., Merkel K.</i> prezentacja ustna pt. „Unravelling the Molecular Dynamics and Intermolecular Interactions in Nematic Twist-Bend Phase: Experimental and Computational Insights” <i>Merkel K., Loska, B., Kocot A., Arakawa Y.</i>
22-25.09.2024	International Conference on Molecular Spectroscopy ICMS24,
Polska, Wojanów	plakat naukowy pt. “Infrared study of binary liquid crystal mixtures forming twist-bend nematic phase” <i>Loska, B., Arakawa Y., Merkel K.</i>
25-30.01.2025	SPIE Photonics West 2025
USA, San Francisco	plakat naukowy pt. “Fast-switching behavior in nanoscale-structured liquid crystal dimers: dielectric study insights” <i>Merkel K., Loska B., Mehl G.H., Arakawa Y., Płońska M.</i>
22-23.02.2025	International Conference on Applied Physics And Mathematics ICAPM-25,
USA, Dallas	plakat naukowy pt. “Twist-Bend Nematic Properties in Liquid Crystal Dimer Mixtures” <i>Loska, B., Arakawa Y., Merkel K.</i>

5.3. Inne aktywności naukowe

5.3.1. Staże naukowe, kursy

W trakcie kształcenia w Szkole Doktorskiej brałam udział w kilku wyjazdach naukowych oraz kursach specjalistycznych, które poszerzyły moje kompetencje badawcze w zakresie fizykochemii ciekłych kryształów, symulacji molekularnych i technik analitycznych:

- 25.09–2.10.2022 – Uczestnictwo w Letniej Szkole Ciekłych Kryształów w Bando (Francja) Zajęcia laboratoryjne i wykłady prowadzone przez ekspertów w dziedzinie ciekłych kryształów.
- 27.05–10.06.2023 – Wyjazd naukowy do San Sebastián (Hiszpania). Odbýłam tutoring naukowy z dr Kacprem Drużbickim, podczas którego zapoznałam się z technikami symulacji dynamiki molekularnej układów ciekłokrystalicznych. Zostałam również wprowadzona w technikę Flash DSC, która pozwala badać wpływ dynamiki przejść fazowych na zakresy temperaturowe występowania faz ciekłokrystalicznych.
- 1.04–29.06.2024 – Trzymiesięczny staż naukowy w Toyohashi University of Technology (Japonia). Prowadzony w ramach projektu NAWA Preludium Bis. Podczas stażu wraz z prof. Yukim Arakawą realizowałam badania związane z analizą struktury i uporządkowania mieszanin dimerów ciekłokrystalicznych.

5.3.2. Projekty naukowe

- Kierowniczka i wykonawczyni projektu NAWA PRELUDIUM BIS – badania nad stabilnością fazy twist-bend w mieszaninach ciekłokrystalicznych; staż badawczy w Toyohashi University of Technology (Japonia), 2024; finansowanie: NAWA (37 000 zł)
- Główna wykonawczyni projektu NCN – *Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend materiałów ciekłokrystalicznych*; kierownik: dr hab. Katarzyna Merkel, prof. UŚ; 2021–2025

5.3.3. Stypendia i nagrody

- Stypendium projakościowe dla doktorantów na rok akademicki 2022/2023
- I nagroda za najlepszą pracę magisterską z zakresu ciekłych kryształów (2020–2021) przyznana przez Polskie Towarzystwo Ciekłokrystaliczne podczas XXIII Conference on Liquid Crystals, Karpacz, 18–22.10.2021

- Best Presentation Award w konkursie Young Researcher Competition za plakat naukowy, XXIV Czech–Polish Seminar on Structural and Ferroelectric Phase Transitions, Harrachov, 23–27.05.2022
- Bruker Customer Excellence Award za najlepszy plakat naukowy na konferencji International Conference on Molecular Spectroscopy (ICMS24), Wojanów, 22–25.09.2024
- Wyróżnienie JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego w XVII edycji konkursu dla wybitnych doktorantów

5.3.4. Działalność organizacyjna

- Pomysłodawczyni i prowadząca warsztaty „Świat druku 3D” dla uczniów szkół ponadpodstawowych w ramach III Ogólnopolskiego Dnia Inżynierii Materiałowej; Śląskie Międzyuczelniane Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych, 28.03.2025

6. CYKL PUBLIKACJI STANOWIĄCY PODSTAWĘ ROZPRAWY

6.1. Dane bibliograficzne cyklu publikacji

Nr	Dane bibliograficzne	IF	PM
P1	Kocot, A.; Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. <i>Phys. Rev. E</i> 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.		140
P2	Merkel, K.; Loska, B. ; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? <i>Int. J. Mol. Sci.</i> 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018.		140
P3	Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist-Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. <i>Materials</i> 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.		140
P4	Loska, B. ; Arakawa, Y.; Merkel, K. Mix and match: twist-bend nematic behaviour in liquid crystal dimer mixtures of the CBO _n OCB. <i>Liq Cryst.</i> 2025 1–17, doi:10.1080/02678292.2025.2517869.		100
Sumaryczny IF/suma punktów MNiSW:			520

6.2. Treść artykułów będących podstawą rozprawy

Przedruk za zgodą wydawcy: Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K., Physical Review E, 105, 044701-1, 2022. Copyright © 2022 American Physical Society.

Structure of the twist-bend nematic phase with respect to the orientational molecular order of the thioether-linked dimers

Antoni Kocot^{1,*}, Barbara Loska^{1,‡}, Yuki Arakawa^{2,§} and Katarzyna Merkel^{1,*,||}

¹*Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, Chorzów 41-500, Poland*

²*Department of Applied Chemistry and Life Science, Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan*



(Received 25 January 2022; accepted 9 March 2022; published 5 April 2022)

An analysis of the IR absorbance for the segmented functional groups of liquid crystal dimers mesogen and linker enabled the orientation order to be determined and information about the dipole interactions in the nematic and twist-bend nematic phases to be obtained. The long axis orientational order increases as the temperature decreases in the nematic phase, although much more slowly than for the classical nematics, and then reverses this trend in the twist-bend nematic phase due to the tilt of the molecules. In the nematic phase, the short axis of the molecule performs an isotropic uniform rotation and has a uniaxial alignment. In the twist-bend nematic phase, however, biaxial ordering occurs and grows significantly in accordance with the helical deformation of the director. Changes in the mean absorbance in the twist-bend nematic phase were observed: a decrease for the longitudinal dipole at the nematic-twist-bend nematic phase transition, thus emphasizing the antiparallel axial interaction of the dipoles, while the absorbance of the transverse dipoles remains unchanged up to 340 K, and then the latter become parallelly correlated.

DOI: [10.1103/PhysRevE.105.044701](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.044701)

I. INTRODUCTION

An ongoing topic in the science of liquid crystals (LCs) is understanding the interrelationships between the molecular shape and macroscopic self-organization and creating new ordering systems with a new symmetry. The problem of symmetry breaking and symmetry transformation from a molecular to macroscopic (phase) system is one of the most important issues in searching for and studying new LC materials. A perfect example of such a situation is the discovery of the spontaneous formation of the chiral order in fluids, as was evidenced by the macroscopic chiral domains in liquids of achiral bent molecules [1,2]. The latest and most exciting manifestation of spontaneous chirality in the LC of achiral molecules is the twist-bend nematic (N_{TB}) phase, which was initially proposed theoretically [3–6], then experimentally confirmed [7–11] and intensively studied in many systems of bent molecules [12–25], in particular, the cyanobiphenyl (CB) dimers (CBC n CB, $n = 7,9,11$) [8,9,11,15,26–28] and terphenyl-based dimers (DTC n C5, $n = 7,9,11$) [29–33]. In the N_{TB} phase, the molecules simultaneously bend and twist in space forming a helix of the average long molecular axis (director). The structure of the N_{TB} phase lacks a coherent modulation of the density that accompanies the helix [34], and resonant x-ray diffraction, which describes the molecular orientation, revealed a helical phase periodicity

[20,24,27,28,35–41]. An unusual feature of this phase is its very short pitch, which is often much smaller than 10 nm. How the helical phase remains a fully three-dimensional liquid in the presence of such a strong, consistent internal orientation order remains an open question. It is also puzzling why molecules with a curved shape first form a nematic (N) phase, which is characteristic of calamitic molecules, and then a twist-bend phase. In this paper, we will try to answer the above-mentioned questions. We employed Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to study the orientational order of cyanobiphenyl-based dimer series to solve this problem. Infrared spectroscopy for anisotropic systems provides information on the orientation of the individual functional groups of molecules as well as specific intra- and intermolecular interactions. The single most characteristic property of a liquid crystalline phase is the orientational order of its constituent molecules as measured by second-rank order parameters, $S_{\alpha\beta}$, which was introduced by Saupe for the uniaxial phases [42,43]:

$$S_{\alpha\beta}^l = \langle \frac{1}{2}(3l_{i,\alpha}l_{i,\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \rangle, \quad (1)$$

where $\langle \cdot \rangle$ signifies the average and $l_{i,\alpha}$, $l_{i,\beta}$ are the cosine of the angle between the molecular axis α, β and the laboratory axis i ($i = X, Y, Z$).

Determining the degree of ordering becomes possible if individual components of absorbance in a laboratory system are expressed as a function of the orientation of the corresponding transition dipole moments as below:

$$A_{X,Y}/A_0 = 1 + S \left(\frac{3}{2} \sin^2 \sigma - 1 \right) + \frac{1}{2} D \sin^2 \sigma \cos 2\varphi, \quad (2a)$$

$$A_Z/A_0 = 1 + S(2 - 3\sin^2 \sigma) - D \sin^2 \sigma \cos 2\varphi, \quad (2b)$$

*These authors contributed equally to this work.

[†]antoni.kocot@us.edu.pl

[‡]barbara.loska@us.edu.pl

[§]arakawa.yuki.xl@tut.jp

^{||}Corresponding author: katarzyna.merkel@us.edu.pl

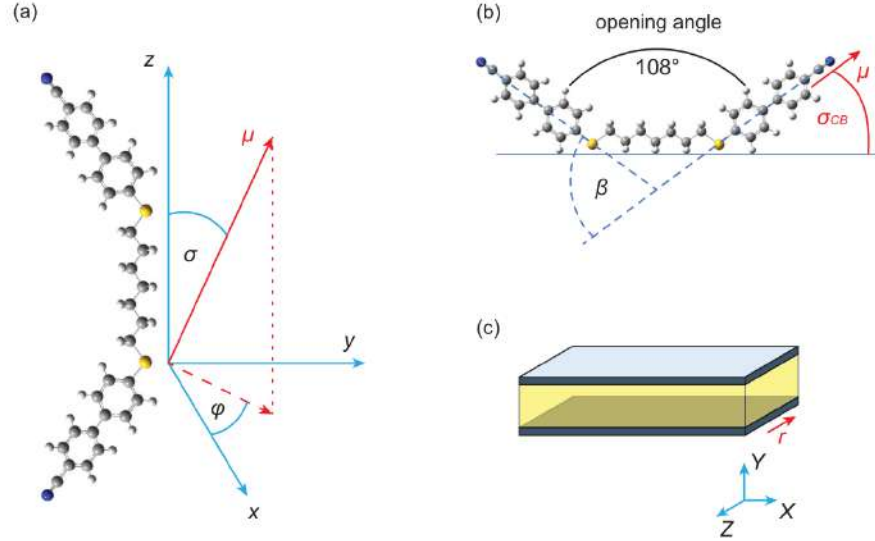


FIG. 1. (a) Molecular frame of reference: z : long axis (bowstring); x : normal axis to the bent plane; y : bow arrow axis; σ : polar angle (between transition dipole μ and the z axis of the molecule); φ is the azimuthal angle that the transition dipole makes with the x - z plane. (b) Optimized molecular structure of the CBSC7SCB molecule using the DFT method [B3LYP/G-311G(d, p)]. σ_{CB} is the polar angle of the arm [$\sigma_{CB} = (180^\circ - 108^\circ)/2 = 36^\circ$]. (c) The orientation of the laboratory frame (X, Y, Z) for the planar sample. In the nematic phase, Z was an axis along and Y was perpendicular to the optical axis (the optical axis coincided with the rubbing direction). In the N_{TB} phase, Z coincided with the helix axis, which was the symmetry elements of the N_{TB} phase.

where A_0 is the average absorbance equal to $(A_X + A_Y + A_Z)/3$, σ is the polar angle between the transition dipole (μ) and the z axis of the molecule, and φ is the azimuthal angle that the transition dipole makes with the x - z plane in a molecular system (see Fig. 1). The various values of the σ angle for the different bands were obtained from a molecular structure simulation (see the Results and Discussion section). In the paper for bent dimers, the temperature dependencies of two orientational order parameters were determined: one that describes the orientational order of the long axis (S parameter) and one that describes the molecular biaxiality parameter D :

$$S = S_{zz}^Z, D = S_{xx}^Z - S_{yy}^Z. \quad (3)$$

The parameter S is the measure of the increase in the compatibility of the long molecular z axis with the Z axis of the laboratory reference system. At the same time, D describes the rotational biasing of the short molecular axes.

Here, we report on an FTIR study for two groups of dimers: a symmetric one containing the thioether linking groups (C-S-C) with the acronym CBSC n SCB ($n = 5, 7$) and the ether linking groups (C-O-C) with the abbreviation CBOC n OCB ($n = 7$) and an asymmetric one that contains both the ether and thioether linking groups, CBSC n OCB ($n = 5, 7$). By comparing the ordering parameters for different dimer segments: the cyanobiphenyl core, which represents the dimer arms, the central alkyl linker, and the bridges connecting the rigid core to the linker, we investigated the bending of the molecule in the N phase. In the N_{TB} phase, the orientational order parameter reverses its trend due to the helical tilt of the director. Using the N_{TB} order parameter ratio and the

extrapolated trend from the N phase, we calculated the tilt angle of the molecules in the N_{TB} phase. The assessment of the local director bending might also be useful [44,45]. Based on the obtained results combined with the data obtained from the resonant x-ray scattering [24,41], can we answer the question of whether the molecular biaxiality parameter predicts the local director bend, and consequently, the periodicity of a helical structure.

II. EXPERIMENT

A. Materials

The bending angle of the molecules and the stability of the N_{TB} phase are largely dependent on the nature of the bonds connecting the rigid mesogenic arms and the linker. Two groups of dimers were investigated in the study: symmetrical and asymmetric dimers, the mesogenic group of which is cyanobiphenyl (CB), and the linker contained seven or nine units or functional groups (methylene, thioether, or ether groups). The series of symmetrical dimers included the material with the acronym CBC9CB, which contained nine methylene groups in a linker, then the material CBOC7OCB, in which an ether bridge linked the cyanobiphenyls with an alkyl chain with seven methylene groups and the thioether dimers (CBSC n SCB), in which a thioether bridge linked the cyanobiphenyls with a chain alkyl with five or seven methylene groups. In the asymmetric dimers with the acronym CBSC n OCB, the mesogens were linked on one side to an alkyl chain by a thioether bridge and on the other by an ether bridge. All of the thioether or ether compounds (CBSC n SCB,

CBSC n OCB, CBOC7OCB) were synthesized and developed in collaboration with Professor Y. Arakawa from the Department of Organic Chemistry of the Toyohashi University of Technology in Japan [46,47].

B. FTIR experiment

The samples for the IR studies were aligned between two optically polished zinc selenide (ZnSe) and potassium bromide (KBr) windows. The windows were spin coated with an SE-130 commercial polymer aligning agent (Nissan Chemical Industries, Ltd) in order to obtain a homogeneous alignment. The cells were assembled with a parallel positioning of the rubbing direction, and Mylar foil was used as a spacer. The thickness of the fabricated cells was determined to be in the range 5.1–5.6 μm by the measurements on the interference fringes using a spectrometer interfaced with a PC (Avaspec-2048). The samples were capillary filled by heating an empty cell 5° below the transition to the isotropic phase in the N phase. The quality of the alignment was tested using polarizing microscopy. The textures of the samples were monitored using a polarizing microscope (Olympus BX56). Figure 1 shows the structure of a thioether dimer (CBSC7CB) as an example and the molecular and laboratory reference system that was used in the FTIR experiment and in the calculation of the order parameters.

In this study, an Agilent Cary 670 FTIR spectrometer was used to record the infrared spectra. The spectra for the ordered samples were recorded at a resolution of 2 cm^{-1} . In order to improve the data quality, the spectra were collected multiple times (32 scans). The measurements were taken using slow cooling and heating at a rate of 0.5 K/min. For the samples with a thioether bridge (CBSC7SCB, CBSC7OCB), an additional measurement was taken with a faster cooling rate (4 K/min) in a temperature range from a few degrees above the N - N_{TB} transition until the solid phase (glass or crystal) was obtained. The faster cooling rate near the N - N_{TB} transition temperature had a fundamental impact on the width of the N_{TB} phase for the samples with a sulfide bridge. The temperature of the samples was stabilized using a PID temperature controller with an accuracy of 2 mK. The experiment was performed using the transmission method with a polarized IR beam. An IR-KRS5 grid polarizer was used to polarize the IR beam. The IR spectra were measured as a function of the polarizer rotation angle in the range 500–4000 cm^{-1} of wave numbers.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Orientational order in the nematic phase

The analysis of the IR spectra towards the calculation orientational order requires knowledge of various angles in the molecular system. Some of these angles are acknowledged to be critically important for the calculations. Molecular structures of the CBSC5SCB, CBSC7SCB, CBSC5OCB, and CBSC7OCB molecules and the harmonic vibrational force constants and absolute IR intensities were calculated using a density functional theory (DFT) [B3LYP/G-311G (d , p)]. Some details are described in the Supplemental Material [48]. For the study of the structure in a realistic density of a sys-

tem, we also optimize the molecule structure in a system with its nearest neighboring molecules for symmetric dimers CBSC7SCB; see Fig. S1 of the Supplemental Material [48]. The density-functional theory (DFT) calculations of the theoretical vibrational frequencies for symmetric dimers predict the coupling between vibrations in the dimer's same units (tween units). As a result, two vibrations are expected: the first due to the asynchronous vibration of the corresponding units and the second due to their synchronous swing [32,33,49]. Suppose the elementary units vibrate along the para axis of the rigid core (arm). In that case, the asynchronous vibration produces a transition dipole along the bowstring axis of the dimer. In contrast, the transition dipole has a synchronous swing, which is along the bow arrow axis. The frequencies of the asynchronous mode are higher than the synchronous frequencies. The coupling is significant if the vibrations involve the linker group; then the frequencies of the asynchronous mode are significantly higher than the synchronous frequencies. Otherwise, the coupling is relatively weak, and the resulting frequencies of the synchronous and asynchronous modes are very close to each other and, in reality, not possible to be deconvoluted. In practice, such vibrations can be treated as uncoupled. Thus, their dipole moment remains oriented almost along the para axis of the mesogen core unit.

The simplest way to calculate the S parameter is to use a band with a longitudinal transition dipole ($\mu_{\parallel}$). Then, the S -order parameter can be calculated using the A_Z or A_X component of the absorbance, Eq. (2). Please remember that A_0 is temperature dependent and is calculated as $A_0 = (A_Z + 2A_X)/3$. It can be shown that for symmetric dimers (CBSC5SCB and CBSC7SCB), only the 1098 cm^{-1} band has a transition dipole along the long molecular axis. Moreover, for the asymmetric dimers CBSC5OCB and CBSC7OCB, a few bands, e.g., 1098 and 1000 cm^{-1} , are almost along the long molecular axis. The band that is located at the wave number of 1098 cm^{-1} can be assigned to the deformation vibrations of the C-H group in the benzene ring plane (βCH ip CB; ip: in the plane of benzene). This vibration is complex and also involves a thioether linkage and therefore is associated with the asymmetric stretching vibration of the $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$ group (βCH ip CB + $\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{S}$; as: asymmetric vibration; Ar: aromatic ring). This vibration is extremely sensitive to any conformational changes of the dimer. On the other hand, the band at 1000 cm^{-1} is assigned to the breathing deformation vibration of the C-C atoms in the benzene ring (βCC ip CB). The polar angle can be estimated to be $\sigma < 5^\circ$. The comparison of the experimental spectrum of the CBS7SCB with the theoretical spectrum for different conformations is presented in Figs. S2 and S3 of the Supplemental Material [48]. For such a case, the second term in Eq. (2a) can be neglected (as the D parameter in the nematic phase is expected to be small) and the order parameter can be calculated directly using the absorbances of a single band,

$$S = (A_Z/A_0 - 1)/(2 - 3\sin^2\sigma). \quad (4)$$

Figure 2 shows the order parameters of the long molecule axis for the asymmetric dimers (CBS5OCB, CBS7OCB), which were calculated from the 1000 cm^{-1} band and for the symmetric dimers (CBS5SCB, CBS7SCB), which were calculated from the 1098 cm^{-1} band.

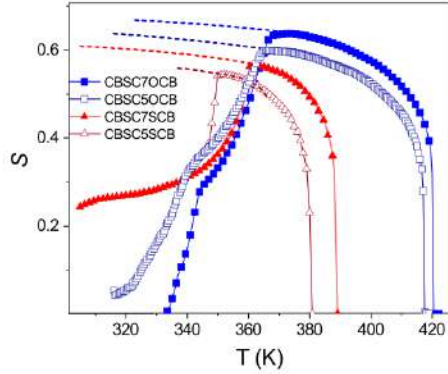


FIG. 2. Comparison of the S -order parameters of the long molecule axis of the thioether dimers. Calculated from the 1098 cm^{-1} band for the symmetric dimers (CBSC n SCB) and from the 1000 cm^{-1} band for the asymmetric dimers (CBSC n OCB). Dashed lines: fitting experimental data using the power law Eq. (5). Symmetric dimers: $\triangle$, CBSC5SCB; $\blacktriangle$, CBSC7SCB. Asymmetric dimers: $\square$, CBSC5OCB; $\blacksquare$, CBSC7OCB.

However, for the other cyanobiphenyl bands (2200 , 1600 , 1485 cm^{-1}), the transition dipole was significantly inclined from the long molecular axis because the vibrations of the counterparts in the dimer were almost decoupled from one another (see Fig. 3). The inclination angle was somehow associated with the bend angle $\sigma \cong \beta/2$, see Fig. 1(b), but also depended on the population of other (not all-*trans*) conformers. Figure 3 shows the order parameters of the rigid core (para axis of the cyanobiphenyl), which was calculated from the 1600 cm^{-1} band absorbances that can be assigned to the benzene ring vibration (ν_{CC} ip CB). It is clear that the more bent dimers were less compatible for creating the nematic order. Thus, the inclination angle must have a significant impact on the orientational order parameter. Increasing the inclination angle reduced orientational order relatively, i.e.,

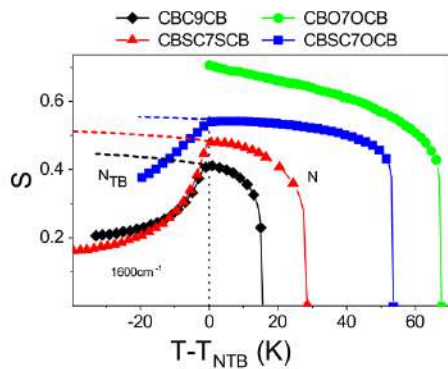


FIG. 3. Comparison of the S_{CB} -order parameters of the para axis of the rigid core (arms of the dimer). Calculated from the 1600 cm^{-1} band for all of the dimers. Symbols: $\bullet$, CBO7OCB; $\blacksquare$, CBSC7OCB; $\blacktriangle$, CBSC7SCB; $\blacklozenge$, CBC9CB. Dashed lines: fitting experimental data using the power law Eq. (5).

the temperature dependence became weaker with a decrease in temperature. As a result, the whole range of S dependence in the N phase could not be reproduced by a power law (with the one critical exponent):

$$S = S_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \quad (5)$$

This behavior was more evident when we compared the temperature dependencies of the dimers that formed the N_{TB} phase and had the same number of atoms in the linkage as that of the CBO7OCB dimer; see Fig. 3. The temperature dependence of the S_{CB} parameter for the CBO7OCB dimer, which was calculated for the 1600 cm^{-1} band, could be well fitted by power law (5) with the critical exponent $\cong 0.20$. Conversely, for the dimers that formed the N_{TB} phase, the temperature dependence of S_{CB} became significantly less steep after cooling.

It appeared that they formed a twist-bend deformation locally. This can be explained by the condensation of the structure, which was determined by the free volume and dense packing of the molecules, which are dependent on molecular shape [50,51]. It is crucial to estimate the inclination angle, i.e., the polar angle of the CB group σ_{CB} , as it can provide information about the behavior of the molecular bends with temperature. To do this, one should first calculate the order parameter S_{CB} of the para axis of the cyanobiphenyl unit, $S_{\text{CB}} = (A_z/A_0 - 1)/2$. The latter is understood as an S parameter of the molecule long axis by a factor $3/2\cos^2\sigma_{\text{CB}} - 1$, which is the Legendre polynomial P_2 :

$$S_{\text{CB}} = SP_2(\cos\sigma_{\text{CB}}). \quad (6)$$

Then, we can estimate σ_{CB} , which is an argument of the P_2 Legendre polynomial. The inclination angle was found to be 23° , 20° , 15° , and 13° for CBSC5SCB, CBSC7SCB, CBSC5OCB, and CBSC7OCB, respectively. These were well below their expected values for all of the *trans* conformers and indicated a significant contribution of the more straightened conformers in the nematic phase range.

It is also possible to use the transversal transition dipole moment ($\mu_{\perp}$) to calculate the orientation order of both the short and long molecular axes. In the FTIR spectra of the thioether dimers (CBSC n SCB, CBSC n OCB), we found three bands with a transversal dipole: one at 520 cm^{-1} , which could be assigned to the C-C groups that were out of the benzene plane vibration. This band also involved a thioether bridge and made a significant contribution to the deformation vibration of the sulfur atom (γ_{CC} op CB + δCS ; op: out of the benzene plane). Other perpendicular bands were located at the wave numbers 812 cm^{-1} and were associated with the vibrations of the C-H groups that were out of the benzene plane (γ_{CH} op CB) and at 1395 cm^{-1} , which were assigned to the in-plane deformation of the C-H groups (β_{CH} ip CB). For the ether dimers (CBSC n OCB, CBOC n OCB), we additionally observed a new maximum at 820 cm^{-1} . This complex band, apart from the fact that it was engaged in the deformation vibrations of the C-H group that were out of the benzene plane, also involved the symmetrical stretching vibration of the C-O group (γ_{CH} op CB + ν_s COC; s : symmetric vibration).

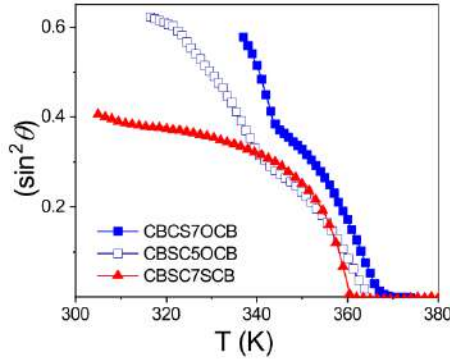


FIG. 4. The sine squared of the tilt angle of the long molecular axis. Determined from the absorbances of the 1098 and 1000 cm^{-1} bands. Symbols: $\blacksquare$, CBSC7OCB; $\square$, CBSC5OCB; $\blacktriangle$, CBSC7SCB.

In this case, we had to find two variables, S and D ; thus at least two bands had to be considered in order to solve the problem. In the N phase, however, it was shown that the D -order parameter was negligible, and therefore, the S parameter was obtained from the absorbance component of the transversal band (1395, 812 or 820, and 520 cm^{-1}) using

$$S_{ap} = 2A_x/A_0 - 2. \quad (7)$$

B. Orientational order in the twist-bend nematic phase

At the transition to the N_{TB} phase, the temperature dependence reversed its increasing trend after cooling. This behavior was caused by the gradual tilting of the molecules with respect to the aligning direction. As a result, the order parameter declined from its trend in the N phase, which was extrapolated by power law (5); see Fig. 2. The extrapolation of the S parameter from the N phase (S_N : order parameter of the long axis of the dimer in the N phase) was performed in a temperature range of more than 15 K above the N - N_{TB} transition. As can be seen from the experimental values in the N_{TB} phase, the S parameter was reduced by the P_2 Legendre polynomial with respect to the extrapolated parameters (the S_{TB} order parameter of the long axis of the dimer in the twist-bend phase):

$$S_{TB} = S_N P_2(\cos \theta), \quad (8)$$

where θ is the cone angle of the helix (indicates the tilt of the long molecular axis in the N_{TB} phase). Figure 4 shows the sine squared of the tilt angle of the long molecular axis, which was calculated using Eq. (8).

C. Surface anchoring of the dimers

As follows from Eq. (2), the average band absorbance A_0 was related to the product of $[\frac{d\mu}{dQ}]^2$ [52] and the number density (number of molecules per unit volume). In the range of the N phase, this clearly followed a formula, i.e., the average absorbance increased as the number density of the molecules, which incidentally confirmed that the transition dipole appeared to be constant in this temperature

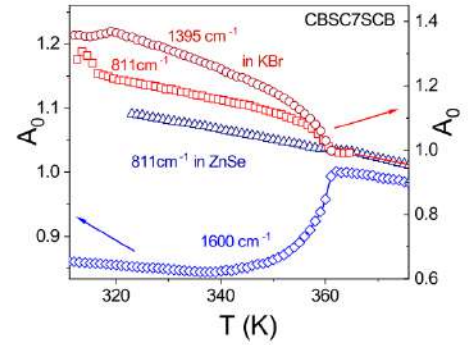


FIG. 5. Comparison of the average absorbance behavior for several bands (811, 1395, and 1600 cm^{-1}) of the thioether dimer (CBS7SCB) as a function of temperature depending on the different surface anchoring effects. KBr substrate: $\circ$, β CH ip CB at the 1395 cm^{-1} ($\mu_{\perp}$); $\square$, γ CH op CB at 811 cm^{-1} ($\mu_{\perp}$). ZnSe substrate: $\triangle$, γ CH op CB at 811 cm^{-1} ($\mu_{\perp}$); $\diamond$, ν CC benzene ring at 1600 cm^{-1} ($\mu_{\parallel}$).

range. In the temperature range below the N_{TB} transition, the behavior was dependent on the substrate of the cell windows and was different for the symmetric and asymmetric dimers.

For the symmetric CBS7SCB dimer, in the cell composed of polycrystalline ZnSe windows, the average absorbance of the transversal dipole (811 cm^{-1}) maintained its trend until the temperature of crystallization. In contrast, the band absorbance that corresponded to the longitudinal transition dipole at 1600 cm^{-1} (or 2300 cm^{-1} , which was assigned to the stretching vibration of the cyano group, ν CN) underwent a significant decrease just after entering the N_{TB} phase; Fig. 5. This behavior clearly indicated that the longitudinal dipoles of the neighboring cyanobiphenyl groups had a tendency to create antiparallel arrangements with respect to each other. The strong dipole of the CN group induced a dipole in the adjacent biphenyl molecule. As a result, we observed the intermolecular van der Waals interactions (more precisely, the London dispersion forces), which led to the stabilization of the N_{TB} phase. We expected that a nanosegregation process might occur along the Z axis of the system.

This behavior has already been reported for cyanobiphenyl LC, which had an overlapping of both ends of the molecules [50,53]. At the same time, few changes were observed in the perpendicular direction as the absorbance of the transversal dipoles remained unchanged. In the cell composed of polycrystalline ZnSe windows, the average absorbance of the transversal dipole (811 cm^{-1}) maintained its trend until the crystallization temperature was reached. However, this behavior changed when we inserted a dimer between the KBr crystalline windows.

Then, in the transition to the N_{TB} phase, we observed an increase in absorbance for the transversal dipole. This increase was even greater for the absorbance of the 1395 cm^{-1} band; see Fig. 5. This difference was probably due to the slightly different azimuthal angle that was created by the corresponding transition dipole moment (1395 or 811 cm^{-1}) with the

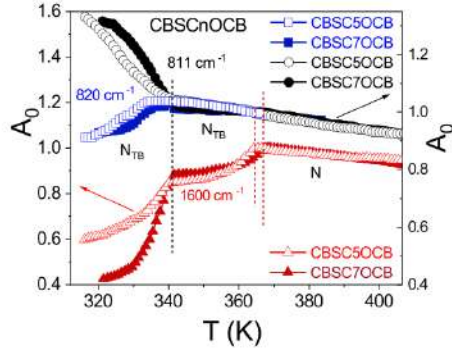


FIG. 6. The average absorbance behavior for several bands (811, 820, and 1600 cm^{-1}) of the asymmetric thioether dimers (CBSC n OCB) as a function of temperature. Absorbances of the transversal dipole ($\mu_{\perp}$): 811 cm^{-1} (γ CH op CB for the rigid core with a sulfur linkage C-S-C), $\circ$, CBSC5OCB; $\bullet$, CBSC7OCB; 820 cm^{-1} (γ CH op CB for the rigid core with an oxygen linkage C-O-C), $\square$, CBSC5OCB; $\blacksquare$, CBSC7OCB. Absorbance of the longitudinal dipole ($\mu_{\parallel}$): 1600 cm^{-1} (ν CC benzene ring), $\triangle$, CBSC5OCB; $\blacktriangle$, CBSC7OCB.

x - z plane of the dimer. It appeared the polar interaction with crystalline KBr influenced the orientation of the transversal dipoles of the dimer and likely induced the biaxiality of the N_{TB} phase [54,55].

For the asymmetric dimers (CBSC n OCB), we could clearly distinguish two regions of the temperature range of the N_{TB} phase: the first extending more than 20 K below the N - N_{TB} transition temperature and the next below ~ 340 K and approaching almost room temperature. In the first region, the transversal dipole's absorbances maintained their trend (due to an increase in the number density) until the temperature was 340 K, which was similar to the CBSC7SCB dimer in the ZnSe substrate. However, the band absorbance 1600 cm^{-1} (or 2300 cm^{-1}) dropped significantly on entering the N_{TB} phase (Fig. 6) for the same reason as for the CBSC7SCB dimer. By contrast, in the lower temperature region below 340 K, the lateral dipole changed its behavior with a decreasing temperature and disappeared from the trend that was associated with the density number, which was accompanied by another absorbance drop of the longitudinal dipole.

Such behavior of the absorbance of the transversal dipole may indicate that some new intermolecular interactions had led to the orientation of the bond. It seems that the sulfur group is either involved in the London dispersion forces, π -stacking interactions, or in specific hydrogen bonds with neighboring molecules. It is worth noting that the vibration involving the sulfur linkage ($\sim 811 \text{ cm}^{-1}$) had an increase in absorbance while that of the oxygen linkage ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$) had a decrease in absorbance.

Such a difference in the behavior of the transverse dipoles suggests that the phase symmetry was no longer uniaxial. This was probably induced by the interaction of the transversal dipoles with the cell substrate [56,57]. Moreover, the most probable conformations of the dimers changed and became specific due to the possible rotation around the sulfur bridge.

Considering the high rotational barrier around the bond connecting the cyanobiphenyl to the alkyl linker, which is much higher in the case of the oxygen bridge than for the sulfur bridge [41], we expected that the oxygen bridge with phenyl group would remain in the z - y plane. In contrast, the sulfur bridge might rotate by some significant angle with respect to the plane of the phenyl. If we assume that the absorbance changes at 340 K were due to the order rearrangement (phase reorganization), we might consider a phase biaxiality.

Mandle *et al.* performed a detailed study of bent dimers with different linking groups that yielded a variety of bend angles and linker flexibility [58]. They showed that the N_{TB} phase could accommodate a range of bend angles, but that the alkyl linker provided the most thermodynamic stability for the phase. Archbold *et al.* followed up this study by calculating the conformational distributions for several of the reported materials [59]. They found that the thermodynamic stability of the N_{TB} phase results not only from the average bend angle of the molecule but is also dependent on the distribution of the conformers of the N_{TB} -forming LC and the flexibility of the spacer. The relationship between the molecular bend and the properties and stability of the N_{TB} phase is still not clear. The LC community has yet to settle on the underlying molecular design rules for N_{TB} materials, which help guide a chemical synthesis beyond meeting the essential requirement of a molecule with a bend. This issue will continue to be a challenge in the future.

D. Molecular biaxiality

Figure 7 compares the temperature dependence for the uniaxial S -order parameter that was calculated from the vibration with a longitudinal dipole with the apparent parameter that was calculated for the transverse dipole. It is worth noting that the increasing difference between $S_{ap} = 2A_X/A_0 - 2$ [Eq. (7)], which was obtained for the transverse transition dipole, did not follow the value that was reported for the longitudinal dipole S . This clearly indicates that the molecular biaxiality D cannot be further ignored in the N_{TB} phase. Therefore, it is worth determining the biaxiality parameter D by using the absorbances A_X and A_0 of the transverse dipole and the order parameter for the long molecular axis and the S parameter as follows using Eq. (1): $D = 2A_X/A_0 - 2 - S$.

Figure 8 shows the temperature dependence of the calculated molecular biaxiality for the asymmetric dimers (CBSC5SOB, CBSC7OCB) and the symmetric CBSC7SCB dimer in the temperature range of the N_{TB} phase. The results were calculated for two bands: 1098 cm^{-1} , which corresponds to the longitudinal dipole, and 811 cm^{-1} , which describes the transverse dipole for the CBSC n SOB dimers. In the case of the CBSC7SCB dimer, we selected the band at 1395 cm^{-1} as the transverse dipole.

By the definition of the pitch, we have $q \equiv d\alpha/dz$, and from the geometry of the helix, we can connect q [41] with the bend magnitude of the helix, $B = q\cos\theta\sin\theta$ [44], where α is the azimuthal rotation of the director per half the molecule length, d_2 (see in Fig. 9). Then, the molecular bend can also

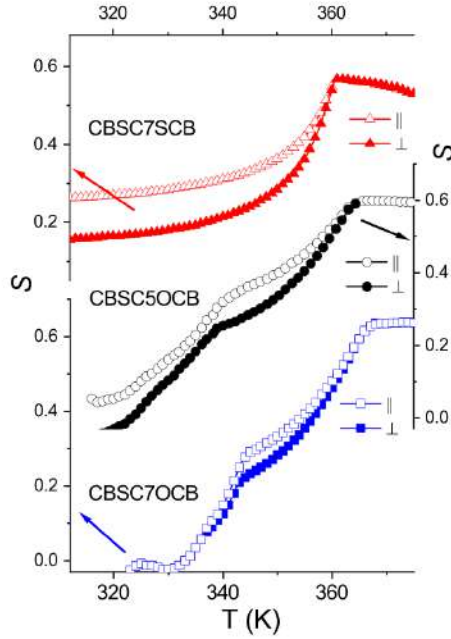


FIG. 7. Comparison of the temperature dependence for the uniaxial S -order parameter that was calculated from the vibration with a longitudinal dipole ($\parallel$) with the apparent parameter S_{ap} that was calculated for the transverse dipole ($\perp$). Open: S for the longitudinal dipole ($\parallel$) calculated from the mode at 1098 and 1000 cm^{-1} for the symmetric (CBSC7SCB) and asymmetric dimers (CBSC5OCB, CBSC7OCB), respectively. Solid: transverse dipole ($\perp$) calculated from the mode at 811 cm^{-1} for all of the dimers.

be associated with the bend magnitude of the helix:

$$\sin \beta = \tan(\alpha/2) \sin \theta \cong 0.5d_2q \cos \theta \sin \theta. \quad (9)$$

It was already shown [45] that the director bending, $\sin \beta / (d_2 \cos \theta)$, is linearly dependent on $\sin \theta$. In a molecular system, however, the bending vector has to be considered statistically, and therefore its actual size, $\langle \sin^2 \beta \rangle^{0.5}$, is the result of transforming the bend of the molecule, $\sin \beta$, into its statistically averaged value, i.e., the view of the molecule that is perceived by the system:

$$\langle \sin^2 \beta \rangle \cong D \sin^2 \theta. \quad (10)$$

As a result, the molecular biaxiality parameter D due to Eqs. (9) and (10) is accordingly dependent on $\sin^2 \theta$,

$$D \cong \langle \sin^2 \beta \rangle / (d_2^2 \sin^2 \theta) \cong C \sin^2 \theta, \quad (11)$$

where $C = (d_2 \sin \beta)^{-2}$ is the slope of “ D vs $\sin^2 \theta$.” As was previously shown for terphenyl dimers [33], the D parameter can be associated with the square of the tilt angle; Fig. 10.

We compared the behavior of several series of LC dimers. The chemical nature of the linking groups between the mesogenic units and the spacer was systematically varied in order to include methylene, ether, and thioether units. For the dimers containing an odd number of atoms in the spacer, the ether linked is the most linear and the thioether linked is the most

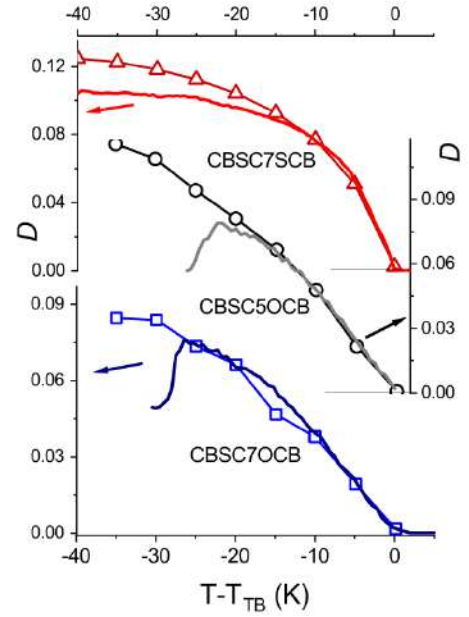


FIG. 8. Molecular biaxiality parameter (D). Solid lines: navy, CBSC7OCB; black, CBSC5OCB; red, CBSC7SCB. The local bending, $\langle \sin^2(\beta_2) \rangle$ calculated for the dimers: $\square$, CBSC7OCB; $\circ$, CBSC5OCB; $\triangle$, CBSC7SCB.

bent. This increasing molecular curvature decreases the N -isotropic transition temperature and affects the birefringence of the nematic phase. Theoretical studies of the rigid V-shaped molecules predict that the N_{TB} phase formation and its stability depend on molecular curvature [60,61]. Experimentally, the N - N_{TB} transition temperature is the highest for the dimers containing a methylene spacer and is similar for the corresponding ether and thioether materials. However, the thioether

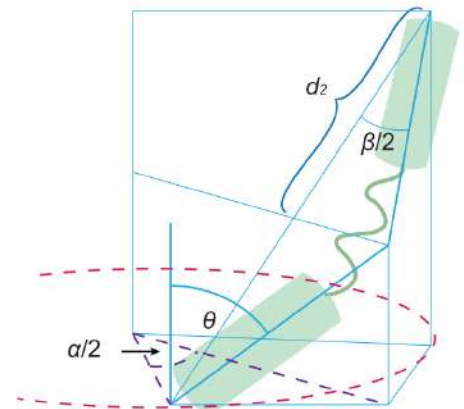


FIG. 9. Geometrical model of the helical structure composed of dimer molecules. The model shows the azimuthal rotation $\alpha/2$ of the director per half the molecule length d_2 . Here θ is the molecule tilt and is the β bend of the molecule.

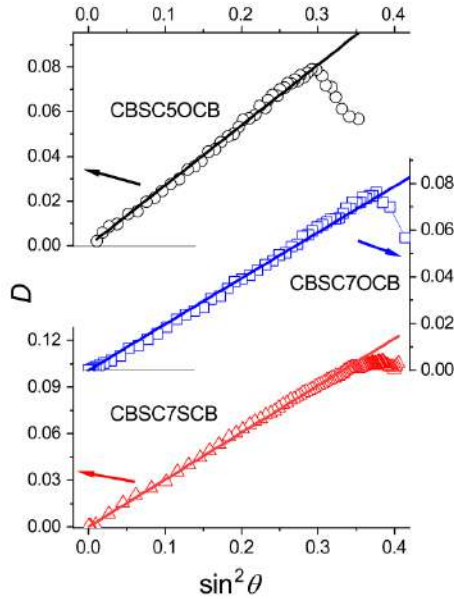


FIG. 10. Molecular biaxiality parameter D vs $\sin^2\theta$, for the thioether dimers. $\square$, CBSC7OCB; $\circ$, CBSC5OCB; $\triangle$, CBSC7SCB. Solid lines are the linear fits to the data (0.0 origin).

dimers are more bent than their methylene counterparts. It appears that the optimal molecular curvature for the formation of the N_{TB} phase is around 120° .

Surprisingly, despite the different molecular structures, the helical pitch length, which is far from the N - N_{TB} transition, corresponded to four longitudinal molecular distances in all of the studied materials. On approaching the transition to the N phase, the pitch began to unwind and the number of molecules per turn increased critically with the N - N_{TB} transition being weakly of the first order. There is much work yet to be done, both experimental and theoretical, in order to understand these fascinating systems.

IV. CONCLUSIONS

Concerning the molecule shape, the dimers that were more bent were found to be less compatible for creating the nematic order. Thus, the opening angle must have a significant impact on the orientational order parameter. An increase of bend angle relatively reduced the orientational order. Namely, the temperature dependence became weaker as the temperature dropped. The molecular biaxiality parameter was found to be

negligible in the N phase and then began to increase upon entering the N_{TB} phase. The local director deformation was found to be well correlated with the molecular biaxiality parameter D . Changes in the mean absorbance in the N_{TB} phase were observed as a result of the intermolecular interactions: a decrease for the longitudinal dipole at the N - N_{TB} transition, which emphasized the antiparallel axial interaction of the dipoles, while the absorbance of the transverse dipoles remained unchanged up to 340 K when the latter became parallelly correlated.

The main problem, which had some limitations in the results, was the great deal of difficulty in obtaining a homeotropic alignment for the cyanobiphenyl dimers. Measurements of all three components of the absorbance (A_X , A_Y , A_Z) requires at least two types of alignment (planar and homeotropic). In the case of the dimers with a cyanobiphenyl core, an attempt to determine the homeotropic order using the standard methods (a suitable surfactant or a strong magnetic field) led to a hairpin conformation of the molecules more than a bent conformation. In this paper, we determined one perpendicular and one parallel absorbance component. To calculate the average A_0 , we assumed that the perpendicular component A_X was equal to $A_0 = (A_Z + 2A_X)/3$. This approach led to the assumption that the observed twist-bend phase was uniaxial. In the case of our considerations on the surface-induced biaxiality below 340 K, it was necessary to measure the second perpendicular component in order to unequivocally calculate the biaxial phase order parameters (C , P).

This work will be the basis for developing a model that, based on the molecular parameters that are obtained from polarized FTIR spectra measurements and a DFT structure simulation, will enable the essential properties of the N_{TB} phase such as cone angle, director bending, and indirectly helical pitch to be predicted. The development of such a model will enable the theoretical estimation of the helix pitch parameter, which is extremely important when such a measurement is impossible. The most crucial issue, especially in photonic applications, is spatial periodicity.

ACKNOWLEDGMENTS

K.M. and A.K. thank the National Science Centre for funding through Grant No. 2018/31/B/ST3/03609. B.L. thanks the National Science Centre for funding through Project No. 2020/39/O/ST5/03460.

All DFT calculations were carried out using the PL-Grid Infrastructure on the ZEUS and Prometheus cluster.

Authors declare that they have no competing interests.

- [1] N. A. Clark and R. B. Meyer, Strain-induced instability of monodomain smectic a and cholesteric liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 493 (1973).
- [2] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules, *Science* **278**, 1924 (1997).

- [3] M. J. Freiser, Ordered States of a Nematic Liquid, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
- [4] I. Dozov, On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules, *Europhys. Lett.* **56**, 247 (2001).
- [5] R. Memmer, Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: A computer simulation study, *Liq. Cryst.* **29**, 483 (2002).

- [6] V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Y. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis, and G. H. Mehl, Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 167801 (2010).
- [7] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi, and H. Zimmermann, Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'', 7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal, *Phys. Rev. E* **84**, 031704 (2011).
- [8] V. P. Panov, R. Balachandran, M. Nagaraj, J. K. Vij, M. G. Tamba, A. Kohlmeier, and G. H. Mehl, Microsecond linear optical response in the unusual nematic phase of achiral bimesogens, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 261903 (2011).
- [9] L. Beguin, J. W. Emsley, M. Lelli, A. Lesage, G. R. Luckhurst, B. A. Timimi, and H. Zimmermann, The chirality of a twist-bend nematic phase identified by NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7940 (2012).
- [10] D. Chen, J. H. Porada, J. B. Hooper, A. Klitnick, Y. Shen, M. R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D. M. Walba, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, and N. A. Clark, Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 15931 (2013).
- [11] V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jákli, V. P. Panov, J. K. Vij, C. T. Imrie, M. G. Tamba, G. H. Mehl, and O. D. Lavrentovich, Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation, *Nat. Commun.* **4**, 2635 (2013).
- [12] K. Adlem, M. Čopič, G. R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R. M. Richardson, B. D. Snow, B. A. Timimi, R. P. Tuffin, and D. Wilkes, Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants, *Phys. Rev. E* **88**, 022503 (2013).
- [13] J. P. Jokisaari, G. R. Luckhurst, B. A. Timimi, J. Zhu, and H. Zimmermann, Twist-bend nematic phase of the liquid crystal dimer CB7CB: Orientational order and conical angle determined by ^{129}Xe and ^2H NMR spectroscopy, *Liq. Cryst.* **42**, 708 (2015).
- [14] M. G. Tamba, S. M. Salili, C. Zhang, A. Jákli, G. H. Mehl, R. Stannarius, and A. Eremin, A fibre forming smectic twist-bent liquid crystalline phase, *RSC Adv.* **5**, 11207 (2015).
- [15] Z. Zhang, V. P. Panov, M. Nagaraj, R. J. Mandle, J. W. Goodby, G. R. Luckhurst, J. C. Jones, and H. F. Gleeson, Raman scattering studies of order parameters in liquid crystalline dimers exhibiting the nematic and twist-bend nematic phases, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10007 (2015).
- [16] R. J. Mandle and J. W. Goodby, A twist-bend nematic to an intercalated, anticlinic, biaxial phase transition in liquid crystal bimesogens, *Soft Matter* **12**, 1436 (2016).
- [17] V. P. Panov, J. K. Vij, and G. H. Mehl, Twist-bend nematic phase in cyanobiphenyls and difluoroterphenyls bimesogens, *Liq. Cryst.* **44**, 147 (2017).
- [18] E. Górecka, M. Salamończyk, A. Zep, D. Pociecha, C. Welch, Z. Ahmed, and G. H. Mehl, Do the short helices exist in the nematic TB phase?, *Liq. Cryst.* **42**, 1 (2015).
- [19] T. Ivšić, M. Vinković, U. Baumeister, A. Mikleušević, and A. Lesac, Towards understanding the NTB phase: A combined experimental, computational and spectroscopic study, *RSC Adv.* **6**, 5000 (2016).
- [20] M. Salamończyk, N. Vaupotič, D. Pociecha, C. Wang, C. Zhu, and E. Górecka, Structure of nanoscale-pitch helical phases: Blue phase and twist-bend nematic phase resolved by resonant soft X-ray scattering, *Soft Matter* **13**, 6694 (2017).
- [21] K. Merkel, A. Kocot, J. K. Vij, and G. Shanker, Distortions in structures of the twist bend nematic phase of a bent-core liquid crystal by the electric field, *Phys. Rev. E* **98**, 022704 (2018).
- [22] K. Merkel, A. Kocot, C. Welch, and G. H. Mehl, Soft modes of the dielectric response in the twist-bend nematic phase and identification of the transition to a nematic splay bend phase in the CBC7CB dimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 22839 (2019).
- [23] J. Shi, H. Sidky, and J. K. Whitmer, Novel elastic response in twist-bend nematic models, *Soft Matter* **15**, 8219 (2019).
- [24] E. Cruickshank, M. Salamończyk, D. Pociecha, G. J. Strachan, J. M. D. Storey, C. Wang, J. Feng, C. Zhu, E. Górecka, and C. T. Imrie, Sulfur-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase, *Liq. Cryst.* **46**, 1595 (2019).
- [25] L. Longa and W. Tomczyk, Twist-Bend Nematic phase from the Landau-de Gennes perspective, *J. Phys. Chem. C* **124**, 22761 (2020).
- [26] C. Meyer, G. R. Luckhurst, and I. Dozov, The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB, *J. Mater. Chem. C* **3**, 318 (2015).
- [27] W. Stevenson, Z. Ahmed, X. Zeng, C. Welch, G. Ungar, and G. Mehl, Molecular organisation in the twist-bend nematic phase by resonant X-ray scattering at the Se K-edge and by SAXS, WAXS and GIXRD, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 13449 (2017).
- [28] M. Salamończyk, R. J. Mandle, A. Makal, A. Lieberman-Peláez, J. Feng, J. W. Goodby, and C. Zhu, Double helical structure of the twist-bend nematic phase investigated by resonant X-ray scattering at the carbon and sulfur K-edges, *Soft Matter* **14**, 9760 (2018).
- [29] J. W. Emsley, M. Lelli, H. Joy, M.-G. Tamba, and G. H. Mehl, Similarities and differences between molecular order in the nematic and twist-bend nematic phases of a symmetric liquid crystal dimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9419 (2016).
- [30] R. Saha, G. Babakhanova, Z. Parsouzi, M. Rajabi, P. Gyawali, C. Welch, G. H. Mehl, J. Gleeson, O. D. Lavrentovich, S. Sprunt, and A. Jákli, Oligomeric odd-even effect in liquid crystals, *Mater. Horiz.* **6**, 1905 (2019).
- [31] R. Saha, C. Feng, C. Welch, G. H. Mehl, J. Feng, C. Zhu, J. Gleeson, S. Sprunt, and A. Jákli, The interplay between spatial and heliconical orientational order in twist-bend nematic materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 4055 (2021).
- [32] K. Merkel, B. Loska, C. Welch, G. H. Mehl, and A. Kocot, The role of intermolecular interactions in stabilising the structure of the nematic twist-bend phase, *RSC Adv.* **11**, 2917 (2021).
- [33] K. Merkel, B. Loska, C. Welch, G. H. Mehl, and A. Kocot, Molecular biaxiality determines the helical structure – infrared measurements of the molecular order in the nematic twist-bend phase of difluoro terphenyl dimer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 4151 (2021).
- [34] M. Gao, Y.-K. Kim, C. Zhang, V. Borshch, S. Zhou, H.-S. Park, A. Jákli, O. D. Lavrentovich, M.-G. Tamba, A. Kohlmeier, G. H. Mehl, W. Weissflog, D. Studer, B. Zuber, H. Gnägi, and

- F. Lin, Direct observation of liquid crystals using Cryo-TEM: Specimen preparation and low-dose imaging, *Microsc. Res. Technol.* **77**, 754 (2014).
- [35] C. Zhu, C. Wang, A. Young, F. Liu, I. Gunkel, D. Chen, D. Walba, J. MacLennan, N. A. Clark, and A. Hexemer, Probing and controlling liquid crystal helical nanofilaments, *Nano Lett.* **15**, 3420 (2015).
- [36] C. Zhu, M. R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D. M. Walba, J. E. MacLennan, C. Wang, A. Hexemer, and N. A. Clark, Resonant Carbon K-edge Soft X-ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 147803 (2016).
- [37] M. R. Tuchband, D. A. Paterson, M. Salamończyk, V. A. Norman, A. N. Scarbrough, E. Forsyth, E. Garcia, C. Wang, J. M. Storey, D. M. Walba, S. Sprunt, A. Jákli, C. Zhu, C. T. Imrie, and N. A. Clark, Distinct differences in the nanoscale behaviors of the twist-bend liquid crystal phase of a flexible linear trimer and homologous dimer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116**, 10698 (2019).
- [38] Y. Cao, C. Feng, A. Jakli, C. Zhu, and F. Liu, Deciphering chiral structures in soft materials via resonant soft and tender X-ray scattering, *Giant* **2**, 100018 (2020).
- [39] C. Feng, J. Feng, R. Saha, Y. Arakawa, J. Gleeson, S. Sprunt, C. Zhu, and A. Jákli, Manipulation of the nanoscale heliconical structure of a twist-bend nematic material with polarised light, *Phys. Rev. Research* **2**, 032004(R) (2020).
- [40] Y. Arakawa, K. Komatsu, J. Feng, Ch. Zhu, and H. Tsuji, Distinct twist-bend nematic phase behaviors associated with the ester-linkage direction of thioether-linked liquid crystal dimers, *Mater. Adv.* **2**, 261 (2021).
- [41] Y. Cao, J. Feng, A. Nallapaneni, Y. Arakawa, K. Zhao, H. Zhang, G. H. Mehl, C. Zhu, and F. Liu, Deciphering helix assembly in the heliconical nematic phase via tender resonant X-ray scattering, *J. Mater. Chem. C* **9**, 10020 (2021).
- [42] P. G. deGennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford Science, Oxford, 1993).
- [43] D. Dunmur and K. Toriyama, in *Handbook of Liquid Crystals*, edited by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill (2001), Vol. 1A, Chap. VII, pp. 189–281.
- [44] M. R. Tuchband, M. Shuai, K. A. Graber, D. Chen, C. Zhu, L. Radzihovsky, A. Klitnick, L. M. Foley, A. Scarbrough, J. H. Porada, M. Moran, J. Yelk, D. Bedrov, E. Korblova, D. M. Walba, A. Hexemer, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, and N. A. Clark, Double-helical tiled chain structure of the twist-bend liquid crystal phase in CB7CB, *arXiv:1703.10787v1*.
- [45] W. D. Stevenson, H.-X. Zou, X.-B. Zeng, C. Welch, G. Ungar, and G. H. Mehl, Dynamic calorimetry and XRD studies of the nematic and twist-bend nematic phase transitions in a series of dimers with increasing spacer length, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 25268 (2018).
- [46] Y. Arakawa, K. Komatsu, and H. Tsuji, Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage, *New J. Chem.* **43**, 6786 (2019).
- [47] Y. Arakawa, Y. Ishida, and H. Tsuji, Ether- and thioether-linked naphthalene-based liquid-crystal dimers: influence of chalcogen linkage and mesogenic-arm symmetry on the incidence and stability of the twist-bend nematic phase, *Chem. Eur. J.* **26**, 3767 (2020).
- [48] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevE.105.044701> for a detailed description of the DFT simulation and figures showing the comparison of the polarized experimental and the theoretical spectra for the CBSC7SCB dimer.
- [49] K. Merkel, R. Wrzalik, and A. Kocot, Calculation of vibrational spectra for cyanobiphenyl liquid crystals, *J. Mol. Struct.* **536–564**, 477 (2001).
- [50] J. W. Goodby, Free volume, molecular grains, self-organisation, and anisotropic entropy: Machining materials, *Liq. Cryst.* **44**, 1755 (2017).
- [51] V. P. Panov, J.-K. Song, G. H. Mehl, and J. K. Vij, The beauty of twist-bend nematic phase: Fast switching domains, first order freedericksz transition and a hierarchy of structures, *Crystals* **11**, 621 (2021).
- [52] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [53] M. T. Sims, L. C. Abbott, J. W. Goodby, and J. N. Moore, Shape segregation in molecular organisation: A combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals, *Soft Matter* **15**, 7722 (2019).
- [54] W. Tomczyk and L. Longa, Role of molecular bend angle and biaxiality in the stabilisation of the twist-bend nematic phase, *Soft Matter* **16**, 4350 (2020).
- [55] K. Merkel, C. Welch, Z. Ahmed, W. Piecek, and G. H. Mehl, Dielectric response of electric-field distortions of the twist-bend nematic phase for LC dimers, *J. Chem. Phys.* **151**, 114908 (2019).
- [56] B. Orgasińska, A. Kocot, K. Merkel, R. Wrzalik, J. Ziolo, T. Perova, and J. K. Vij, Infrared study of the orientational order of the mesogen in discotic phases of hexapentyloxytriphenylene and hexaheptyloxytriphenylene, *J. Mol. Struct.* **511–512**, 271 (1999).
- [57] B. Orgasińska, T. S. Perova, K. Merkel, A. Kocot, and J. K. Vij, Surface phenomena in discotic liquid crystals investigated using polarised FTIR transmission spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. C* **8–9**, 283 (1999).
- [58] R. J. Mandle, C. T. Archbold, J. P. Sarju, J. L. Andrews, and J. W. Goodby, The dependency of nematic and twist-bend mesophase formation on bend angle, *Sci. Rep.* **6**, 36682 (2016).
- [59] C. T. Archbold, R. J. Mandle, J. L. Andrews, S. J. Cowling, and J. W. Goodby, Conformational landscapes of bimesogenic compounds and their implications for the formation of modulated nematic phases, *Liq. Cryst.* **44**, 2079 (2017).
- [60] C. Greco, G. R. Luckhurst, and A. Ferrarini, Molecular geometry, twist-bend nematic phase and unconventional elasticity: A generalised Maier-Saupe theory, *Soft Matter* **10**, 9318 (2014).
- [61] T. B. T. To, T. J. Sluckin, and G. R. Luckhurst, Molecular field theory for biaxial nematics formed from liquid crystal dimers and inhibited by the twist-bend nematic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 29321 (2017).



Communication

How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist–Bent Phase Transition?

Katarzyna Merkel ¹, Barbara Loska ¹, Yuki Arakawa ², Georg H. Mehl ³, Jakub Karcz ⁴ and Antoni Kocot ^{1,*}¹ Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia, ul. 75 Pułku Piechoty, 41-500 Chorzów, Poland² Department of Applied Chemistry and Life Science, Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan³ Department of Chemistry, University of Hull, Hull HU6 7RX, UK⁴ Faculty of Advanced Technologies and Chemistry, Military University of Technology, 00-908 Warszawa, Poland

* Correspondence: antoni.kocot@us.edu.pl; Tel.: +48-32-3497630



Citation: Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist–Bent Phase Transition? *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 11018. <https://doi.org/10.3390/ijms231911018>

Academic Editor: Georgiy V. Girichev

Received: 30 August 2022

Accepted: 18 September 2022

Published: 20 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Polarized beam infrared (IR) spectroscopy provides valuable information on changes in the orientation of samples in nematic phases, especially on the role of intermolecular interactions in forming the periodically modulated twist–bent phase. Infrared absorbance measurements and quantum chemistry calculations based on the density functional theory (DFT) were performed to investigate the structure and how the molecules interact in the nematic (N) and twist–bend (N_{TB}) phases of thioether dimers. The nematic twist–bend phase observed significant changes in the mean IR absorbance. On cooling, the transition from the N phase to the N_{TB} phase was found to be accompanied by a marked decrease in absorbance for longitudinal dipoles. Then, with further cooling, the absorbance of the transverse dipoles increased, indicating that transverse dipoles became correlated in parallel. To investigate the influence of the closest neighbors, DFT calculations were performed. As a result of the optimization of the molecular cores system, we observed changes in the square of the transition dipoles, which well corresponds to absorbance changes observed in the IR spectra. Interactions of molecules dominated by pairing were observed, as well as the axial shift of the core to each other.

Keywords: FTIR spectroscopy; DFT simulations; intermolecular interactions; liquid crystal dimers; twist–bend phase; self-assembling

1. Introduction

One of the main goals of soft matter theory is to understand the structure–property relationship of material systems so that the specific properties of the materials can be obtained through molecular design. Self-organization is the process by which molecules spontaneously arrange themselves into stable and ordered structures due to noncovalent interactions. This process can occur on all scales, ranging from the nanoscopic, involving atoms or molecules, to cosmic-sized objects. These spontaneous organizations can deliver information on mounting components, i.e., their shape, charge, polarizability, magnetic dipole, mass, etc., as these properties determine their interactions [1]. Molecular self-assembly studies provide essential information about the influence of intermolecular interactions on the structure of the investigated molecular system. Therefore, such studies are crucial when anisotropic molecular systems can lead to direction-dependent physical properties. One of the fascinating examples of molecular self-organization is the emergence of chirality. The formation of chiral superstructures and phases is an area of great interest from theoretical and practical perspectives [2]. In the biological context, helical structures are found in DNA and proteins; twisted beta sheets form helical columns [3], similar to silk

and its synthetic analogs reported in [4,5]. Materials science examples include cholesteric liquid crystalline structures [6] and chiral smectic phases [7], which are formed by bent-core molecules. The most famous example of the last decade of creating chiral structures using nonchiral molecules is the (spatially modulated) twist-bend nematic phase (N_{TB}), which has a pitch length of several nanometers [8–12].

The experimental study of the structure of the N_{TB} phase has mainly been carried out with nonresonant (SAXS, WAXS) [13–15] and resonant X-ray scattering [10,11,16–19], freeze-fracture transmission electron and atomic force microscopy (FFTEM, AFM) [8,9,20–22], polarized Raman [23], infrared [24–26], and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) [27–31], as well as with optical methods under applied electric fields [32–38] and magnetic fields [39]. The formation of the N_{TB} structure has been modeled using rigid elements [15,40,41]. Some models [15,41] assume the nanophase segregation of the assembling elements: flexible central alkyl linker, terminal chains, and the mesogenic cores; molecular end groups with the flexible central spacers provide orientational freedom. Finally, the X-ray evidence of the half-molecular length periodicity along the N_{TB} helix led to a model based on the self-assembly of half-molecule-long blocks as the basic element of the N_{TB} phase [10,18,42]. The N_{TB} materials that have been most investigated are the cyanobiphenyl (CB)-based liquid crystal dimers (CBCnCB; $n = 7, 9, 11$) [8–11,13,16,21,23,27–33,36–39], where cyanobiphenyl units prefer an antiparallel arrangement due to dipole–dipole interactions, [43–46]. Up-to-date research has confirmed that molecular curvature is important for phase formation, but its stability increases as the bending angle decreases [47–52]. There have also been important reports suggesting that such factors also influence the $N-N_{TB}$ phase transition as intramolecular torsion [17,31,53], conformational changes [54–58], bend angle fluctuations [59], the effect of free volume [54,60,61], as well as intermolecular interactions [25,62–66].

It has long been known that hydrogen bonds and the π – π intermolecular interactions play a crucial role in supramolecular biological phenomena such as base-pairing in double-stranded DNA, protein binding, cell–cell recognition, and viral infection [67,68]. A similar phenomenon is observed in the field of soft matter, where unconventional intermolecular interactions lead to the emergence of new supramolecular liquid crystal structures [69,70], such as the twist-bend phase (N_{TB}) [71] or the polar-twisted phase (N_{PT}) [72], as well as the newly discovered ferroelectric nematic phase (N_F) [73,74].

This work is devoted to observations of the intermolecular interactions and their impact on the structural changes that occur during the transition from the nematic phase to the twist-bend phase. For this purpose, infrared spectroscopy was an excellent tool for analyzing orientational order in a molecular system. In the case of conventional nematics, it is usually assumed that the transition dipole moments that correspond to a specific vibration are temperature-independent. As absorbance is related to the square of the transition dipole moment, the average absorbance is expected to be density-dependent. Density, in turn, is typically temperature-dependent. In the N_{TB} phase, however, the average absorbance of several molecular vibrations exhibits a specific behavior due to the molecular system's self-assembly. Experimental data indicate that short-range interactions grow significantly, and thus the intercorrelations between the transition dipoles of the interacting functional groups become more important. Moreover, the longitudinal dipoles' behavior differs from those of the transversal dipoles.

In the paper, we report combined FTIR and DFT studies of intermolecular interaction for two groups of dimers: a symmetric system with the thioether-linking groups (C–S–C) termed CBSCnSCB ($n = 5, 7$) and an asymmetric system with the ether- and thioether-linking groups, termed CBSCnOCB ($n = 5, 7$). A symmetric dimer with ether-linking groups (C–O–C) with the acronym CBOCnOCB ($n = 7$) is chosen for reference.

2. Results

2.1. Temperature Dependencies of the Absorbance

By measuring the absorbance in polarized light, the temperature dependencies of the absorbance components in the temperature range of the N and the N_{TB} phases could be directly analyzed [24–26]. The experiment will distinguish the different behavior of the absorbance components for the bands with longitudinal and transverse dipoles in the molecular frame. In an orientationally ordered material, the absorbance components are dependent on the angle between the alignment axis and the polarization direction of the incident beam. At a microscopic level, the infrared absorption depends on the angle between the molecular transition dipole moment μ_i of the particular absorption band and the polarization of the IR beam. The average IR absorbance $A_0 = (A_X + A_Y + A_Z)/3$ of the specific vibrational modes is determined by how the electric dipole moment of the system changes with the atomic oscillations. To the lowest order, the required quantities are proportional to the derivatives of the dipole moment with respect to the system's vibrational normal modes, i , evaluated at the equilibrium geometry. The IR absorbance of the i_{th} vibrational mode is given by [75]:

$$A_i = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu = \frac{n\pi}{3c} \left[\frac{d\mu_i}{dQ_i} \right]^2 \quad (1)$$

where n is the number of molecules per unit volume (molecular density) and μ_i is the molecule transition dipole moment for the normal coordinate, Q_i , corresponding to the i_{th} mode.

The temperature dependence of the average absorbance, A_0 , and the corresponding transition dipoles was analyzed for all dimers in the N and the N_{TB} phases. In the range of the N phase, the average absorbance increased with the molecular density, which confirmed that the transition dipole seemed to be constant in this temperature range. At temperatures below the N_{TB} transition, the behavior of symmetric and asymmetric dimers was different and, in some cases, was determined by cell windows [26].

A detailed analysis of the infrared spectra compared to those simulated for different conformers, along with the exact assignments of vibrations, is presented in a separate paper [76]. Several vibrational bands that belonged to the longitudinal and transverse transition dipole that showed significant dichroism of the band were selected to be analyzed. For the longitudinal transition dipole moment, the phenyl stretching band (ν_{CC}) at 1600 cm^{-1} and the C-H deformation vibration in the benzene plane at 1100 cm^{-1} (β_{CH}) were selected. The band at 1100 cm^{-1} was a vibration that involved a sulfide group, so it may be a good indicator of the dimer's conformational change [76]. Figure 1 shows the temperature dependencies of the average absorbances, A_0 , for the bands corresponding to the longitudinal transition dipole. We introduced the nematic phase trend line as a reference: the solid black line in Figure 1. There was a clear transition from the conventional N phase to the N_{TB} for all of the molecules, except for CBOC7OCB, which behaves like a classical calamitic molecule. This is attributed to its large opening angle and which is responsible for not forming the N_{TB} phase. The absorbances involving the biphenyl group (1600 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} in Figure 1), and also the band at 2220 cm^{-1} (that involved a cyan group), show a significant decrease just after entering the N_{TB} phase (see Table 1). This indicates the structure rearrangement in the N_{TB} phase, resulting in the antiparallel orientation of the neighboring cyanobiphenyl groups. Both dipole–dipole interaction and London dispersion forces are likely involved in this process that stabilizes the N_{TB} phase. It seems the nanosegregation process proceeds along the Z-axis of the system. A similar conclusion has already been presented for cyanobiphenyl-based LCs, showing an overlap of the termini of the molecules [44–46,61]. Following the transition to the N_{TB} , a significant decrease in the average absorbance was measured, suggesting the presence of dipole correlations in this phase and the presence of other molecular interactions related to the change in the system's geometry.

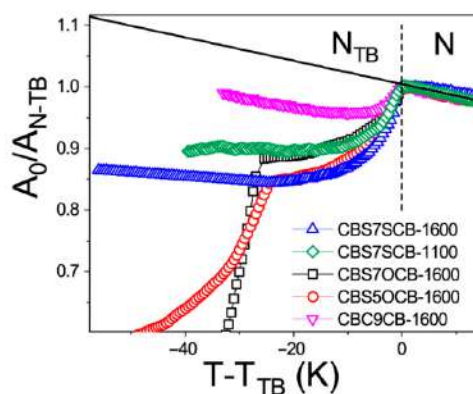


Figure 1. Normalized IR absorbance vs. temperature behavior of the dimers for the longitudinal dipole (μ): benzene ring vibration at 1600 cm^{-1} (ν_{CC}) and a deformation vibration of the C-H group in the benzene ring plane at 1100 cm^{-1} (β_{CH} ip CB + $\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{ArS}}$). $\square$ —CBSC7OCB, $\circ$ —CBSC5OCB, Δ —CBSC7SCB (1600 cm^{-1}), and ∇ —CBC9CB; $\diamond$ —CBSC7SCB (1100 cm^{-1}); solid black line—nematic phase trend line. A_0 —integral average absorbance (cm^{-1}), $A_{\text{N-TB}}$ —integral absorbance in the transition from nematic to twist-bend phase (cm^{-1}).

Table 1. The absorbance changes on transition from the N to the N_{TB} with calculated ratio $\mu_{\text{IMF}}^2/\mu_{\text{noIMF}}^2$ in the presence of weak intermolecular interactions and local orientational order.

Vibration Frequency (cm^{-1})	$A_0/A_{\text{N-TB}}$	$\mu_{\text{IMF}}^2/\mu_{\text{noIMF}}^2$ *	$A_0/A_{\text{N-TB}}$	$A_0/A_{\text{N-TB}}$	$\mu_{\text{IMF}}^2/\mu_{\text{noIMF}}^2$ *	$A_0/A_{\text{N-TB}}$
	CBSC7SCB	CBSC7SCB	CBC5OCB	CBC7OCB	CBC7OCB	CBC9CB
520	1.25	1.60	1.42	1.48	1.54	—
810	1.22	1.64	1.32	1.33	1.41	1.05
1100	0.94	0.65	0.94	0.84	0.84	—
1250	—	—	0.89	0.71	0.80	—
1485	0.89	0.73	0.90	0.66	0.70	0.94
1600	0.86	0.63	0.78	0.60	0.61	0.93
2220	0.80	0.93	0.85	0.68	0.95	0.93

* DFT simulation—B3LYP/6-311 G (p, d).

We noticed that, for the CBC9CB dimer, there was a significantly smaller decrease in the mean absorbance for the band at 1600 cm^{-1} than for the other dimers. This indicates the importance of the sulfide group in this phenomenon.

Three bands were identified as a probe for transverse interaction: these are out of the benzene plane of the C-C vibration, which also involved a thioether bridge (γ_{CC} op CB + δ_{CS} ; op—out of benzene plane) at 520 cm^{-1} ; the second one was assigned to the out of plane deformation vibrations of the C-H groups at 811 cm^{-1} (γ_{CH} op CB), the complex band at 821 cm^{-1} for CBSCnOCB dimers (γ_{CH} op CB + $\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{ArO}}$; s—symmetric), and the in-plane deformation of the C-H groups at 1395 cm^{-1} (β_{CH} ip CB with a sulfur linkage C-S-C). Figure 2 shows the temperature dependencies of the average absorbance, A_0 , for the transversal transition dipole moment. We introduced the nematic phase trend line as a reference: the solid black line in Figure 2.

For a symmetric dimer (CBSC7SCB), the average absorbance of the transversal dipole is affected by the transition to the N_{TB} phase. However, in contrast to the longitudinal ones, they show a significant increase in their trend for all transversal dipoles. For the asymmetric dimers (CBSC7OCB), however, two steps of the temperature changes in the N_{TB} phase could clearly be distinguished (for transversal dipoles of sulfur linkages 811 and 521 cm^{-1}): the first extending almost 30 K below the N– N_{TB} transition temperature and the second below this range. In the first region, the absorbance continued to increase as the

molecular density increased to nearly 30 K below the $N-N_{TB}$ transition temperature. Then, the absorbances of the sulfur linkages (811 and 521 cm^{-1}) started to grow significantly. This was conveyed by the further absorbance decrease of the longitudinal dipole (Figure 1). Such behavior indicates the emergence of another interaction which causes so-called bond orientation and an escape from the uniaxial arrangement [26]. Please note the absorbance for CBC9CB is not affected by the $N-N_{TB}$ transition. All the above can prove the leading role of the sulfur group in the emergence of bond orientations. They are involved in the π - π stacking interactions and in hydrogen bonds between neighbors. It should be pointed out that the vibration that involved the sulfur group ($\sim 811\text{ cm}^{-1}$) showed an absorbance increase, while the other with the oxygen group ($\sim 820\text{ cm}^{-1}$) did not.

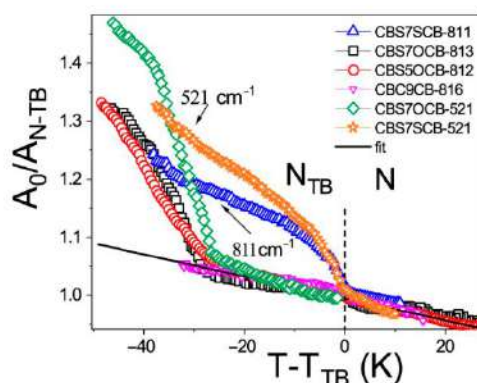


Figure 2. Normalized IR absorbance vs. temperature behavior of the dimers for the transversal dipole ($\mu_{\perp}$): 811 ($813/816$) cm^{-1} ($\gamma\text{CH op CB}$ for the rigid core with a sulfur linkage $\text{C}-\text{S}-\text{C}$): $\square$ —CBSC7OCB, $\circ$ —CBSC5OCB, $\triangle$ —CBSC7SCB, and ∇ —CBC9CB; 520 cm^{-1} ($\gamma\text{CC op CB} + \delta\text{CS}$): $\diamond$ —CBS7OCB, $\star$ —CBS7SCB; solid black line—nematic phase trend line. A_0 —integral average absorbance (cm^{-1}), A_{N-TB} —integral absorbance in the transition from nematic to twist-bend phase (cm^{-1}).

The latter result can be analyzed considering the rotation barrier between the cyanobiphenyl group's bond and the alkyl linker. This barrier is much higher for the oxygen group than for the sulfur one [12,76], so it can be assumed that the oxygen bridge remains in planar conformation. However, the sulfur bridge has conformational freedom and can escape from the phenyl plane [76]. It is reasonable to conclude that the origin of the absorbance increase is due to transversal order rearrangement and emergence phase biaxiality.

In light of the experimental results, we attempted to investigate possible intermolecular interactions resulting in bond orientation. To determine the molecular rearrangement on entering the N_{TB} phase, we performed density functional calculations (DFT) for the system, including the nearest lateral neighborhood. The calculated polarized IR spectra for such a system allow determining the transition dipole moments of particular vibration to control a specific type of interaction that might influence them.

2.2. Intermolecular Nonspecific Binding Energy in the System

Regarding the vibrations of individual molecular groups, we find the contributions of the couplings between vibrations for the rigid mesogenic cores within one molecule are negligible, in other words, hair-pin conformations are very rare [24–26]. On the other hand, the interactions of the mesogenic groups belonging to adjacent dimers turn out to be significant [25,26]. Therefore, to confirm the experimental observations and determine the molecular arrangement in the N_{TB} phase, DFT simulations were performed for the system, including the nearest lateral neighborhood. With the focus on following neighbor interactions and considering that DFT simulations for such large molecules are very time-consuming, calculations were directed at the CBSC7 and the structurally related CBOC7 monomers, judged to show the relevant features for adjacent interactions. First,

the optimization of the single molecules was performed. The potentially stable conformers were determined based on calculating the energy barriers for the internal rotation of the cyanobiphenyl group (CB) and the rotation around the dihedral angle between the CB and the linker. All the technical details were described and discussed in a previous paper [76].

In the next step, the six monomer molecules consisting of the optimized molecule and the most energetically stable conformer [76] were arranged in a so-called sublayer (Figure 3a). The arrangement of the molecules in such a sublayer was created based on the detailed experimental data from resonant X-ray scattering measurements (TRexS) collected for these molecules [12].

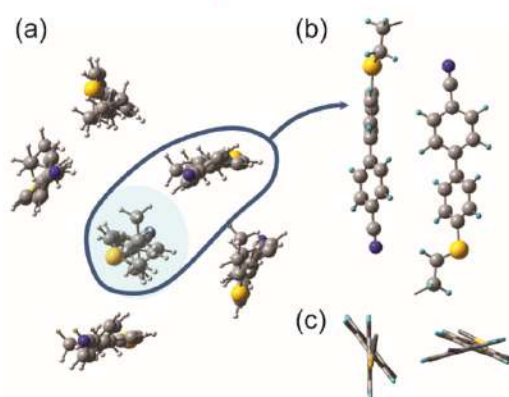


Figure 3. View of the CBSC7 monomer components. (a) Top view (X-Y plane) of the system with the initial arrangement of six molecules into a sublayer prepared for DFT calculations. IR spectra were calculated for a molecule (highlighted in blue) that is surrounded by other molecules. (b) The close-up view of a CBSC7 molecule pair after optimization using the B3LYP/6-311 G (d, p) method. (c) Top view (X-Y plane) of a pair of molecules (stick representation of the bonds).

We prepared two systems: one that contains only CBSC7 molecules and a hybrid system consisting of three CBSC7 and three CBOC7 molecules. Figure 3a shows, for example, a top view of the initial arrangement of the CBSC7 molecule selected for calculation. Molecules were arranged parallel to each other, the distance between them was set at approximately 5 Å, and their cyan groups were arranged alternately. The system was optimized using the B3LYP/6-311 G (d, p) method. In the next stage for the optimized system, the atoms and bonds of the molecules located at the system's periphery were frozen. The frequencies and intensities of the vibrations were calculated for a central molecule that was surrounded by other molecules (Figure 3a, the selected molecule highlighted in blue). This approach allowed the calculation of the FTIR spectrum and, more precisely, the square of the dipole transition moment for a single molecule, taking into account the influence of the nearest surroundings. The binding energy was determined using the so-called supramolecular approach using the superposition error basis set (BSSE) correction utilizing the counterpoise method (CP). It was estimated at 30 and 37 kJ/mol (for the thioether and hybrid systems, respectively).

$$\Delta E^{CP} = E^{AB} - E^{A(AB)} - E^{B(AB)} \quad (2)$$

where E^{AB} is the energy of the complex, $E^{A(AB)}$ —the energy of fragment A, which was calculated in the dimer base and, $E^{B(AB)}$ —the energy of fragment B, which was calculated in the base of the dimer. Figure 3b,c show a group of the molecules into pairs.

2.3. Hypothetical Arrangement of the CBSC7SCB Molecules—DFT Modeling

In order to determine the molecular arrangement in the N_{TB} phase for the system, including the nearest lateral neighborhood, the geometry of the system was optimized

based on the arrangement of the six interacting molecules. These are the monomers with a sulfur atom CBSC7, Figure 3a, and the hybrid system containing the CBSC7 and the CBOC7 molecules. After optimization, it was observed that the distance between the rigid mesogens decreased (ranging from 4.1 Å to 4.7 Å), which corresponds very well with the average lateral intermolecular distance determined from X-ray scattering measurements (~4.5 Å) for such molecules [12]. The differences are mainly due to ignoring/neglecting the thermal aspect in this DFT simulation. A group of the molecules were arranged into pairs and a shift of the molecular axes relative to each other was detected (see Figure 3b). As observed in numerous physical experiments, a nanosegregation into pseudolayers—biphenyls “stacking” next to each other, creating an aromatic pseudolayer, and the spacer tending to be parallel to form an aliphatic layer was observed as well. The molecules with a sulfide bridge are coaligned so that the phenyl planes of cyanobiphenyl remain in the so-called “T-shape” conformation (Figure 3c) relative to their neighbors. In the case of oxygen bridged molecules, a flatter “parallel-displaced” arrangement was observed. The segregation of the aromatic parts (partial overlapping) and an attraction of the CN group to the alkyl chains were observed. Molecular interdigitating also occurred [44,46].

In the next stage, the outer molecules were frozen, while the vibrational frequencies and transition dipole moments were calculated for the molecule that remained in the center (see Figure 3a). The theoretical IR spectrum for a surrounded molecule should reflect the situation in which the intermolecular forces (IMF) are considered. The IR spectrum of a molecule where the intermolecular forces were considered was compared with the spectrum of the isolated molecule and the experimental one in the N and N_{TB} phases (Figures 4 and 5).

For the longitudinal dipoles (bands at wavenumbers: 1000, 1100, 1485, 1600, and 2220 cm^{−1}), a decrease in the intensity of the bands for the system with the IMF when compared to a single monomer was detected. This result is consistent with the correlation along the Z-direction, visible in the IR experiments. An increase in the intensity for the transverse bands was also observed, i.e., for the bands at 520 and 811 cm^{−1}. This result implies a correlation of the transverse dipoles in the direction perpendicular to the nematic order (so call bond ordering).

For bands with transversal dipoles (520, 811 cm^{−1}), an increase in the intensity of the bands by approximately 50% relative to an isolated molecule was detected. For the vibrations in the longitudinal dipoles (1100, 1485, 1600 cm^{−1}), the decrease was approximately 40%. The slightest change in intensity was obtained for the CN vibrations at 2220 cm^{−1} (about 10%). These values align with the trend of absorbances observed in experimental spectra at the transition from the N to the N_{TB} phase. Table 1 summarizes the absorbance changes in the transition from the N to the N_{TB} phase (related to the square of the corresponding transition dipole moments) with a calculated ratio $\mu_{\text{IMF}}^2/\mu_{\text{noIMF}}^2$ in the presence of weak intermolecular interactions and local orientational order.

We note that the interactions between several molecules do not yet fully explain the behavior of a group of molecules. Thermodynamic and probabilistic considerations related to entropy and enthalpy changes must be considered to determine this behavior fully.

Hence, our current calculations are to be viewed as the first step toward more advanced simulations using periodic density functional theory modeling, which we plan to perform in the future.

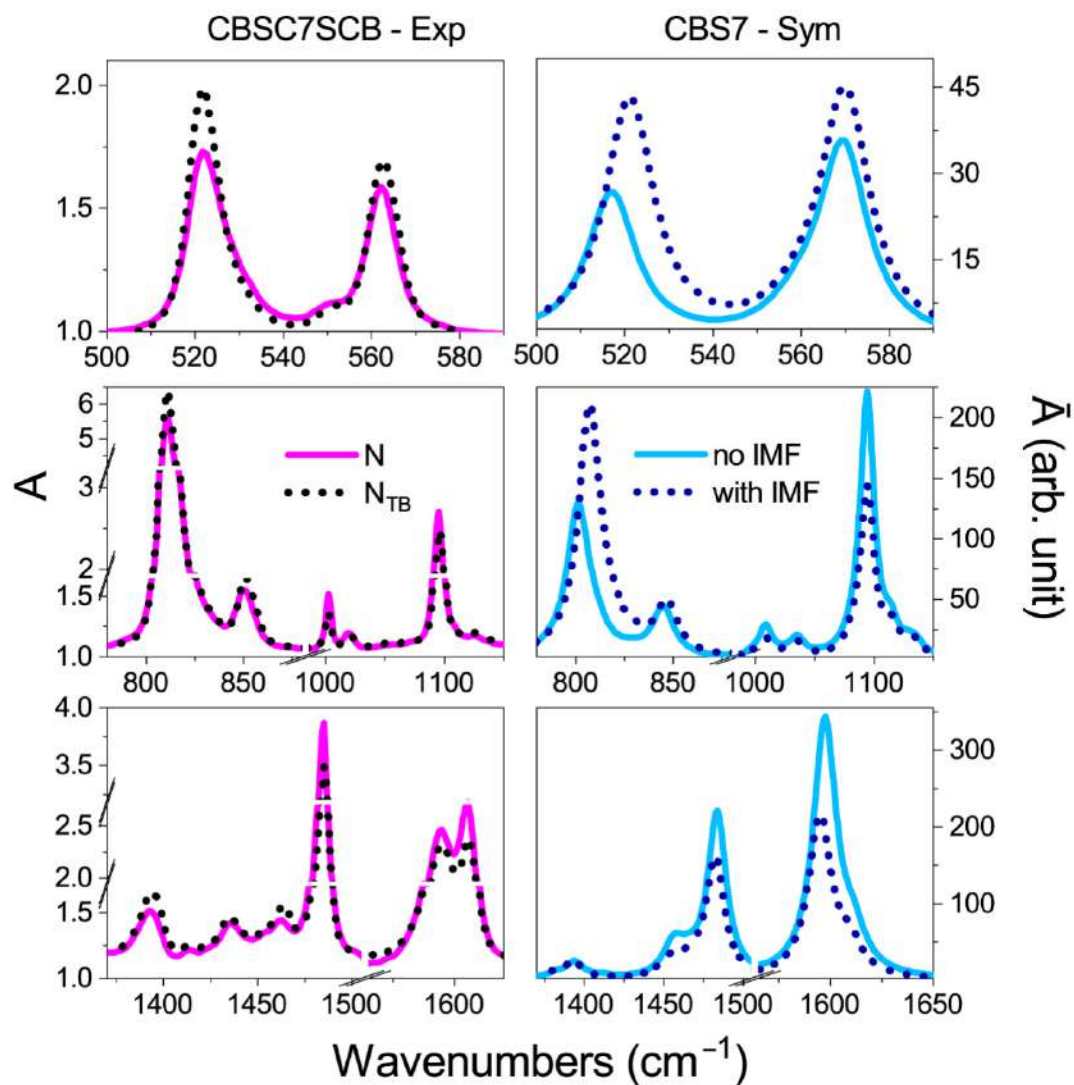


Figure 4. Comparison of the theoretical and experimental spectra for the symmetric dimer. Left Panel: Experimental spectra of the CBS7SCB dimer, solid magenta line—the nematic phase, short black dotted line—the twist-bend nematic phase (spectrum is represented for 5 μm cell). Right Panel: Simulations for the CBS7 monomer: solid blue line—spectra for an isolated molecule (no IMF), short navy dotted line—a system of six interacting molecules (with IMF).

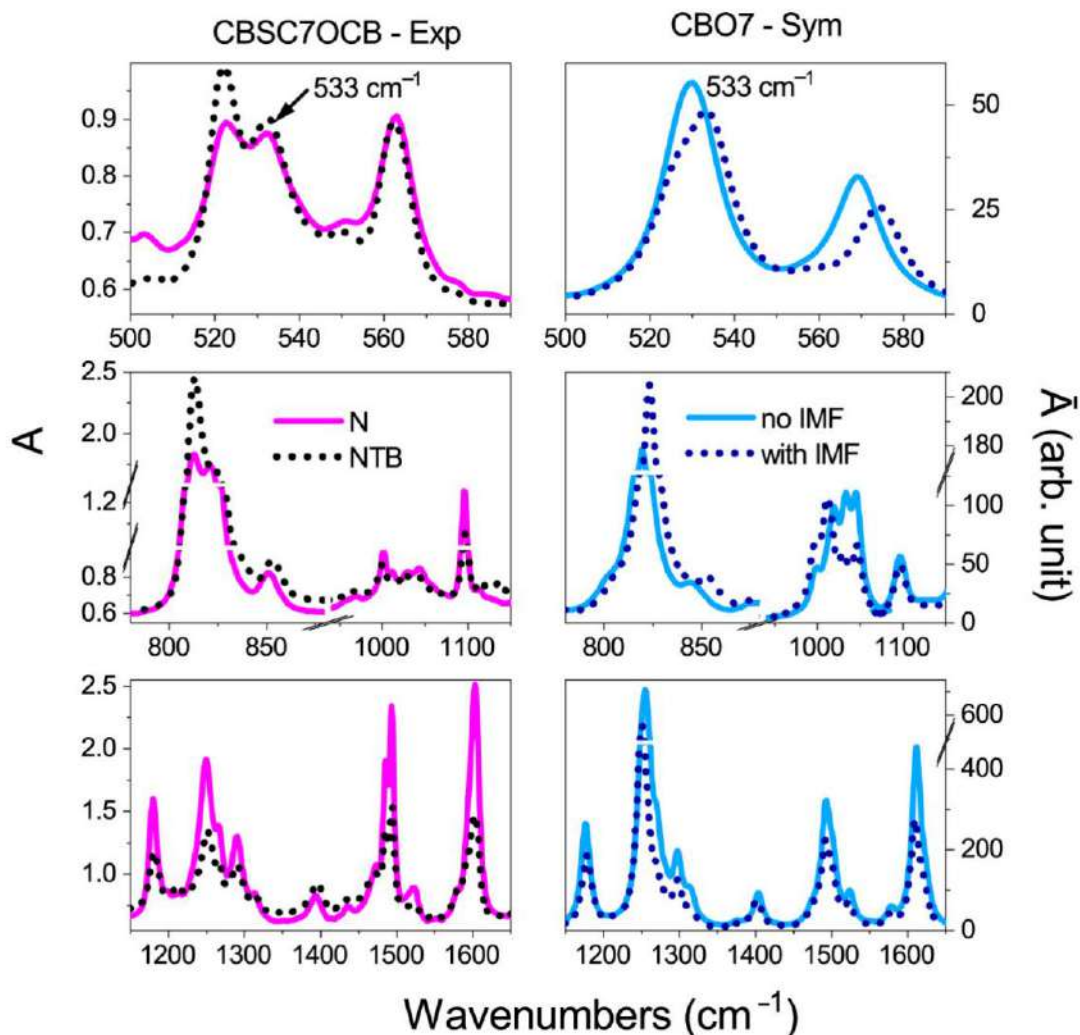


Figure 5. Comparison of the theoretical and experimental spectra for the asymmetric dimer. Left Panel: Experimental spectra of the CBS7OCB dimer, solid magenta line—the nematic phase, short black dotted line—the twist-bend nematic phase (spectrum is represented for 5 μm cell). Right Panel: Simulations for the CBO7 monomer: solid blue line—spectra for an isolated molecule (no IMF), short navy dotted line—a system of six interacting molecules (with IMF).

3. Discussion

Based on the analysis of the molecular structure, a model of the geometrical arrangement of the molecules in the N_{TB} phase was developed (Figure 6). In this model, the molecules follow the shape of the helix formed by the director, with overlapping the CB groups formed. This is due to increased bond and dipole correlations, as shown through the optimization of the geometry of the monomer system. We found that for the investigated dimers, the hydrogen bonds between the CN group and the hydrogen atoms of the spacer, the hydrogen bonds between the sulfur atom and the hydrogen atom of the benzene ring, and the interactions of the π - π orbitals of the benzene rings all play an essential role. The presence of intermolecular interactions in the N_{TB} phase is clearly visible. The model and the experimental results for intermolecular interactions are consistent with the re-

ports of other measurements obtained using the TReXS (Tender Resonant X-ray Scattering) method [11,12]. Table 2 shows the summary of the determined molecular parameters.

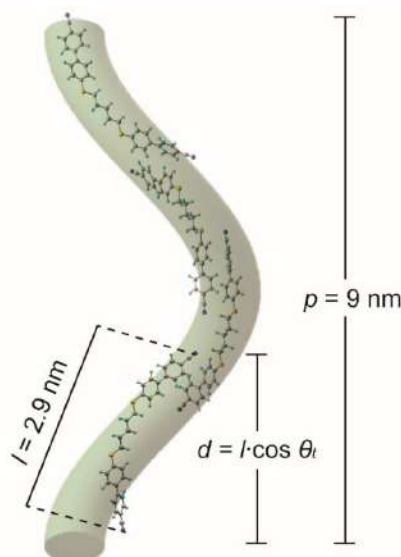


Figure 6. Proposed hypothetical arrangement of the thioether dimers in the twist-bend nematic phase. The helix pitch was computed as $p = 2\pi/q$, where q is the wave vector.

Table 2. Summary of the determined molecular parameters: the length of the molecule (l), the tilt angle (θ_t), the helix pitch (p), the effective length of the molecule (d), and the number of molecules per helix pitch (p/d).

CBA n BCB	θ_t (°)	p (nm)	l (nm) *	$d = l \cos \theta_t$	p/d
CBC9CB	25.6	8.15 [10]	2.88	2.6	3.1
CBSC7SCB	33	9.1 [11,12]	2.90	2.43	3.7
CBSC7OCB	15.6	11.5 [12]	2.90	2.79	4.1

*—lengths of the molecules were determined for the optimized molecules using the B3LYP/6-31 G (d, p) method (CBC9CB—U conf., CBSC7SCB—F conf., CBSC7OCB—F conf., see paper [76]).

4. Materials and Methods

4.1. Materials

Liquid crystal dimers were investigated based on the cyanobiphenyl (CB) mesogenic groups. We represent symmetrical dimers by the general abbreviation CBAC7BCB with $A = B$, where A and $B = C, S$ or O (see Figure 7a). In the asymmetric dimers with the acronym CBSC n OCB ($n = 5, 7$), the mesogens were linked to an alkyl spacer on one side by a thioether bridge and the other by an ether one. The primary CBC9CB compound was synthesized as described in Refs. [77–80]. All details on the synthesis of thioether dimers and the preliminary result of differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray scattering studies are summarized in papers [81,82]. Figure 7a shows the molecular structure of the CB dimers.

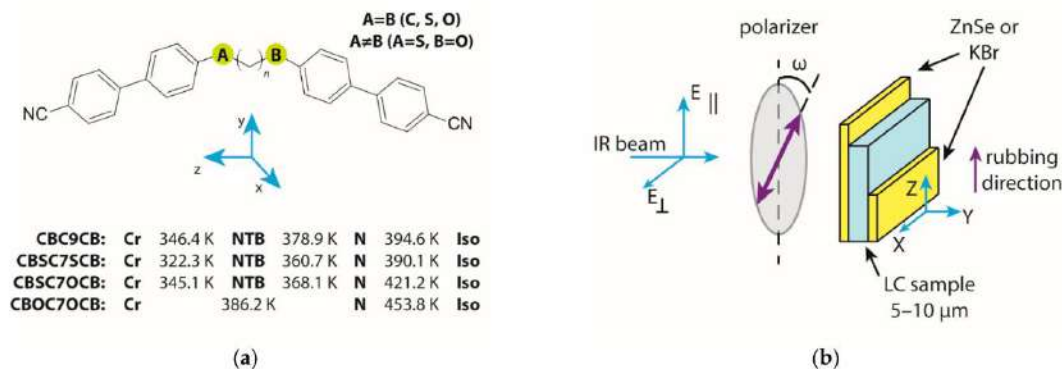


Figure 7. (a) Transition temperature and molecular structure of the cyanobiphenyl dimers with a molecular frame of reference: z —long axis (bowstring), x —axis normal to the bent plane, y —bow arrow axis. (b) Schematic of the polarized infrared transmission technique at a normal incidence of light. The planar cell's laboratory frame (X, Y, Z). In the nematic phase, Z was the axis along and X was perpendicular to the optical axis (the optical axis coincided with the rubbing direction). In the N_{TB} phase, Z coincided with the helix axis.

4.2. Infrared Spectroscopy

The planar-aligned cells were prepared between two optically polished zinc selenide (ZnSe) windows. The windows were spin-coated with a SE-130 commercial polymer aligning agent (Nissan Chemical Industries, Ltd., Pasadena, TX, USA) in order to obtain a homogeneous alignment. The cells were assembled with a parallel positioning of the rubbing direction, and Mylar foil was used as a spacer to provide 2 μm and 5 μm separation. The thickness of the cells was determined by the measurements on the interference fringes using a spectrometer interfaced with a PC (Avaspec-2048). The samples were capillary filled by heating an empty cell in the N phase, five degrees below the transition to the isotropic phase. The quality of the alignment was tested using polarizing microscopy. The textures of the samples were monitored using a polarizing microscope (Olympus BX56). The spectra were acquired using a Fourier infrared spectrometer (Agilent Cary 670) with a resolution of 1 cm^{-1} , and these spectra are averaged over 32 scans. The experiment was conducted in the transmission mode with a polarized IR beam. An IR-KRS5 grid polarizer was used to polarize the IR beam. The IR spectra were measured as a function of the polarizer rotation angle in the wavenumber range 500–4000 cm^{-1} . To keep the absorbance in the linear regime, we combined the spectrum of a 5 μm sample with a spectrum of 2 μm near strong bands of the spectra (810 cm^{-1}).

The measurements were performed using slow cooling and heating at a rate of 0.5 K/min. For the samples with a thioether bridge (CBSC7SCB, CBSC7OCB), an additional measurement was taken with a faster cooling rate (4 K/min) in a temperature range from a few degrees above the $N-N_{TB}$ transition until the solid phase (glass or crystal) was obtained. A faster cooling rate near the $N-N_{TB}$ transition temperature significantly increased the width of the N_{TB} phase range for sulfide-bridged samples, so the later results were selected in the data analysis. The temperature of the samples was stabilized using a PID temperature controller with an accuracy of 2 mK.

Figure 7b shows the configuration of the infrared measurements using the polarized transmission technique. These measurements enabled the orientation of the transition dipole moment of the bands to be determined with respect to the long molecular axis and the temperature dependencies of the absorbance of the samples. To determine all components of absorbance (A_X , A_Y , and A_Z), it was necessary to measure two cells with different orientations: planar (homogeneous) and homeotropic. Unfortunately, in the case of the tested materials, i.e., for the cyanobiphenyl dimers, it was extremely difficult to obtain a good homeotropic alignment. Therefore, to calculate the mean absorbance, assuming

that the material was uniaxial and $A_X = A_Y$, the mean absorbance was determined as $A_0 = (2A_X + A_Z)/3$. The absorbance components were determined as being the area bound by the contour of the given band using Bio-Rad Win-IR Pro version 2.96e. In the case of complex bands that contained more vibrations, they were separated using the Origin Pro 2021 software using the Pearson VII fit.

4.3. Density Functional Theory Calculations

In this work, the molecules' electronic structure calculations were performed using the Gaussian09 software package (version E.01) [83]. The molecular structures, binding energy, harmonic vibrational force constants, absolute IR intensities, and components of the transition dipole moments were calculated using the density functional theory (DFT). The Becke's three-parameter exchange functional combined with the Lee, Yang, and Parr correlation functional was applied (B3LYP) with the polarization basis set (6-311 (d, p)). [84,85].

Information about the components of the transition dipole moment for a specific vibration enables the parallel and perpendicular components of the spectral density to be calculated. The parallel component of the absorption coefficient was calculated as the square of the component of the transition dipole moment along the axis that coincided with the long axis of the dimer $|\mu_z|^2 = \mu_{\parallel}^2$. To determine the perpendicular component of the spectral density, the sum of the squares of the transition dipole moments along the vertical directions was used $|\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 = \mu_{\perp}^2$. The direction of the transition dipole moment was determined according to the molecular reference system (Figure 7a).

The theoretical vibrational frequencies were scaled by one coefficient equal to 0.98 to simplify the comparison with the experiment, and the Gaussian profile was used with a 7 cm^{-1} full width at half maximum (FWHM). The results were visualized using GaussView 6.

5. Conclusions

The study's most striking finding was the evidence that the intermolecular forces evolved on the transition from the nematic (N) phase to the twist-bend (N_{TB}) phase. Changes in the behavior of intermolecular interactions were observed by significant differences in the values of transition dipole moments for selected vibrational bands. The longitudinally induced dipoles of the CB group showed negative correlations due to the antiparallel mesogen arrangement, while the perpendicular dipoles were positively correlated; in other words, they increased. To explain this phenomenon of such self-organization, the DFT modeling was performed for the system, taking into account the nearest side neighborhood. Results that is most consistent with the experimental data is a system of several molecules that exhibits a clustering of the rigid CB cores and nonspecific weak intermolecular interactions. These interactions are mainly associated with the π - π orbitals interactions of the aromatic rings and the sulfur atoms. However, the formation of weak hydrogen bonds $H\cdots S/O$ and $H\cdots N$ may also be present. The nonspecific intermolecular interactions resulted in a significant bond ordering in the N_{TB} phase.

Based on the DFT simulation for the groups of interacting molecules, along with the experimental data from absorbance measurements, as well as X-ray resonance scattering, a model for the packing of the dimer molecules in the twist-bend phase was developed with overlapping of the rigid cyanobiphenyl cores stabilizing the N_{TB} phase and thus affecting the helical pitch.

Author Contributions: Conceptualization: K.M. and A.K.; Synthesis: Y.A., G.H.M. and J.K.; Methodology: K.M. and A.K.; Investigation: B.L. and K.M.; Formal Analysis: K.M.; Writing—original draft: K.M. and A.K.; Writing—review and editing: K.M., G.H.M. and A.K.; Visualization: B.L. and K.M.; Supervision: K.M. and A.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by National Science Centre, Poland for grants no. 2018/31/B/ST3/03609 and no. 2020/39/O/ST5/03460.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data will be made publicly available when all research results are published. All data stored on the RUJ will have a DOI number and consist of the project name, person and project manager, and date of project duration. <https://ruj.uj.edu.pl/xmlui/>, accessed on 1 October 2021.

Acknowledgments: Authors K.M. and A.K. thank the National Science Centre for funding through grant no. 2018/31/B/ST3/03609. B.L. thanks the National Science Centre for funding through project no. 2020/39/O/ST5/03460. G.H.M. acknowledges Diamond Light Source, UK for support through projects SM28688 and SM30755 at station B23. All DFT calculations were carried out with the Gaussian09 program using the PL-Grid Infrastructure on the ZEUS and Prometheus clusters in Academic Computer Center CYFRONET AGH (AGH University of Science and Technology) in Cracow, Poland.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Whitesides, G.M.; Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295*, 2418–2421. [CrossRef]
- Yan, F.; Hixson, C.A.; Earl, D.J. Self-Assembled Chiral Superstructures Composed of Rigid Achiral Molecules and Molecular Scale Chiral Induction by Dopants. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 157801–157804. [CrossRef]
- Chothia, C. Conformation of twisted β -pleated sheets in proteins. *J. Mol. Biol.* **1973**, *75*, 295–302. [CrossRef]
- Muraoka, T.; Cui, H.; Stupp, S.I. Quadruple Helix Formation of a Photoresponsive Peptide Amphiphile and Its Light-Triggered Dissociation into Single Fibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2946–2947. [CrossRef]
- Li, L.; Jiang, H.; Messmore, B.W.; Bull, S.R.; Stupp, S.I. A Torsional Strain Mechanism To Tune Pitch in Supramolecular Helices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 5977–5980. [CrossRef]
- De Gennes, P.G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1993.
- Reddy, R.A.; Tschierske, C. Bent-core liquid crystals: Polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrization in soft matter systems. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907–961. [CrossRef]
- Chen, D.; Porada, J.H.; Hooper, J.B.; Klitnick, A.; Shen, Y.; Tuchband, M.R.; Korblova, E.; Bedrov, D.; Walba, D.M.; Glaser, M.A.; et al. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 15931–15936. [CrossRef]
- Borsch, V.; Kim, Y.K.; Xiang, J.; Gao, M.; Jákli, A.; Panov, V.P.; Vij, J.K.; Imrie, C.T.; Tamba, M.G.; Mehl, G.H.; et al. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2635–2638. [CrossRef]
- Zhu, C.; Tuchband, M.R.; Young, A.; Shuai, M.; Scarbrough, A.; Walba, D.M.; MacLennan, J.E.; Wang, C.; Hexemer, A.; Clark, N.A. Resonant carbon k-edge soft x-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: Soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 147803–147809. [CrossRef]
- Cruickshank, E.; Salamończyk, M.; Pocięcha, D.; Strachan, G.J.; Storey, J.M.D.; Wang, C.; Feng, J.; Zhu, C.; Gorecka, E.; Imrie, C.T. Sulfur-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 1595–1609. [CrossRef]
- Cao, Y.; Feng, J.; Nallapaneni, A.; Arakawa, Y.; Zhao, K.; Zhang, H.; Mehl, G.H.; Zhu, C.; Liu, F. Deciphering helix assembly in the heliconical nematic phase via tender resonant X-ray scattering. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10020–10028. [CrossRef]
- Cestari, M.; Diez-Berart, S.; Dunmur, D.A.; Ferrarini, A.; de la Fuente, M.R.; Jackson, D.J.B.; Lopez, D.O.; Luckhurst, G.R.; Perez-Jubindo, M.A.; Richardson, R.M.; et al. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 031704–20. [CrossRef]
- Adlem, K.; Čopič, M.; Luckhurst, G.R.; Mertelj, A.; Parri, O.; Richardson, R.M.; Snow, B.D.; Timimi, B.A.; Tuffin, R.P.; Wilkes, D. Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants. *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 022503–8. [CrossRef]
- Stevenson, W.D.; Zou, H.-X.; Zeng, X.-B.; Welch, C.; Ungar, G.; Mehl, G.H. Dynamic calorimetry and XRD studies of the nematic and twist-bend nematic phase transitions in a series of dimers with increasing spacer length. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25268–25274. [CrossRef]
- Salamończyk, M.; Vaupotič, N.; Pocięcha, D.; Wang, C.; Zhu, C.; Gorecka, E. Structure of nanoscale-pitch helical phases: Blue phase and twist-bend nematic phase resolved by resonant soft X-ray scattering. *Soft Matter* **2017**, *13*, 6694–6699. [CrossRef]
- Stevenson, W.; Ahmed, Z.; Zeng, X.; Welch, C.; Ungar, G.; Mehl, G. Molecular organization in the twist-bend nematic phase by resonant X-ray scattering at the Se K-edge and by SAXS, WAXS and GIXRD. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 13449–13454. [CrossRef]

18. Tuchband, M.R.; Paterson, D.A.; Salamończyk, M.; Norman, V.A.; Scarbrough, A.N.; Forsyth, E.; Garcia, E.; Wang, C.; Storey, J.M.; Walba, D.M.; et al. Distinct differences in the nanoscale behaviors of the twist-bend liquid crystal phase of a flexible linear trimer and homologous dimer. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 10698–10704. [\[CrossRef\]](#)
19. Saha, R.; Feng, C.; Welch, C.; Mehl, G.H.; Feng, J.; Zhu, C.; Gleeson, J.; Sprunt, S.; Jakli, A. The interplay between spatial and heliconical orientational order in twist-bend nematic materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 4055–4063. [\[CrossRef\]](#)
20. Chen, D.; Nakata, M.; Shao, R.; Tuchband, M.R.; Shuai, M.; Baumeister, U.; Weissflog, W.; Walba, D.M.; Glaser, M.A.; MacLennan, J.E.; et al. Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen. *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 022506. [\[CrossRef\]](#)
21. Gorecka, E.; Salamończyk, M.; Zep, A.; Pocięcha, D.; Welch, C.; Ahmed, Z.; Mehl, G.H. Do the short helices exist in the nematic TB phase? *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 1–7. [\[CrossRef\]](#)
22. Knežević, A.; Dokli, I.; Sapunar, M.; Šegota, S.; Baumeister, U.; Lesac, A. Induced smectic phase in binary mixtures of twist-bend nematogens. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1297–1307. [\[CrossRef\]](#)
23. Zhang, Z.; Panov, V.P.; Nagaraj, M.; Mandle, R.J.; Goodby, J.W.; Luckhurst, G.R.; Jones, J.C.; Gleeson, H.F. Raman scattering studies of order parameters in liquid crystalline dimers exhibiting the nematic and twist-bend nematic phases. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10007–10016. [\[CrossRef\]](#)
24. Merkel, K.; Loska, B.; Welch, C.; Mehl, G.H.; Kocot, A. Molecular biaxiality determines the helical structure—Infrared measurements of the molecular order in the nematic twist-bend phase of difluoro terphenyl dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 4151–4160. [\[CrossRef\]](#)
25. Merkel, K.; Loska, B.; Welch, C.; Mehl, G.H.; Kocot, A. The role of intermolecular interactions in stabilizing the structure of the nematic twist-bend phase. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 2917–2925. [\[CrossRef\]](#)
26. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the twist-bend nematic phase with respect to the orientational molecular order of the thioether-linked dimers. *Phys. Rev. E* **2022**, *105*, 044701–10. [\[CrossRef\]](#)
27. Beguin, L.; Emsley, J.W.; Lelli, M.; Lesage, A.; Luckhurst, G.R.; Timimi, B.A.; Zimmermann, H. The chirality of a twist-bend nematic phase identified by NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7940–7951. [\[CrossRef\]](#)
28. Emsley, J.W.; Lesot, P.; Luckhurst, G.R.; Meddour, A.; Merlet, D. Chiral solutes can seed the formation of enantiomorphic domains in a twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 040501. [\[CrossRef\]](#)
29. Emsley, J.W.; Lelli, M.; Lesage, A.; Luckhurst, G.R. A comparison of the conformational distributions of the achiral symmetric liquid crystal dimer cb7cb in the achiral nematic and chiral twist-bend nematic phases. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6547–6557. [\[CrossRef\]](#)
30. Jokisaari, J.P.; Luckhurst, G.R.; Timimi, B.A.; Zhu, J.F.; Zimmermann, H. Twist-bend nematic phase of the liquid crystal dimer cb7cb: Orientational order and conical angle determined by ^{129}Xe - and ^1H -NMR spectroscopy. *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 708–721.
31. Ivšić, T.; Vinković, M.; Baumeister, U.; Mikleušević, A.; Lesac, A. Towards understanding the NTB phase: A combined experimental, computational and spectroscopic study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 5000–5007. [\[CrossRef\]](#)
32. Panov, V.; Balachandran, R.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. Microsecond linear optical response in the unusual nematic phase of achiral bimesogens. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 261903. [\[CrossRef\]](#)
33. Meyer, C.; Luckhurst, G.R.; Dozov, I. Flexoelectrically driven electroclinic effect in the twist-bend nematic phase of achiral molecules with bent shapes. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 067801. [\[CrossRef\]](#)
34. Sebastián, N.; Tamba, M.G.; Stannarius, R.; de la Fuente, M.R.; Salamończyk, M.; Cukrov, G.; Gleeson, J.T.; Sprunt, S.; Jakli, A.; Welch, C.; et al. Mesophase structure and behaviour in bulk and restricted geometry of a dimeric compound exhibiting a nematic–nematic transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19299. [\[CrossRef\]](#)
35. Merkel, K.; Kocot, A.; Vij, J.K.; Shanker, G. Distortions in structures of the twist bend nematic phase of a bent-core liquid crystal by the electric field. *Phys. Rev. E* **2018**, *98*, 022704–8. [\[CrossRef\]](#)
36. Merkel, K.; Kocot, A.; Welch, C.; Mehl, G.H. Soft modes of the dielectric response in the twist-bend nematic phase and identification of the transition to a nematic splay bend phase in the CBC7CB dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 22839–22848. [\[CrossRef\]](#)
37. Merkel, K.; Welch, C.; Ahmed, Z.; Piecek, W.; Mehl, G.H. Dielectric response of electric-field distortions of the twist-bend nematic phase for LC dimers. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 114908. [\[CrossRef\]](#)
38. Meyer, C.; Blanc, C.; Luckhurst, G.R.; Davidson, P.; Dozov, I. Biaxiality-driven twist-bend to splay-bend nematic phase transition induced by an electric field. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabb8212. [\[CrossRef\]](#)
39. Challa, P.K.; Borshch, V.; Parri, O.; Imrie, C.T.; Sprunt, S.N.; Gleeson, J.T.; Lavrentovich, O.D.; Jakli, A. Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields. *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 060501. [\[CrossRef\]](#)
40. Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Progression from nano to macro science in soft matter systems: Dimers to trimers and oligomers in twist-bend liquid crystals. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34885–34893. [\[CrossRef\]](#)
41. Tuchband, M.R.; Shuai, M.; Graber, K.A.; Chen, D.; Zhu, C.; Radzihevsky, L.; Klitnick, A.; Foley, L.M.; Scarbrough, A.; Porada, J.H.; et al. Double-Helical Tiled Chain Structure of the Twist-Bend Liquid Crystal phase in CB7CB. *arXiv* **2017**, arXiv:1703.10787v1.
42. Salamończyk, M.; Vaupotič, N.; Pocięcha, D.; Walker, R.; Storey, J.M.D.; Imrie, C.T.; Wang, C.; Zhu, C.; Gorecka, E. Multi-level chirality in liquid crystals formed by achiral molecules. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1922. [\[CrossRef\]](#)
43. Leadbetter, A.J.; Frost, J.C.; Gaughan, J.P.; Gray, G.W.; Mosley, A. The structure of smectic A phases of compounds with cyano end groups. *J. Phys. France* **1979**, *40*, 375–380. [\[CrossRef\]](#)

44. Goodby, J.W.; Davis, E.J.; Mandle, R.J.; Cowling, S.J. Nano-Segregation and Directed Self-Assembly in the Formation of Functional Liquid Crystals. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 863–880. [\[CrossRef\]](#)
45. Dwivedi, K.K.; Dwivedi, M.K.; Tiwa, S.N. Study of Intermolecular Interactions in Liquid Crystals: Para-butyl-p'-cyano-biphenyl. *J. Cryst. Process Tech.* **2014**, *4*, 31–38. [\[CrossRef\]](#)
46. Sims, M.T.; Abbott, L.C.; Goodby, J.W.; Moore, J.N. Shape segregation in molecular organization: A combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals. *Soft Matter* **2019**, *15*, 7722–7732. [\[CrossRef\]](#)
47. Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Does Topology Dictate the Incidence of the Twist-Bend Phase? Insights Gained from Novel Unsymmetrical Bimesogens. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18456–18464. [\[CrossRef\]](#)
48. Mandle, R.J. The dependency of twist-bend nematic liquid crystals on molecular structure: A progression from dimers to trimers, oligomers and polymers. *Soft Matter* **2016**, *12*, 7883–7901. [\[CrossRef\]](#)
49. Paterson, D.A.; Gao, M.; Kim, Y.-K.; Jamali, A.; Finley, K.L.; Robles-Hernández, B.; Diez-Berart, S.; Salud, J.; de la Fuente, M.R.; Timimi, B.A.; et al. Understanding the twist-bend nematic phase: The characterization of 1-(4-cyanobiphenyl-40-yloxy)-6-(4-cyanobiphenyl-40-yl)hexane (CB6OCB) and comparison with CB7CB. *Soft Matter* **2016**, *12*, 6827–6840. [\[CrossRef\]](#)
50. Greco, C.; Marini, A.; Frezza, E.; Ferrarini, A. From the Molecular Structure to Spectroscopic and Material Properties: Computational Investigation of a Bent-Core Nematic Liquid Crystal. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1336–1344. [\[CrossRef\]](#)
51. Mandle, R.J.; Archbold, C.T.; Sarju, J.P.; Andrews, J.L.; Goodby, J.W. The Dependency of Nematic and Twist-bend Mesophase Formation on Bend Angle. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36682. [\[CrossRef\]](#)
52. Tomczyk, W.; Longa, L. Role of molecular bend angle and biaxiality in the stabilization of the twist-bend nematic phase. *Soft Matter* **2020**, *16*, 4350–4357. [\[CrossRef\]](#)
53. Lesac, A.; Baumeister, U.; Dokli, I.; Hameršak, Z.; Ivšić, T.; Kontrec, D.; Viskić, M.; Knežević, A.; Mandle, R.J. Geometric aspects influencing N-N TB transition-implication of intramolecular torsion. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 1101–1110. [\[CrossRef\]](#)
54. Abberley, J.P.; Storey, J.M.D.; Imrie, C.T. Structure-property relationships in azobenzene-based twist-bend nematogens. *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 2102–2114. [\[CrossRef\]](#)
55. Sebastián, N.; Robles-Hernández, B.; Diez-Berart, S.; Salud, J.; Luckhurst, G.R.; Dunmur, D.A.; López, D.O.; de la Fuente, M.R. Distinctive dielectric properties of nematic liquid crystal dimers. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 177–190. [\[CrossRef\]](#)
56. Archbold, C.T.; Mandle, R.J.; Andrews, J.L.; Cowling, S.J.; Goodby, J.W. Conformational landscapes of bimesogenic compounds and their implications for the formation of modulated nematic phases. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 2079–2088. [\[CrossRef\]](#)
57. Pocock, E.E.; Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Molecular shape as a means to control the incidence of the nanostructured twist bend phase. *Soft Matter* **2018**, *14*, 2508–2514. [\[CrossRef\]](#)
58. Pocock, E.E.; Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Experimental and Computational Study of a Liquid Crystalline Dimesogen Exhibiting Nematic, Twist-Bend Nematic, Intercalated Smectic, and Soft Crystalline Mesophases. *Molecules* **2021**, *26*, 532–544. [\[CrossRef\]](#)
59. Ferrarini, A. The twist-bend nematic phase: Molecular insights from a generalized Maier-Saupe theory. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 45–57. [\[CrossRef\]](#)
60. Mandle, R.J.; Goodby, J.W. A twist-bend nematic to an intercalated, anticlinic, biaxial phase transition in liquid crystal bimesogens. *Soft Matter* **2016**, *12*, 1436–1443. [\[CrossRef\]](#)
61. Goodby, J.W. Free volume, molecular grains, self-organization, and anisotropic entropy: Machining materials. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1755–1763.
62. Jansze, S.M.; Martínez-Felipe, A.; Storey, J.M.D.; Marcelis, A.T.M.; Imrie, C.T. A Twist-Bend Nematic Phase Driven by Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 643–646. [\[CrossRef\]](#)
63. Martínez-Felipe, A.; Cook, G.; Abberley, J.P.; Walker, R.; Storey, J.M.D.; Imrie, C.T. An FT-IR spectroscopic study of the role of hydrogen bonding in the formation of liquid crystallinity for mixtures containing bipyridines and 4-pentoxibenzoic acid. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 108164–108179. [\[CrossRef\]](#)
64. Walker, R.; Pociecha, D.; Abberley, J.P.; Martínez-Felipe, A.; Paterson, D.A.; Forsyth, E.; Lawrence, G.B.; Henderson, P.A.; Storey, J.M.D.; Gorecka, E.; et al. Spontaneous chirality through mixing achiral components: A twist-bend nematic phase driven by hydrogen-bonding between unlike components. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3383–3386. [\[CrossRef\]](#)
65. Knežević, A.; Sapunar, M.; Buljan, A.; Dokli, I.; Hameršak, Z.; Kontrec, D.; Lesac, A. Fine-tuning the effect of p-p interactions on the stability of the NTB phase. *Soft Matter* **2018**, *14*, 8466–8474. [\[CrossRef\]](#)
66. Alaasar, M.; Tschierske, C. Nematic phases driven by hydrogen-bonding in liquid crystalline nonsymmetric dimers. *Liq. Cryst.* **2019**, *49*, 124–130. [\[CrossRef\]](#)
67. Cragg, P.J. *Supramolecular Chemistry: From Biological Inspiration to Biomedical Applications*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2010.
68. Asensio, J.L.; Arda, A.; Canada, F.J.; Jimenez-Barbero, J. Carbohydrate-aromatic interactions. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 946–954. [\[CrossRef\]](#)
69. Mingos, D.M.P. Structure and Bonding. In *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*; Kato, K., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008; Volume 128. [\[CrossRef\]](#)
70. Kato, T.; Gupta, M.; Yamaguchi, D.; Kian, P.G.; Nakayama, M. Supramolecular Association and Nanostructure Formation of Liquid Crystals and Polymers for New Functional Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 357–376. [\[CrossRef\]](#)
71. Walker, R.; Pociecha, D.; Salamończyk, M.; Storey, J.M.D.; Gorecka, E.; Imrie, C.T. Supramolecular liquid crystals exhibiting a chiral twist-bend nematic phase. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 1622–1630. [\[CrossRef\]](#)

72. Vanakaras, A.G.; Photinos, D.J. A molecular theory of nematic–nematic phase transitions in mesogenic dimers. *Soft Matter* **2016**, *12*, 2208–2220. [\[CrossRef\]](#)
73. Lavrentovich, O.D. Ferroelectric nematic liquid crystal, a century in waiting. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2020**, *117*, 14629–14631. [\[CrossRef\]](#)
74. Chen, X.; Korblova, E.; Dong, D.; Wei, X.; Shao, R.; Radzihovsky, L.; Glaser, M.A.; MacLennan, J.E.; Bedrov, D.; Walba, D.M.; et al. First-principles experimental demonstration of ferroelectricity in a thermotropic nematic liquid crystal: Polar domains and striking electro-optics. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2020**, *117*, 14021–14031. [\[CrossRef\]](#)
75. Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C. *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1955.
76. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Merkel, K. Study of the experimental and simulated vibrational spectra together with conformational analysis for thioether cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 8005–8016. [\[CrossRef\]](#)
77. Barnes, P.J.; Douglass, A.G.; Heeks, S.K.; Luckhurst, G.R. An enhanced odd-even effect of liquid crystal dimers Orientational order in the α,ω -bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)alkanes. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 603–613. [\[CrossRef\]](#)
78. Carvalho, J.; Cruz, C.; Figueirinhas, J.L.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. Proton and deuterium NMR study of the CBC9CB dimer system. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 1442–1451. [\[CrossRef\]](#)
79. Aluculesei, A.; Cachitas, H.; Carvalho, J.; Chavez, F.V.; Figueirinhas, J.L.; Sebastião, P.J.; Cruz, C.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. ^1H NMR study of molecular order and dynamics in the liquid crystal CB-C9-CB. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 4523–4537. [\[CrossRef\]](#)
80. Krzyżewska, K.; Jaroń, T.; Maranda-Niedbała, A.; Pocięcha, D.; Górecka, E.; Ahmed, Z.; Welch, C.; Mehl, G.H.; Proń, A.; Nowakowski, R. Supramolecular organization of liquid-crystal dimers-bis-cyanobiphenyl alkanes on HOPG by scanning tunneling microscopy. *Nanoscale* **2018**, *10*, 16201–16210. [\[CrossRef\]](#)
81. Arakawa, Y.; Komatsu, K.; Tsuji, H. Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 6786–6793. [\[CrossRef\]](#)
82. Arakawa, Y.; Ishida, Y.; Tsuji, H. Ether- and Thioether-Linked Naphthalene-Based Liquid-Crystal Dimers: Influence of Chalcogen Linkage and Mesogenic-Arm Symmetry on the Incidence and Stability of the Twist–Bend Nematic Phase. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3767–3775. [\[CrossRef\]](#)
83. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, UK, 2009.
84. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. [\[CrossRef\]](#)
85. Hertwig, R.H.; Koch, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345. [\[CrossRef\]](#)

Article

Theoretical Insights into Twist–Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers

Barbara Loska ¹, Yuki Arakawa ² and Katarzyna Merkel ^{1,*}¹ Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia in Katowice, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Poland; barbara.loska@us.edu.pl² Department of Applied Chemistry and Life Science, Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Aichi, Japan; arakawa@tut.jp

* Correspondence: katarzyna.merkel@us.edu.pl

Abstract: In this study, we employed density functional theory (DFT), a standard method in quantum chemistry, to investigate the structural intricacies of thioether-linked naphthalene-based liquid-crystal dimers. The theoretical analysis included the calculation of the molecular bend angle, a crucial factor influencing the formation of the twist–bend nematic (N_{TB}) phase, as well as other molecular parameters such as transition dipole moments, bond lengths, and bond energies. These calculations allowed for the determination of the probable conformations and the computation of their vibrational spectra, which are essential for interpreting experimental spectra. Connecting these insights, we identified stable conformations and observed differences in the spectra between the conventional nematic (N) and N_{TB} phases. The combined DFT calculations and infrared absorbance measurements allowed us to investigate the structure and intermolecular interactions of molecules in the N and N_{TB} phases of the dimers. Notably, significant changes in average absorbance were detected in the experimental spectra in the N_{TB} phase. During the transition from the N phase to the N_{TB} phase, a clear decrease in absorbance for longitudinal dipoles and an increase for transverse dipoles were observed. This phenomenon suggests that longitudinal dipoles are antiparallel, while transverse dipoles are parallel. To verify the influence of nearest-neighbor interactions, DFT calculations were conducted on a system comprising several neighboring molecules.

Keywords: FTIR spectroscopy; DFT simulations; conformational probability; liquid crystal dimers; spatially modulated phases; twist–bend nematics



Academic Editor: Dorota Dardas

Received: 23 March 2025

Revised: 19 April 2025

Accepted: 23 April 2025

Published: 26 April 2025

Citation: Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist–Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. *Materials* **2025**, *18*, 1971. <https://doi.org/10.3390/ma18091971>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Liquid crystals occupy a unique realm between isotropic liquids and crystalline solids, exhibiting remarkable properties that have garnered significant interest across various scientific disciplines. Among them, a twist–bend nematic (N_{TB}) phase has recently emerged as an intriguing class. The discovery of the N_{TB} phase involved a series of significant contributions. The concept of spontaneous symmetry breaking in mesophases of achiral bent-shaped molecules was initially explored by Meyer in 1973 [1]. This theoretical groundwork laid the foundation for further investigations, which would come a couple of decades later. In 2001, Dozov examined spontaneous symmetry breaking in mesophases of achiral bent-shaped molecules and provided insights into the potential existence of novel liquid-crystal phases, characterized by a negative bend elastic constant [2]. In subsequent investigations, Memmer conducted computer simulation studies in 2002 to explore the

lower-symmetry liquid-crystal phases Dozov anticipated, further supporting the existence of these distinct mesophases and providing valuable insights into their characteristics [3].

It took nearly another decade for the experimental confirmation of this intriguing phase to take place. In 2010, Panov et al. provided compelling experimental evidence for the existence of the N_{TB} phase in nonchiral planar-aligned bimesogens [4]. Their groundbreaking work revealed spontaneous periodic deformations and a transition from a nematic (N) to another N phase accompanied by a negative elastic constant, thus confirming the presence of the N_{TB} phase and its distinct characteristics. This experimental verification opened up new avenues of exploration and prompted further investigations into the twist-bend phenomenon. Subsequently, in 2011, Cestari et al. conducted a comprehensive study focusing on the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane (CB7CB) [5]. Their investigation shed further light on the N_{TB} phase, providing detailed insights into its phase behavior and properties.

Another decade later, we are continuing the exploration of twist-bend nematogens, actively searching for new liquid-crystal dimers that exhibit this intriguing phase. N_{TB} phases exhibit a modulated N structure, characterized by the presence of helical arrangements on a nanoscale, with a pitch length spanning a few nanometers [6–8]. These helical structures give rise to fascinating optical properties and have drawn considerable attention for their potential applications in advanced display technologies and photonic devices [9–11].

While the N_{TB} assignment has been widely adopted to describe the lower-temperature-modulated nematic phase found in bent-shaped dimers such as CB7CB, it is worth noting that this interpretation remains a subject of ongoing debate. In particular, Vanakaras and co-authors have highlighted that the observed nanoscale pitch modulation may not correspond to the twist-bend structure originally envisioned by Meyer [12]. Instead, it has been argued that the observed features of the so-called N_X phase are more consistent with a polar-twisted nematic (N_{PT}) structure, as described in the theoretical model proposed by Vanakaras and Photinos [13–16]. While many studies—including the present one—follow the widely accepted N_{TB} nomenclature for clarity and consistency with the earlier literature, the nature of this modulated nematic phase is still under discussion.

In this research, through computational techniques employing density functional theory (DFT), we aim to gain insights into the electronic structure, molecular configurations, and vibrational properties of these intriguing materials. Understanding the fundamental aspects of twist-bend nematics is vital for tailoring their properties and designing novel liquid-crystal materials with enhanced performance. It is widely acknowledged that the formation of the N_{TB} phase necessitates a molecular bending. Therefore, the assessment of conformational probabilities in N_{TB} -forming molecules has emerged as an indispensable approach [17–20]. This is because a singular conformation at the energy minimum is insufficient for comprehensively evaluating molecular curvature and other attributes in flexible liquid-crystal dimers.

Through this paper, we contribute to the broader understanding of twist-bend nematics and advance the knowledge of liquid-crystal materials, opening new avenues for their application in various technological fields. In this study, we present a theoretical and spectroscopic investigation of thioether-linked 6-(4-cyanophenyl)-2-naphthalene-based dimers with the heptyl and the propyl chain in the spacer. The spacer contains an odd number of methylene units, similarly to cyanobiphenyl-based dimers like the archetypal N_{TB} -forming CB7CB and its homologs, which have been extensively studied [5,6,8,21–26]. Thioether-linked CBS*n*SCB dimers exhibited a smaller dimer bend angle compared to methylene- and ether-linked molecules, facilitating a shorter pitch length of the N_{TB} -phase helical formation. Consequently, the dimers examined in this study, denoted as (CN)PNS*n*SNP(CN), feature a thioether linkage; however, in the biphenyl mesogen, the

inner phenyl was exchanged for naphthalene. A related molecular design incorporating a naphthalene core has also been reported in the form of benzoyloxynaphthyl-based dimers, which showed comparable liquid crystalline behavior [27]. By employing the polarized infrared (IR) absorbance method on a homogeneously aligned sample, we obtained valuable insights into the orientation of the molecules' transition dipole moments. These findings were then compared with the theoretically calculated Cartesian components of the vibrational transition dipole moment for specific vibrations, thereby facilitating precise band assignment in the experimental spectra, which allowed for the analysis of the IR spectroscopy measurements.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

In this research, we focused on the investigation of thioether-linked dimers based on the 6-(4-cyanophenyl)-2-naphthyl- rigid core, with the specific dimer acronym (CN)PNS_nSNP(CN), where PN denotes a phenyl-naphthalene ring core, (CN) is the cyano group, and *n* is the odd number of carbons in the alkyl spacer. The terminal groups of the dimer are chemically linked to each other through thioether bridges. Thioether-linked dimers, which incorporate asymmetric π -conjugated mesogenic arms with terminal cyano groups, have been shown to offer significant advantages in realizing materials that exhibit a diverse range of N_{TB} phases and glassy N_{TB} states even at room temperature. Synthesis details and a preliminary DSC investigation of the compounds have been published by Arakawa et al. [28]. Figure 1 illustrates the chemical structure and transition temperatures of the studied dimers determined by Arakawa et al. by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC).

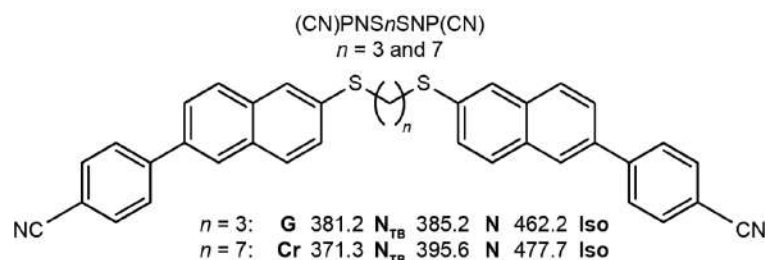


Figure 1. Chemical structure of the studied dimers and their phase-transition temperatures.

2.2. Polarizing Optical Microscopy

Polarizing Optical Microscopy (POM) was employed to evaluate the alignment quality of the prepared ZnSe cells (Crystan, Dorset, UK), as well as for the preliminary identification of mesophases and determination of phase-transition temperatures. The liquid-crystal textures of the samples were observed using a polarizing microscope (Olympus BX56, Olympus, Tokyo, Japan) equipped with a PID-controlled temperature system, ensuring an accuracy of 2 mK, and are presented in Figure 2.

2.3. IR Measurements

The IR measurement cells used in this study achieved planar alignment by sandwiching the dimer material between two optically polished zinc selenide (ZnSe) disks. These disks were spin-coated with an SE-130 commercial polymer aligning agent (Nissan Chemical Industries, Ltd., Pasadena, TX, USA). The aligning agent was rubbed after polymerization and the cell was assembled with an antiparallel rubbing direction to achieve a planar alignment in the sample. The thickness of the fabricated cells was achieved by using

a Mylar foil spacer (GoodFellow Ltd., Huntingdon, UK) and determined, by measuring interference fringes using a spectrometer interfaced with a PC (Avaspec-2048, Avantes, Apeldoorn, The Netherlands), to be $5.62\ \mu\text{m}$ and $5.77\ \mu\text{m}$ for the shorter ($n = 3$) and longer ($n = 7$) studied dimers, respectively.

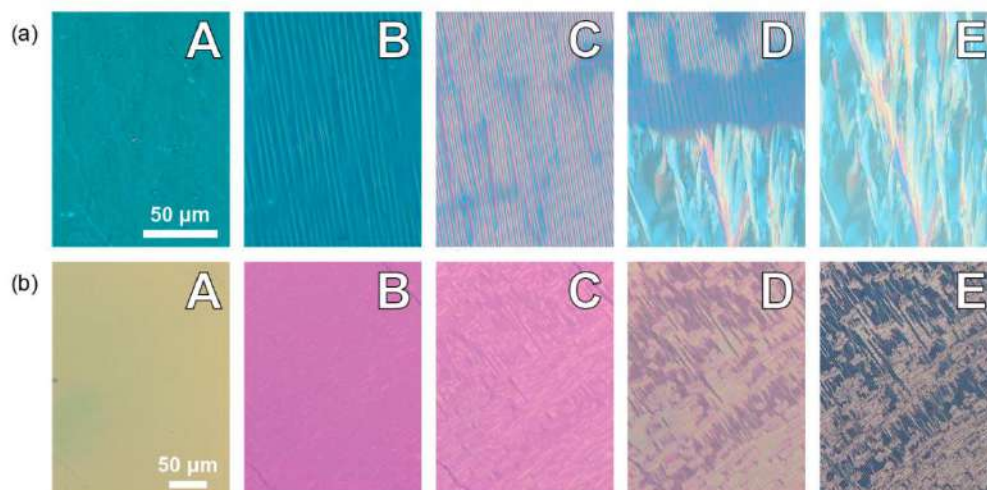


Figure 2. Textures observed during cooling at a rate of 2 K/min: (a) (CN)PNS7SNP(CN) sample: A—N phase (445 K); B—N–N_{TB} transition (396 K); C—N_{TB} phase (392 K); D—N_{TB}–Cr transition (390 K); E—Cr phase (385 K). (b) (CN)PNS3SNP(CN) sample: A—N phase (450 K); B—N–N_{TB} transition (378 K); C—N_{TB} phase (373 K); D and E—N_{TB} glass (363 K and 310 K, respectively). All textures were observed using ZnSe cells with a thickness of $5\ \mu\text{m}$.

IR spectra were obtained using an Agilent Cary 670 FTIR Fourier IR spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The transmission method with a polarized IR beam was employed for the experimental setup, where an IR-KRS5 grid polarizer (Specac Ltd., Orpington, UK) was utilized to polarize the IR beam. The acquired IR spectra were measured across the wavenumber range of $500\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$. These measurements facilitated the determination of the orientation of transition dipole moments with respect to the long molecular axis and the temperature-dependent behavior of sample absorbance.

Generally, to determine all three components of absorbance (A_x , A_y , A_z), two samples with different orientations are required: planar (homogeneous) and homeotropic. However, achieving a satisfactory homeotropic alignment proved challenging for the tested cyanophenyl-naphthalene dimer materials, due to the chemical composition of the terminal groups of the dimer. Consequently, assuming the uniaxial nature of the material, A_x was assumed to be equal to A_y , and the mean absorbance (A_0) was calculated as $A_0 = (2A_y + A_z)/3$. The absorbance components were quantified by measuring the area bound by the contour of a specific band using Bio-Rad Win-IR Pro version 2.96e.

2.4. DFT Calculations

Electronic structure calculations of the molecules were performed using the Gaussian16 software package [29]. Density functional theory (DFT) was employed to calculate various molecular properties, including molecular structures, harmonic vibrational force constants, absolute IR intensities, and components of transition dipole moments. The B3LYP functional, which combines Becke's three-parameter exchange functional with the

Lee, Yang, and Parr correlation functional, was utilized. The polarization basis set (6-311G(d,p)) was used for the calculations [30,31].

To calculate the spectral density components, information about the transition dipole moments for specific vibrations was used. The parallel component of the absorption coefficient was determined by squaring the component of the transition dipole moment along the axis coinciding with the long axis of the dimer ($|\mu_z|^2 = \mu_{\parallel}^2$). Similarly, the perpendicular component of the spectral density was determined by summing the squares of the transition dipole moments along the vertical directions ($|\mu_x|^2 + |\mu_y|^2 = \mu_{\perp}^2$). The direction of the transition dipole moment was determined according to the molecular reference system.

Theoretical vibrational frequencies were appropriately scaled. According to the Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, for the polarization base and method used, the scaling coefficient was determined to be 0.967 ± 0.021 . We found that two scaling factors facilitated better comparability with experimental results, and thus we split the data into two regions: below and above 2000 cm^{-1} . We empirically determined the coefficients for these ranges to be 0.9519 and 0.9736, respectively. Both of these values fall within the error margin of the database values. Gaussian profiles with a full width at half maximum (FWHM) of 7 cm^{-1} were employed. The visualization of the results was performed using GaussView 6 [32].

We first calculated the rotational potential barriers of the (CN)PNS3SNP(CN) molecules, using the relaxed potential energy surface scan method with molecular geometry optimization. Relaxed scans about the φ_1 of the molecule angles ($36 \times 10^\circ$ steps) while varying the fixed φ_2 angles ($18 \times 10^\circ$ steps) were performed. As the energy barrier to the internal rotation in the alkyl chain is very small (approx. 1 kJ/mol), only the all-trans conformation of the linker was considered. Rotational potential barriers were calculated considering the minimum energy of the whole population of dimers to create a 3D energy barrier map. Subsequently, based on the Cartesian coordinates of the lowest-energy geometries, the angle between the two mesogenic units was calculated.

3. Results

3.1. Energy Barrier Map and Conformers

The 3D plot of the rotational potential (energy barrier) map for all considered conformers is presented in Figure 3. The dihedral energy of the absolute minimum among all scans was taken equal to zero. Because of local symmetry, we can identify three distinct minima:

- The symmetrical conformation of minimum energy $\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$ (referred to as the flat conformation) with energy barrier $\Delta E = 7.79 \text{ kJ/mol}$;
- The asymmetrical conformation $\varphi_1 = 0$ and $\varphi_2 = 110^\circ$, with energy barrier $\Delta E = 7.31 \text{ kJ/mol}$ (referred to as the mixed conformation);
- The symmetrical conformation where $\varphi_1 = \varphi_2 = 110^\circ$ —with an energy barrier of $\Delta E = 6.19 \text{ kJ/mol}$ (referred to as the upright conformation).

For further calculations, only the dimers corresponding to the lowest-energy conformations were investigated. Given the small number of alkyl groups in the linker, only the *all-trans* conformation was considered. Based on the Cartesian coordinates of the atoms of the calculated conformers, we found the bend angles of the molecules and calculated the Boltzmann distribution to obtain the probability-weighted average bend angles of the molecules.

Through the use of the energies of the calculated conformers, the probability-weighted average opening angle θ_{avg} was calculated to be 100.8° . The introduction of the weighted average based on the Boltzmann distribution to the bend angle calculation did not yield

substantial variations in the resulting bend angle values; the observed variance remained within the range of 1.3° . Similar calculations were performed for dimers such as CB9CB, CBS7SCB, and CBS7OCB. The obtained results include the minimum and average values of the bend angles: CB9CB ($\theta_{min} = 111.4$; $\theta_{avg} = 103.7$), CBS7SCB ($\theta_{min} = 94.1$; $\theta_{avg} = 79.1$), and CBS7OCB ($\theta_{min} = 127.4$; $\theta_{avg} = 114.1$). In these calculations, the conformations of alkyl chains in the spacer were also taken into account [17–20].

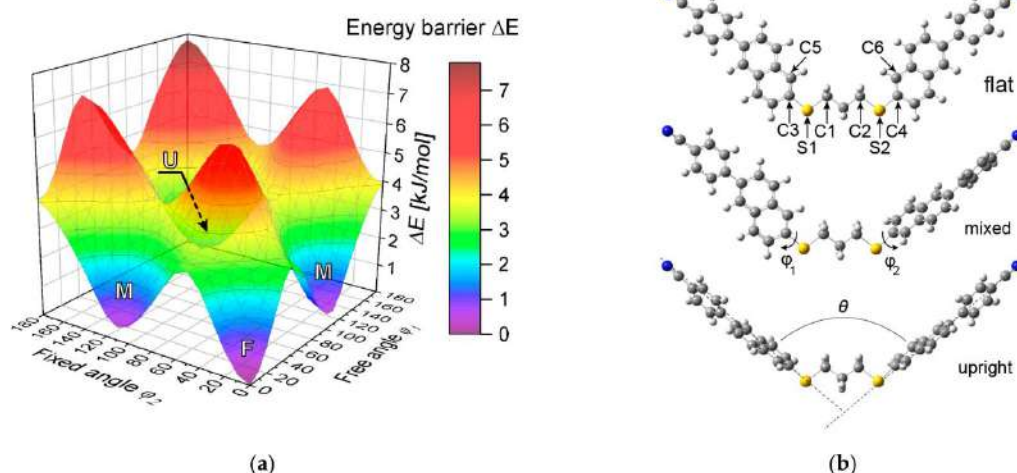


Figure 3. (a) A 3D plot of the energy barriers for calculated dimer conformations. M—mixed; F—flat; U—upright conformers. (b) The identified minimum-energy conformations: top—the flat conformation with atom number labels; middle—the mixed conformation with torsional angle designations; bottom—the upright conformation and opening angle. Table 1 shows a comparison of the minimum-energy bend angles θ_{min} and the probability-weighted average bend angle θ_{avg} for the simulated (CN)PNS3SNP(CN) molecule.

It is important to note that our calculations did not account for the presence of hairpin conformers. In a real sample, these conformers might lower the average molecular bend. However, determining bend angles for isolated molecules is insufficient for a direct study of the conformational population.

Table 1. Energy barrier, ΔE , and molecular bend angles for the global energy minimum conformation, θ_{min} , of the calculated (CN)PNS3SNP(CN) molecule.

Conformation	Torsional Angles	Potential Energy $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	$\theta_{min} [^\circ]$
Flat	$\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$	−6,122,426.6725	99.3
Mixed	$\varphi_1 = 0^\circ$ $\varphi_2 = 110^\circ$	−6,122,426.1981	99.5
Upright	$\varphi_1 = \varphi_2 = 110^\circ$	−6,122,425.1571	100.3

3.2. Vibrational Spectra Band Assignments

Achieving perfect experimental order is inherently challenging, and a multitude of factors, particularly intermolecular interactions, influence the dichroism of spectral bands. Consequently, solely relying on the analysis of experimental spectra makes it difficult to definitively pinpoint which band and which para-axis of the dimer components correspond to the behavior of the dimer's long axis.

For symmetric dimers like the ones studied, each band corresponding to the vibration of the phenyl-naphthalene rigid core is anticipated to yield two characteristic vibrations with similar frequencies but differing intensities. These vibrations, occurring in both arms and characterized by one being in phase while the other is out of phase, can interact and result in a transition dipole moment either along or across the dimer's long axis. An analysis of band dichroism in the theoretical spectra, representing an ideal order, suggests that if "infinite dichroism" is attained—where one component reaches maximum intensity while the other nears zero—such a band describes the behavior of the dimer's long axis. Conversely, when band dichroism falls in the intermediate range, indicating a lack of vibration coupling in both arms, this band characterizes the behavior of the mesogens' para-axes.

Generally, the spectra can be divided into frequency ranges, each associated with specific vibrational characteristics:

- 500–950 cm^{-1} —these encompass deformational vibrations involving the carbon atoms (C-C) and involving linker sulfur atoms (C-S-C), as well as deformations of the hydrogen atoms (C-H) oriented out of the plane of the rigid cores of the dimer;
- 1000–1650 cm^{-1} —this range encompasses a broad spectrum of vibrational modes, including characteristic deformations within the naphthalene and benzene plane and deformations of the methylene groups within the alkyl chain linker of the dimer;
- 2100–2400 cm^{-1} —this range notably features the stretching vibrations of the cyan group (C-N), manifested as a sharp and highly intense peak in the experimental spectrum;
- 2900–3100 cm^{-1} —encompassing stretching vibrations of hydrogen atoms (C-H) within the aromatic ring, this range exhibits challenges in theoretical reproduction. The spectral bands in this range pertain to mixed vibrations characterized by significant overlap and distortions, primarily influenced by the Fermi resonance effect.

Table 2 provides a summary of the primary experimental bands observed, along with their assignments to specific vibrational modes of the functional groups. A detailed analysis of the polarized spectra, transition dipole moments, and their comparison with the theoretical spectrum for the most energetically stable conformation was conducted for the molecule with a seven-membered chain and is provided in Table S1 in the Supplementary Materials.

Table 2. Vibrational frequencies, IR intensities, and assignments of the most important bands in the (CN)PNS_nSNP(CN) dimer series.

ν [cm^{-1}]	I_{rel}	Assignment	μ
570	w	$\gamma\text{CC op rc} + \delta\text{C}_{\text{Ar}}\text{S} + \delta\text{CN}$	$\perp$
810	s	$\gamma\text{CH op Nap}$	$\perp$
842	s	$\gamma\text{CH op Ph}$	$\perp$
883	m	$\beta\text{CC ip RC (breathing)} + \nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{S}$	$\parallel$
1016	vw	$\beta\text{CC ip Ph}$	$\parallel$
1073	w	$\beta\text{CC ip Nap} + \nu_{\text{Al}}\text{CCC}$	$\parallel$
1145	vw	$\beta\text{CH ip Nap}$	$\parallel$
1175	w	$\beta\text{CH ip RC}$	$\parallel$
1264	vw	$\beta\text{CH ip Nap}$	$\parallel$
1463	vw	βCH_2 (scissoring) + $\beta\text{CC Nap}$	$\parallel$
1487	s	$\beta\text{CC Nap} + \beta\text{CH}_2$ (scissoring)	$\parallel$
1510	w	$\beta\text{CC Ph}$	$\parallel$
1587	m	br Nap	$\parallel$
1602	vs	br Ph	$\parallel$
2223	vs	νCN	$\parallel$

Key: ip—in-plane vibration; op—out-of-plane deformation; br—stretching and deformation vibrations of the ring (benzene ring); s—symmetrical; as—asymmetrical; Al—alkyl chain; Ar—aromatic ring; Ph—phenyl; Nap—naphthalene; RC—rigid core; ν —stretching; γ —deforming out of plane; β —deforming in plane; δ —deforming; vs—very strong; s—strong; m—medium; w—weak; vw—very weak; I_{rel} —relative intensity of the bands, ν [cm^{-1}] ν —wavenumber.

Figure 4 shows a comparison of the simulated ($n = 7$) and experimental ($n = 3, 7$) spectra. We have previously shown, for similar N_{TB} dimers, that theoretical calculations of the IR spectra for an isolated molecule are better in N compared to N_{TB} experimental results; thus, the experimental results were captured from the N phase (440 K for both materials) [33]. The presented spectra were recorded as a function of incident radiation, where $\parallel$ represents the parallel absorbance component along the z -axis of the molecular system or the sample ordering axis, while $\perp$ denotes the perpendicular absorbance component corresponding to the sample rubbing direction.

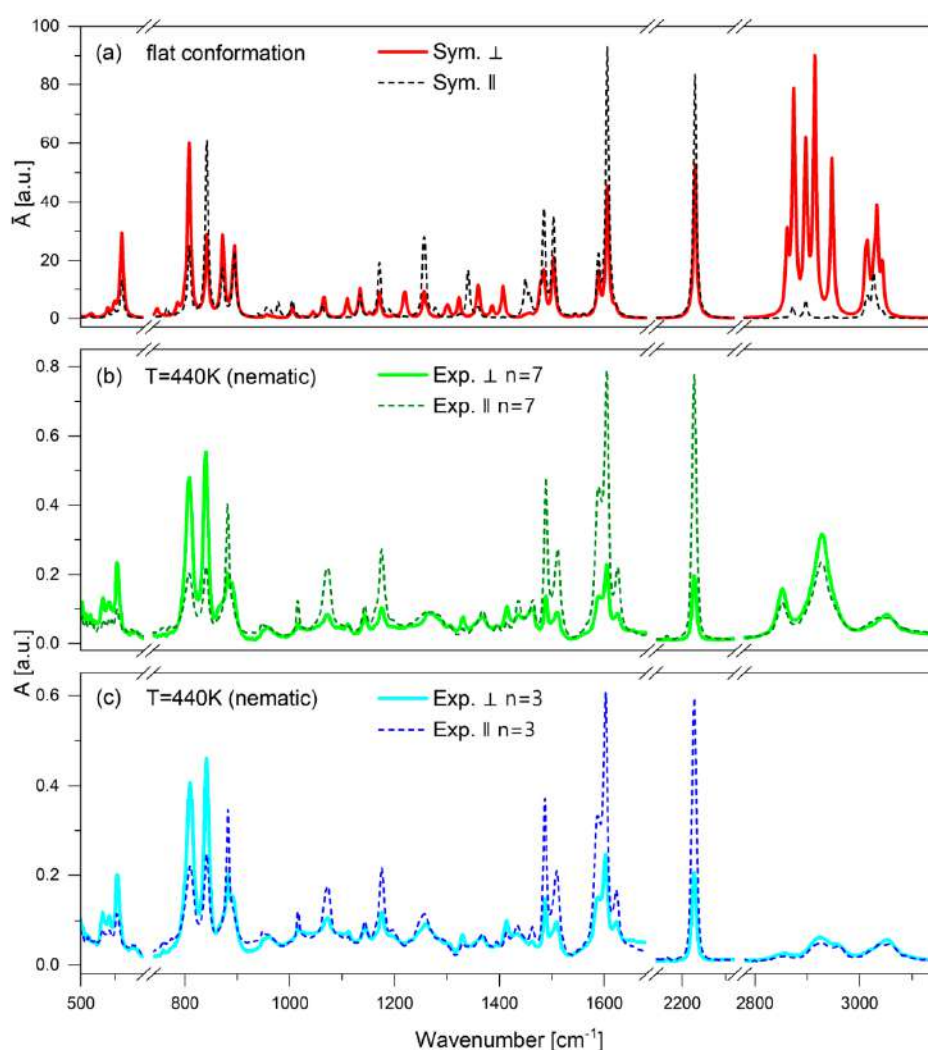


Figure 4. Comparison of the theoretical spectra (B3-LYP/6-311G (d,p)) with the polarized experimental spectra for the $(CN)PNSnSNP(CN)$ ($n = 3, 7$) dimers in the region $500\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$. $\parallel$ —parallel absorbance component (in the z -axis of the molecular system/sample ordering axis); $\perp$ —perpendicular absorbance component (sample rubbing direction). (a) Theoretical spectra of the $(CN)PNS7SNP(CN)$ molecule, (b) experimental spectra of the $(CN)PNS7SNP(CN)$ dimer in the N phase (440 K), and (c) experimental spectra of the $(CN)PNS3SNP(CN)$ dimer in the N phase (440 K) (spectra are represented for $5\text{ }\mu\text{m}$ cell).

The experimental spectra for the dimers of different spacer lengths reveal a general uniformity for the majority of the vibrational bands. However, a prominent distinction is observed in the bands in $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, primarily associated with the stretching vibrations of the methylene (CH_2) groups. The shorter dimer displays reduced intensity in these bands, which can be attributed to the fewer CH_2 groups within its spacer. Compared to the theoretical spectra, both experiments show vibrational band overlap. Similarly, differences occurring within the spectral ranges characteristic of the vibrations of CH_2 groups in alkyl chains are also observed within the range of $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the γ_s and γ_{as} bending vibrations of CH_2 .

Another noteworthy distinction between the two dimer lengths pertains to the dichroism of the band at 1600 cm^{-1} , defined as the ratio of the parallel to the perpendicular component. The dichroism of the shorter dimer ($R_3 = 2.44$) aligns better with the simulation ($R_{\text{theor}} = 2.06$), whereas the longer dimer exhibits reduced intensity in the perpendicular band with a dichroism of $R_7 = 3.44$. The bands at 1590 and 1600 cm^{-1} correspond to vibrations associated with mesogenic units. The former is primarily linked to naphthalene vibrations, while the latter involves benzene vibrations, with the transition dipole moment parallel to the long molecular axis. Compared to the simulation, there are notable differences in the distribution of intensity and absorbance. The higher-wavenumber shoulder appears more distinct, while the two lower bands coincide to a greater extent in the experimental results.

3.3. Simulated Spectra for a Hairpin Conformer

To assess the influence of extreme conformers on the experimental (CN)PNS7SNP(CN) spectrum in the high-temperature N phase (above 400 K), additional DFT calculations were conducted to determine the geometry and vibrational frequencies of more bent conformers. A single (CN)PNS7SNP(CN) molecule was arbitrarily bent into the so-called hairpin conformation, as shown in Figure 5, and optimized.

It is worth noting that in this case, the molecular reference system z-axis does not represent the long molecular axis, which, for the hairpin conformer, would be along the mesogen axis (see Figure 5). For this reason, the comparison of the polarized spectra for hairpin and bent conformers would be very difficult, since the distribution between the parallel and perpendicular transition dipole moment contributions for each of the bands is distorted (see Figure S1). It is more informative to compare unpolarized theoretical spectra for the bent and hairpin conformers vs. the experimental spectra in the N and N_{TB} phases (Figure 6).

The main differences between the two calculated conformers occurred in three areas: the range from 1050 to 1100 cm^{-1} , that from 1200 to 1375 cm^{-1} , and around 1450 cm^{-1} . Comparing the theoretical calculations with the experiment, one could conclude that the hairpin conformation bands which are not present in the bent conformation spectrum correlate with the experimental spectrum in the N phase. These hairpin bands are associated with the following linker vibrations:

- In-plane bending vibrations of the CH_2 groups (rocking $\delta_s^- \text{CH}_2$) at 1076 cm^{-1} ;
- Out-of-plane bending vibrations of the CH_2 groups (wagging $\gamma_s \text{CH}_2$) at 1237 cm^{-1} and at 1367 cm^{-1} ;
- Out-of-plane bending vibrations of the CH_2 groups (twisting $\gamma_{as} \text{CH}_2$) at 1289 cm^{-1} ;
- In-plane bending vibrations of the CH_2 groups (scissoring $\beta_s \text{CH}_2$) at 1447 cm^{-1} .

There is only a significant contribution from linker vibration bands.

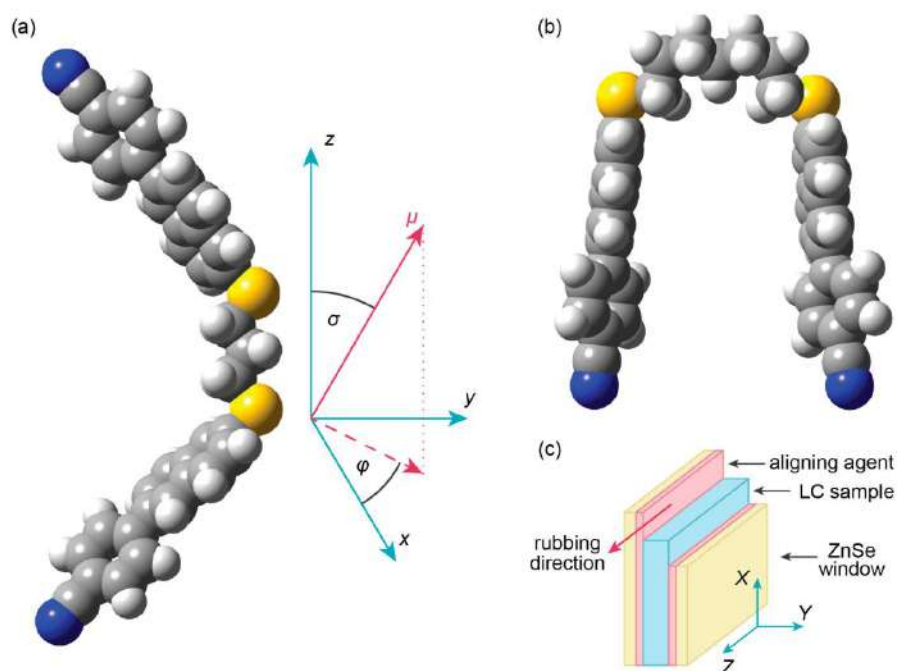


Figure 5. (a) Molecular frame of reference: z —long axis (bowstring); x —normal axis to the bent plane; y —bow arrow axis; σ —polar angle (between transition dipole μ and the z -axis of the molecule); ϕ is the azimuthal angle that the transition dipole makes with the x - z plane. (b) Hairpin conformer. (c) The orientation of the laboratory frame (X , Y , Z) for the planar sample. In the nematic phase, Z was an axis along and Y was an axis perpendicular to the optical axis (the optical axis coincided with the rubbing direction). In the N_{TB} phase, Z coincided with the helix axis, which was the symmetry element of the N_{TB} phase.

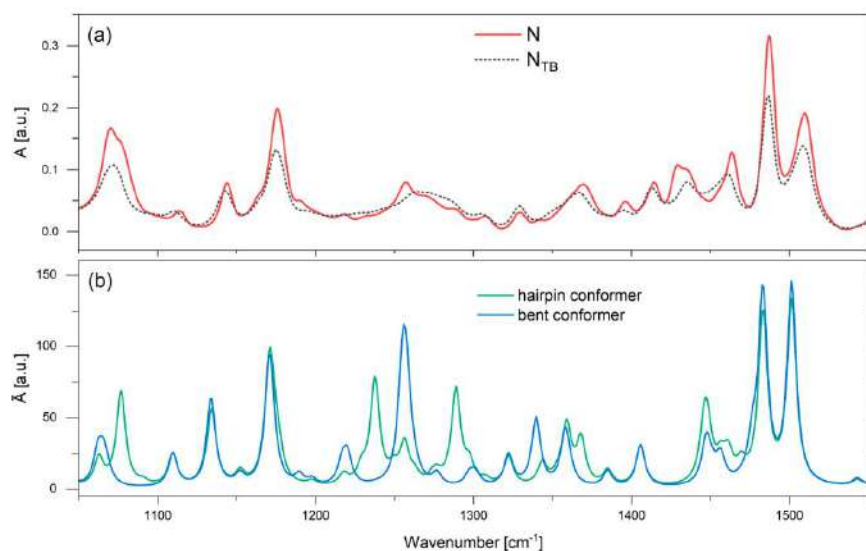


Figure 6. IR spectra of the (CN)PNS7SNP(CN) dimer in the wavenumber range of 1050–1550 cm^{-1} . (a) Experimental spectra: red solid line—the N phase; black dotted line—the N_{TB} phase. (b) Theoretical spectra (B3-LYP/6-311G(d,p)): green line—the hairpin; blue line—the bent conformers.

3.4. Experimental Results—Temperature Dependencies of Absorbance

We analyzed the temperature dependence of the average IR absorbance of the materials, defined as the average of each of the directional absorbance components (see Section 2.3), both in the N and N_{TB} phases. Within the N phase, the average absorbance increases with molecular density. However, below the N – N_{TB} transition, the behavior becomes dependent on the orientation of the transition dipole moment corresponding to each vibrational band. To track the reorganization of molecular order during the transition from the nematic to the twist-bend phase, we calculated the mean absorbance for several vibrational bands, each representing a distinct molecular segment. For longitudinal dipoles characterizing the overall molecular axis, we selected bands associated with the spacer (1463 cm^{-1} , CH_2 scissoring) and with naphthalene vibrations involving both the sulfide bridge and the spacer (1074 , 1487 , and 1586 cm^{-1}). Bands reflecting the behavior of the mesogenic arms (and thus the arms of the dimer) include 1603 , 1510 , and 2200 cm^{-1} , attributed to phenyl ring and cyano group vibrations. For these bands associated with the long dimer axis, a distinct decrease in average absorbance is observed at the onset of the N_{TB} phase. In contrast, the bands characterizing only the mesogenic arms show a delayed response—approximately 10 K below the transition temperature. Similar observations were made for the transverse dipole moment bands. Figure 7 presents the normalized mean IR absorbances for transversal and longitudinal transition dipole moments for both of the studied materials.

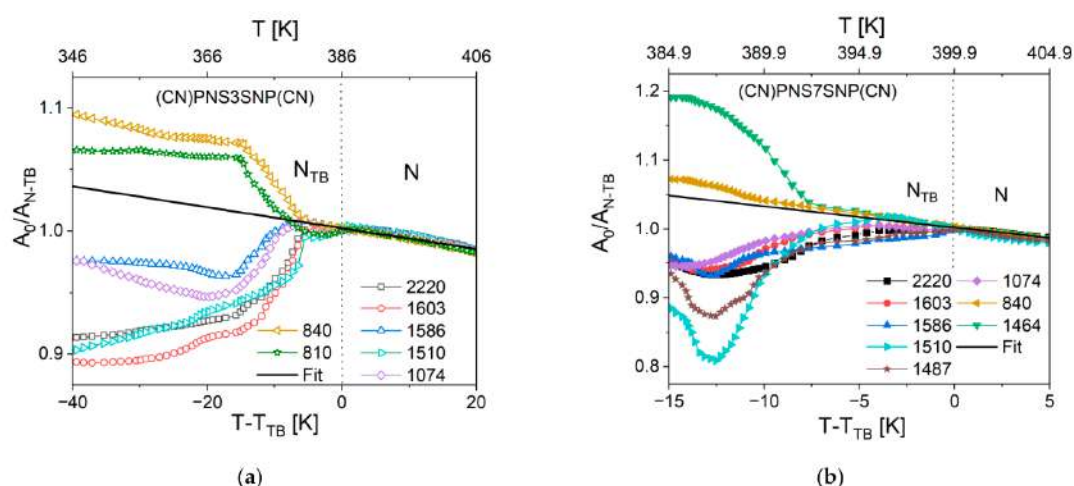


Figure 7. Normalized IR absorbance vs. temperature behavior of the studied dimers: (a) for $n = 3$ (open symbols) and (b) for $n = 7$ (solid symbols). Longitudinal dipole moment bands: $\square/\blacksquare$ — 2200 cm^{-1} (vCN); $\circ/\bullet$ — 1603 cm^{-1} (br Ph); $\triangle/\blacktriangle$ — 1586 cm^{-1} (br Nap); $\triangleright/\blacktriangleright$ — 1510 cm^{-1} ($\beta\text{CC ip Ph}$); $\star$ — 1487 cm^{-1} ($\beta\text{CC ip Nap} + \beta\text{CH}_2$ scissoring); $\diamond/\blacklozenge$ — 1074 cm^{-1} ($\beta\text{CC ip Nap} + \text{v CCC}$). Transversal dipole moment bands: $\triangleleft/\blacktriangleleft$ — 840 cm^{-1} ($\gamma\text{CH op Ph}$); $\star$ — 810 cm^{-1} ($\gamma\text{CH op Nap} + \text{C}_{ArS}$); $\blacktriangledown$ — 1464 cm^{-1} (βCH_2 scissoring + $\beta\text{CC Nap}$). Black line: nematic trend extrapolated to the lower temperature N_{TB} phase.

For transversal dipole moments, the average absorbance trends continue smoothly from the N phase into the N_{TB} phase. Only a slight kink is observed at the transition temperature for both dimers, while at approximately 10 K below the transition temperature, a sudden increase in the average absorbance is observed for all bands. This observation is generally consistent with previous reports on N_{TB} -forming dimers, such as those based on cyanobiphenyl cores, where an increase in mean absorbance was noted approximately 30 K

below the N–N_{TB} transition [34]. Notably, in the earlier study, dimers with two thioether linkages exhibited a sharp increase at the transition, whereas the (CN)PNS*tt*SNP(CN) dimers studied here show a more gradual change. Furthermore, in our case, no significant increase was observed in the lower-N_{TB}-temperature region. This is likely due to the rapid vitrification of the samples, which prevented the molecular reorganization necessary for the development of full transversal order, as molecular motion was significantly restricted.

In contrast, for longitudinal dipole moments, the average absorbance generally increases upon cooling through the nematic phase, although this trend slows as the system approaches the N–N_{TB} transition. At the transition point, a distinct drop in absorbance is observed, reflecting a reorganization of the molecular structure. At the same time, the transverse dipole moments continue to follow the nematic trend, showing a further increase in absorbance in the N_{TB} phase. These findings suggest that upon entering the twist–bend phase, longitudinal dipoles tend to adopt an antiparallel arrangement—manifested as a decrease in absorbance—while transverse dipoles align more cooperatively, leading to an increased absorbance. This indicates the onset of bond ordering, where specific orientations of neighboring dipoles become energetically favorable. Such behavior is not observed in the nematic phase, where the absorbance for both dipole types generally increases with cooling due to the rise in molecular density alone, without evidence of directional correlation.

Motivated by these observations, we sought to explore the molecular origin of this dipole reorganization. We hypothesized that the observed bond ordering may arise from short-range, lateral interactions between neighboring molecules, specific to the N_{TB} structure. To test this, we performed DFT simulations incorporating nearest-neighbor molecular arrangements, allowing us to assess how such local interactions can affect the transition dipole moments of individual vibrational bands.

4. Discussion

Focusing on the nearest-neighbor interactions and considering the high computational cost of DFT simulations for large molecular systems, we performed calculations for the (CN)PNS7 monomers. In the next step, six monomeric molecules, each in an optimized planar conformation, were arranged into a so-called sublayer (Figure 8). The molecules were placed parallel to each other, with an intermolecular separation of approximately 5 Å, and the cyano groups were arranged in an alternating fashion. This distance was estimated based on experimental data from resonant X-ray scattering (TRexS) studies of the N_{TB} phase for other cyanobiphenyl-based dimers [35]. However, no X-ray data were available for this specific material. The system was optimized using the B3LYP/6-311G (d,p) method.

Following optimization, the outermost molecules within the sublayer were frozen, and vibrational frequencies and intensities were calculated for the central molecule, which was surrounded by the neighboring species (see Figure 8; the selected molecule is marked in green). This methodology enabled the computation of the IR spectrum by determining the transition dipole moments for individual bands while incorporating the influence of the immediate molecular environment. The optimization process revealed nanoscale segregation within the pseudolayers—naphthalene cores preferentially aligned adjacent to one another, forming an aromatic domain, while the flexible spacer adopted a parallel configuration, contributing to the formation of an aliphatic layer. In this arrangement, the naphthalene units of adjacent molecules exhibited partial overlap with the phenyl groups, while the phenyl rings were oriented at an angle with respect to neighboring molecules. A partial overlap of the aromatic moieties and an attraction between the cyano groups and alkyl chains were also observed. The theoretical IR spectrum for the centrally positioned molecule, where intermolecular forces (IMFs) were explicitly considered, was compared

with the spectrum of an isolated molecule as well as experimental spectra recorded in the N and N_{TB} phases (Figure 9).

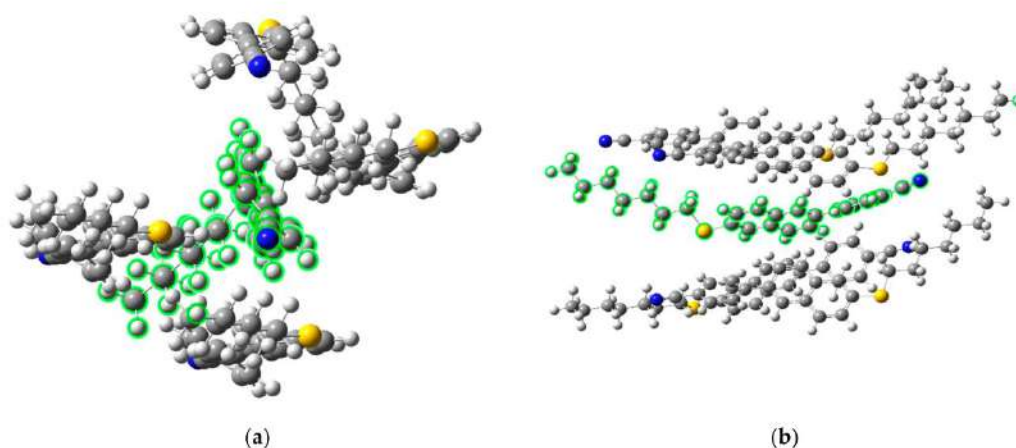


Figure 8. View of the (CN)PNS7 monomer system. (a) A top view (X–Y plane) of the system with the arrangement of the five molecules after optimization by the B3LYP/6-311G (d,p) method. The distances between the molecules range from 5 to 6 Å. IR spectra were calculated for a molecule (highlighted in green) that is surrounded by other molecules. (b) A side view of the system.

A decrease in intensity was detected for the longitudinal dipole-related bands (wavenumbers: 880, 1060, 1490, 1510, 1600, and 2220 cm^{-1}) in the IMF-influenced system compared to an isolated monomer. This trend aligns with the experimental observations, where a decrease in mean absorbance for these bands was noted during the transition from the N to the N_{TB} phase (Figure 4). Conversely, an increase in intensity was noted for the transverse transition dipole moments, specifically at 807 and 850 cm^{-1} . This suggests a correlation of transverse dipoles perpendicular to the N order, commonly referred to as bond ordering. The intensity of the 807 cm^{-1} band increased by approximately 67% relative to the isolated molecule, while the 850 cm^{-1} band exhibited a 15% increase. The 807 cm^{-1} band corresponds to out-of-plane CH vibrations of the naphthalene moiety, whereas the 850 cm^{-1} band is associated with out-of-plane CH vibrations of the phenyl ring.

For the bands linked to longitudinal dipoles, a reduction in intensity was observed—approximately 57% for in-plane CC stretching modes of the naphthalene group (1590 cm^{-1} , 1060 cm^{-1}) and around 15% for characteristic vibrations of the phenyl group (1606 cm^{-1} , 1510 cm^{-1}). The smallest intensity change was noted for the CN stretching vibration at 2220 cm^{-1} (~10%). These computed values are consistent with experimental trends, where a decrease in the mean absorbance of longitudinal dipole bands (by ~30%) and an increase in transverse dipole bands (by ~25–35%) were recorded upon transitioning from the N to the N_{TB} phase.

It is important to emphasize that interactions involving a limited number of molecules do not fully account for the collective behavior of the system. To achieve a more comprehensive understanding, thermodynamic and statistical considerations—such as entropy and enthalpy contributions—must be incorporated. Therefore, the current calculations should be considered a preliminary step toward more advanced simulations involving the periodic density functional theory, which we are currently trying to carry out.

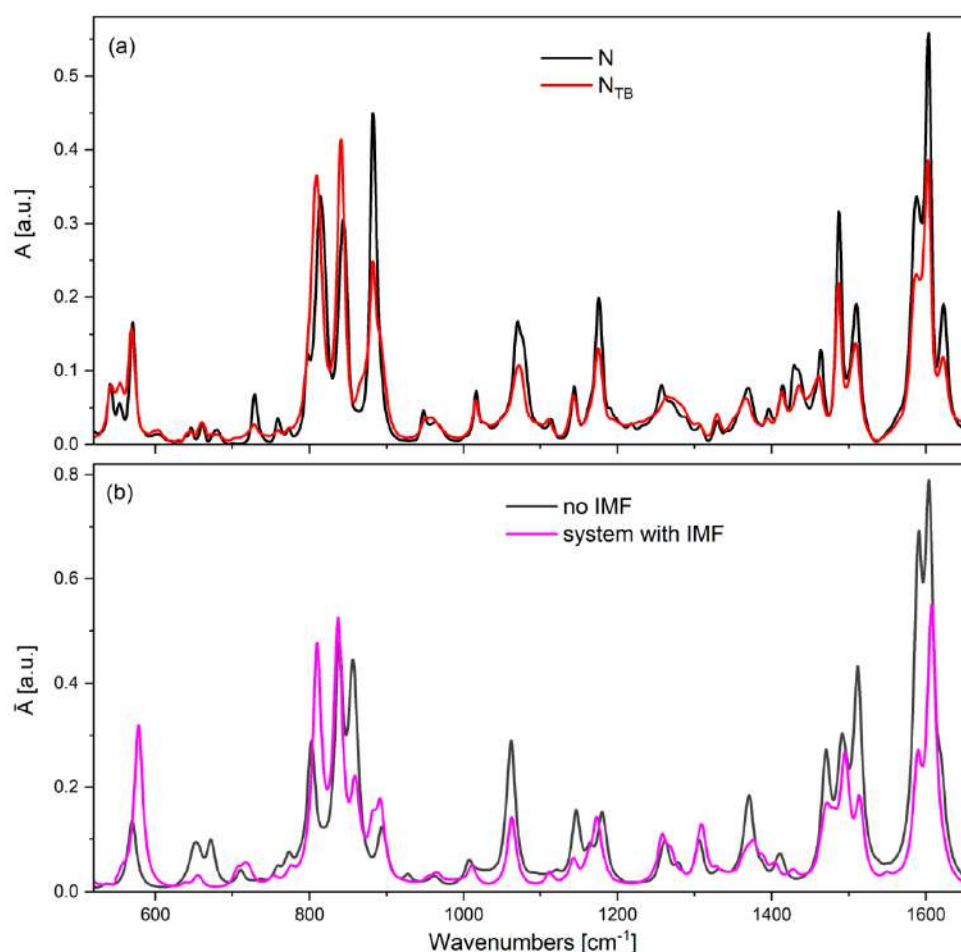


Figure 9. Comparison of the theoretical and experimental spectra for the (CN)PNS7SPN(CB) dimer. (a) Experimental spectra: solid black line—the N phase; solid red line—the N_{TB} phase (spectrum is represented for 5 mm cell). (b) Theoretical spectra for the (CN)PNS7 monomer: solid gray line—the isolated molecule (no IMF); solid magenta line—a system of five interacting molecules (with IMF).

5. Conclusions

It is widely accepted that the molecular curvature of dimers significantly influences the formation and stability of the N_{TB} phase. This study reinforces that view, demonstrating that precise molecular architecture, including both curvature and intermolecular interactions, is critical to realizing materials suitable for technological applications. Our combined theoretical and experimental investigation provides a comprehensive analysis of the structural and spectroscopic properties of naphthalene-based liquid-crystal dimers, offering insights into the mechanisms driving N_{TB} phase behavior.

Through detailed IR spectroscopic analysis, including both experimental and simulated spectra, we successfully assigned characteristic vibrational bands and identified distinct spectral features differentiating the N and N_{TB} phases. Importantly, we showed that the low torsional barrier of the sulfide bridge (~ 3 kJ/mol) allows neighboring molecules to induce significant conformational changes, influencing the vibrational dynamics of dimers in the N_{TB} phase. Our comparison between discrete low-energy conformers and

the Boltzmann-averaged bending angle suggests that while flexibility exists, the average curvature remains relatively stable across conformational populations.

One of the most striking findings of this work is the evolution of dipole correlations during the N-to-N_{TB} phase transition. A pronounced decrease in longitudinal dipole absorbance, accompanied by an increase in transverse dipole absorbance, was observed. This shift indicates a reorganization of molecular alignment, where longitudinal dipoles become negatively correlated due to antiparallel mesogen arrangements, while transverse dipoles align cooperatively. These results point to a highly specific and cooperative reorientation process occurring at the molecular level during N_{TB} phase formation.

To elucidate the molecular basis of this self-organization, we performed DFT modeling incorporating nearest-neighbor interactions. These simulations underscore the crucial role of the local molecular environment in stabilizing the N_{TB} phase. In particular, weak noncovalent interactions—such as π - π stacking between aromatic cores and potential weak hydrogen bonds—emerge as important contributors to phase stability and heliconical ordering.

By integrating experimental IR spectroscopy and quantum chemical modeling, this study offers a multiscale understanding of how molecular structure and interactions govern N_{TB} phase formation in liquid-crystal dimers. These insights advance the fundamental understanding of self-organizing liquid crystalline systems and contribute to the rational design of new materials with tailored mesophases for future applications.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma18091971/s1>, Figure S1. Comparison of the theoretical spectra (B3-LYP/6-311G (d,p)) for the bent (top) and hairpin (bottom) conformers; Table S1. Theoretical and experimental frequencies, dichroism values, relative intensity, direction of the transition dipole moment, and approximate band assignments for (CB)PNS7SNP(CB).

Author Contributions: Conceptualization, K.M.; methodology, K.M. and B.L.; synthesis, Y.A.; formal analysis, K.M. and B.L.; investigation, B.L. and K.M.; writing—original draft, B.L. and K.M.; writing—review and editing, K.M., B.L. and Y.A.; visualization, B.L.; supervision, K.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the National Science Centre, Poland, grant no. 2020/39/O/ST5/03460.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The original data presented in the study are openly available in RepOD at <https://doi.org/10.18150/IUMWS0> [RepOD, V1]. Data available: raw IR measurement data and DFT simulation data. The date access: 25 April 2025.

Acknowledgments: K.M. and B.L. thank the National Science Centre for funding through project no. 2020/39/O/ST5/03460. We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2024/017005. K.M. would like to thank the Research Excellence Initiative (Edition III) of the University of Silesia in Katowice for allowing the purchase of the GRAMS/AI Spectroscopy Software Version 9, which has proven useful for the analysis of IR spectra.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

N	Conventional Nematic
N _{TB}	Twist-Bend Nematic

DFT	Density Functional Theory
DSC	Differential Scanning Calorimetry
IR	Infrared
POM	Polarizing Optical Microscopy
TReXS	Resonant X-ray Scattering
IMFs	Intermolecular Forces
PN	Phenyl-naphthalene Ring Core
CN	Cyano Group
ZnSe	Zinc Selenide
FWHM	Full Width at Half Maximum
CB7CB	1'',7''-Bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) Heptane
(CN)PNSnSNP(CN)	6-(4-Cyanophenyl)-2-naphthalene-Based Dimers With the Heptyl and the Propyl Chain in the Spacer

References

1. Meyer, R.B. Structural Problems in Liquid Crystal Physics. In *Molecular Fluids*; Balian, R., Weil, G., Eds.; Les Houches Summer School in Theoretical Physics 1973; Gordon and Breach: New York, NY, USA, 1976; pp. 272–273.
2. Dozov, I. On the Spontaneous Symmetry Breaking in the Mesophases of Achiral Banana-Shaped Molecules. *Europhys. Lett.* **2001**, *56*, 247. [\[CrossRef\]](#)
3. Memmer, R. Liquid Crystal Phases of Achiral Banana-Shaped Molecules: A Computer Simulation Study. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 483–496. [\[CrossRef\]](#)
4. Panov, V.P.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Panarin, Y.P.; Kohlmeier, A.; Tamba, M.G.; Lewis, R.A.; Mehl, G.H. Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 167801. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
5. Cestari, M.; Diez-Berart, S.; Dunmur, D.A.; Ferrarini, A.; de la Fuente, M.R.; Jackson, D.J.B.; Lopez, D.O.; Luckhurst, G.R.; Perez-Jubindo, M.A.; Richardson, R.M.; et al. Phase Behavior and Properties of the Liquid-Crystal Dimer 1'',7''-Bis(4-Cyanobiphenyl-4'-Yl) Heptane: A Twist-Bend Nematic Liquid Crystal. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 031704. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
6. Borshch, V.; Kim, Y.-K.; Xiang, J.; Gao, M.; Jáklí, A.; Panov, V.P.; Vij, J.K.; Imrie, C.T.; Tamba, M.G.; Mehl, G.H.; et al. Nematic Twist-Bend Phase with Nanoscale Modulation of Molecular Orientation. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2635. [\[CrossRef\]](#)
7. Zhu, C.; Tuchband, M.R.; Young, A.; Shuai, M.; Scarbrough, A.; Walba, D.M.; MacLennan, J.E.; Wang, C.; Hexemer, A.; Clark, N.A. Resonant Carbon K-Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 147803. [\[CrossRef\]](#)
8. Chen, D.; Porada, J.H.; Hooper, J.B.; Klitnick, A.; Shen, Y.; Tuchband, M.R.; Korblova, E.; Bedrov, D.; Walba, D.M.; Glaser, M.A.; et al. Chiral Heliconical Ground State of Nanoscale Pitch in a Nematic Liquid Crystal of Achiral Molecular Dimers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 15931–15936. [\[CrossRef\]](#)
9. Panov, V.P.; Balachandran, R.; Nagaraj, M.; Vij, J.K.; Tamba, M.G.; Kohlmeier, A.; Mehl, G.H. Microsecond Linear Optical Response in the Unusual Nematic Phase of Achiral Bimesogens. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 261903. [\[CrossRef\]](#)
10. Xiang, J.; Li, Y.; Li, Q.; Paterson, D.A.; Storey, J.M.D.; Imrie, C.T.; Lavrentovich, O.D. Electrically Tunable Selective Reflection of Light from Ultraviolet to Visible and Infrared by Heliconical Cholesterics. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3014–3018. [\[CrossRef\]](#)
11. Mrukiewicz, M.; Iadlovská, O.S.; Babakhanova, G.; Siemianowski, S.; Shiyanovskii, S.V.; Lavrentovich, O.D. Wide Temperature Range of an Electrically Tunable Selective Reflection of Light by Oblique Helicoidal Cholesteric. *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 1544–1550. [\[CrossRef\]](#)
12. Vanakaras, A.G.; Samulski, E.T.; Photinos, D.J. Entropy Stabilized Form Chirality in Curved Rod Nematics: Structure and Symmetries. *Soft Matter* **2025**, *21*, 1341–1352. [\[CrossRef\]](#)
13. Vanakaras, A.G.; Photinos, D.J. A Molecular Theory of Nematic–Nematic Phase Transitions in Mesogenic Dimers. *Soft Matter* **2016**, *12*, 2208–2220. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Vanakaras, A.G.; Photinos, D.J. Molecular Dynamics Simulations of Nematic Phases Formed by Cyano-Biphenyl Dimers. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 2184–2196. [\[CrossRef\]](#)
15. Samulski, E.T.; Vanakaras, A.G.; Photinos, D.J. The Twist Bend Nematic: A Case of Mistaken Identity. *Liq. Cryst.* **2020**, *47*, 2092–2097. [\[CrossRef\]](#)
16. Samulski, E.T. The Ever Elusive, Yet-to-Be-Discovered Twist-Bend Nematic Phase. *Crystals* **2023**, *13*, 1648. [\[CrossRef\]](#)
17. Archbold, C.T.; Mandle, R.J.; Andrews, J.L.; Cowling, S.J.; Goodby, J.W. Conformational Landscapes of Bimesogenic Compounds and Their Implications for the Formation of Modulated Nematic Phases. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 2079–2088. [\[CrossRef\]](#)

18. Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Molecular Flexibility and Bend in Semi-Rigid Liquid Crystals: Implications for the Heliconical Nematic Ground State. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14454–14459. [\[CrossRef\]](#)
19. Pocock, E.E.; Mandle, R.J.; Goodby, J.W. Experimental and Computational Study of a Liquid Crystalline Dimesogen Exhibiting Nematic, Twist-Bend Nematic, Intercalated Smectic, and Soft Crystalline Mesophases. *Molecules* **2021**, *26*, 532. [\[CrossRef\]](#)
20. Kumar, A. Dependency of the Twist-Bend Nematic Phase Formation on the Molecular Shape of Liquid Crystal Dimers: A View through the Lens of DFT. *J. Mol. Liq.* **2022**, *354*, 118858. [\[CrossRef\]](#)
21. Górecka, E.; Salamończyk, M.; Zep, A.; Pocięcha, D.; Welch, C.; Ahmed, Z.; Mehl, G.H. Do the Short Helices Exist in the Nematic TB Phase? *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 1–7. [\[CrossRef\]](#)
22. Mandle, R.J. The Dependency of Twist-Bend Nematic Liquid Crystals on Molecular Structure: A Progression from Dimers to Trimers, Oligomers and Polymers. *Soft Matter* **2016**, *12*, 7883–7901. [\[CrossRef\]](#)
23. Arakawa, Y.; Komatsu, K.; Tsuji, H. Twist-Bend Nematic Liquid Crystals Based on Thioether Linkage. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 6786–6793. [\[CrossRef\]](#)
24. Cruickshank, E.; Salamończyk, M.; Pocięcha, D.; Strachan, G.J.; Storey, J.M.D.; Wang, C.; Feng, J.; Zhu, C.; Gorecka, E.; Imrie, C.T. Sulfur-Linked Cyanobiphenyl-Based Liquid Crystal Dimers and the Twist-Bend Nematic Phase. *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 1595–1609. [\[CrossRef\]](#)
25. Merkel, K.; Kocot, A.; Welch, C.; Mehl, G.H. Soft Modes of the Dielectric Response in the Twist-Bend Nematic Phase and Identification of the Transition to a Nematic Splay Bend Phase in the CBC7CB Dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 22839–22848. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
26. Meyer, C.; Blanc, C.; Luckhurst, G.R.; Davidson, P.; Dozov, I. Biaxiality-Driven Twist-Bend to Splay-Bend Nematic Phase Transition Induced by an Electric Field. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabb8212. [\[CrossRef\]](#)
27. Knežević, A.; Sapunar, M.; Buljan, A.; Dokli, I.; Hameršak, Z.; Kontrec, D.; Lesac, A. Fine-Tuning the Effect of π - π Interactions on the Stability of the NTB Phase. *Soft Matter* **2018**, *14*, 8466–8474. [\[CrossRef\]](#)
28. Arakawa, Y.; Ishida, Y.; Tsuji, H. Ether- and Thioether-Linked Naphthalene-Based Liquid-Crystal Dimers: Influence of Chalcogen Linkage and Mesogenic-Arm Symmetry on the Incidence and Stability of the Twist-Bend Nematic Phase. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3767–3775. [\[CrossRef\]](#)
29. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16, Revision C.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
30. Becke, A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. [\[CrossRef\]](#)
31. Hertwig, R.H.; Koch, W. On the Parameterization of the Local Correlation Functional. What Is Becke-3-LYP? *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 345–351. [\[CrossRef\]](#)
32. Dennington, R.; Keith, T.A.; Millam, J.M. *GaussView*, Version 6.1; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
33. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bend Phase Transition? *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 11018. [\[CrossRef\]](#)
34. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. *Phys. Rev. E* **2022**, *105*, 044701. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Cao, Y.; Feng, J.; Nallapaneni, A.; Arakawa, Y.; Zhao, K.; Zhang, H.; Mehl, G.H.; Zhu, C.; Liu, F. Deciphering Helix Assembly in the Heliconical Nematic Phase via Tender Resonant X-Ray Scattering. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10020–10028. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Mix and match: twist-bend nematic behaviour in liquid crystal dimer mixtures of the CBO_nOCB

Barbara Loska^a, Yuki Arakawa^b and Katarzyna Merkel^a^aInstitute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia in Katowice, Chorzów, Poland; ^bDepartment of Applied Chemistry and Life Science, Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan

ABSTRACT

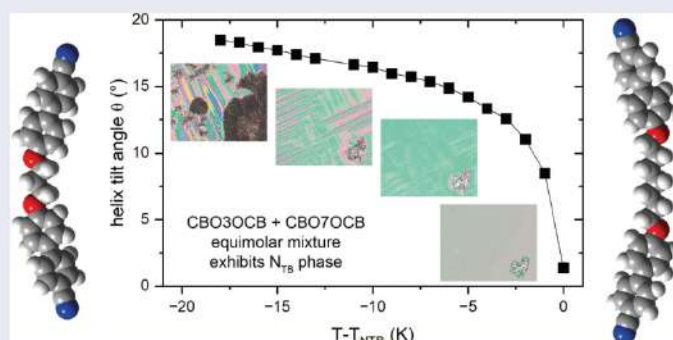
The twist-bend nematic (N_{TB}) phase, a spontaneously chiral liquid crystalline state formed by achiral molecules, features a nanoscale helical structure with potential applications in advanced polarisation optics and ultra-fast electro-optical switching. Despite early theoretical predictions and the first experimental confirmation in the CB7CB dimers, optimising the N_{TB} phase properties remains a challenge. In this work, the two-component mixtures of dimers based on cyanobiphenyl with two ether bridges (CBO_nOCB) were investigated. The constituent nematogens of the CBO_nOCB series practically do not form the N_{TB} phase individually, and our research focuses on mixtures of these dimers to investigate whether the N_{TB} phase can be realised by combining them. We made 15 different dimer mixtures from the odd-numbered homologous the CBO_nOCB series ($n = 3-11$). We present the results for the mixture CBO3OCB/CBO7OCB for which stable N_{TB} phases were obtained in the entire sample volume in specific proportions. Equimolar odd-odd mixtures consistently exhibited the N_{TB} phase, while longer-spaced dimer pairs showed rapid crystallisation, limiting the N_{TB} phase range. Differential Scanning Calorimetry, Polarized Optical Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy supported by quantum chemical calculations, and birefringence measurements were used to investigate this specific induction of the N_{TB} phase.

ARTICLE HISTORY

Received 3 April 2025
Accepted 4 June 2025

KEYWORDS

Twist-bend nematic phase; liquid crystal dimers; FTIR spectroscopy; binary mixtures



Introduction

Liquid crystals, known for their intermediate phase between the solid and liquid states, exhibit a wide variety of mesophases depending on the molecular architecture of their constituents. Among these, the nematic phase (N) is characterised by the orientational alignment of rod-like mesogens along a common direction (the director), while retaining fluid-like translational motion. The simple N phase, though widely utilised in electro-optic devices, is only one of several N states that

have been identified over the last century of liquid crystal research. The twist-bend nematic (N_{TB}) phase, first predicted in the early 2000s [1,2] and experimentally confirmed 10 years later [3–6], represents a novel type of orientationally ordered fluid phase, distinct from the more common nematic and chiral nematic (N^*) phases. In contrast to the N^* phase, which exhibits a helicoidal helix due to molecular chirality, the N_{TB} phase forms a heliconical structure spontaneously, from chemically achiral molecules. One of the critical features

CONTACT Katarzyna Merkel  katarzyna.merkel@us.edu.pl Supplemental data for this article can be accessed online at <https://doi.org/10.1080/02678292.2025.2517869>

© 2025 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. The terms on which this article has been published allow the posting of the Accepted Manuscript in a repository by the author(s) or with their consent.

of the N_{TB} phase is its short helical pitch, on the order of a few nanometres, making it one of the most compact modulated phases observed in liquid crystals. This has made the phase a subject of significant interest in the field, particularly for applications where rapid electro-optic switching is required [4].

The first material exhibiting the existence of the N_{TB} phase was the liquid crystal dimer with the acronym CB7CB, composed of two cyanobiphenyls—rigid arms—connected by a flexible alkyl chain. The odd number of alkyl chains in the central spacer results in the lowest energy conformation of the CB7CB molecules being bent. Current research suggests that a molecular curvature is essential for the formation of the N_{TB} phase [7], prompting efforts to synthesise and study new liquid crystals, including dimers, trimers and higher oligomers, as well as rigid, so-called ‘bent-core’ molecules, to improve the material properties [8–18]. The transition from the conventional N phase to the N_{TB} phase in pure compounds typically occurs at temperatures significantly higher than room temperature, except from a few cases [19]. Furthermore, the N_{TB} phase is often monotropic, meaning it only appears during cooling and not upon heating, or it exists within a very narrow temperature window. Although supercooling can extend the observable range of the N_{TB} phase to lower temperatures, crystallisation usually follows after a short period [20].

In this study, we address the challenge of achieving optimal technological parameters by combining generally non- N_{TB} -forming dimers derived from the archetypal CB7CB into binary mixtures. We present the results obtained for mixtures of ether-linked cyanobiphenyl-based dimers CBO_nOCB featuring varying alkyl chain lengths within the spacer (oddly spaced dimers with $n = 3, 5, 7, 9, 11$). Initially, these dimers were reported as practically non- N_{TB} forming nematogens which was attributed to their relatively large molecular opening angles [21–23]. It was later reported, that, under very specific conditions, the N_{TB} phase could be observed for these dimers [24–26]. Specifically, the formation of the N_{TB} phase is limited to small supercooled nematic domains that have not undergone

crystallisation, which typically occurs within the 400–415 K range. In these restricted domains, further cooling leads to the emergence of the N_{TB} phase at approximately 355 K, with the exception of the CBO3OCB dimer, which shows N_{TB} phase occurrence at around 325 K.

To explore the phase behaviour and intermolecular interactions, 15 mixtures of different combinations of the CBO_nOCB dimers were prepared. By systematically tuning the composition, we aimed to investigate the synergistic effects on phase transitions and to assess whether combining these two dimers could induce a stable N_{TB} phase and prevent premature crystallisation. By investigating the phase behaviour, structural properties, and molecular interactions responsible for this phenomenon, we aim to provide new insights into the factors governing the N_{TB} phase formation in binary systems, thus expanding the material design possibilities for advanced liquid crystalline applications.

Materials and methods

Materials

This study focused on binary mixtures composed of dimers for which an N_{TB} phase was observed only in supercooled droplets of the N phase [23] and their homologues, which did not form an N_{TB} phase under any conditions. All dimers share a cyanobiphenyl-based mesogen architecture derived from the CB7CB precursor. The focus of this study was 1,ω-bis (4-cyanobiphenyl-4'-yloxy) alkanes, referred to as the CBO_nOCB series, where n refers to the number of methylene units in the flexible alkyl spacer. The chemical structure of the dimers is given in Figure 1. We selected odd-spaced nematogens from the CBO_nOCB series for n between 3 and 11, and two even-spaced dimers with $n = 6$ and 8. We initially mixed CBO3OCB with CBO7OCB, which can, when crystallisation is restricted, exhibit the N_{TB} phase, expecting that their combination will form the N_{TB} phase under normal conditions of use and/or over a wider temperature range. This served as our trial mixture, for which we tested five different



Figure 1. Chemical structure of the CBO_nOCB dimer series.

compositions. Among these, the 50/50 ratio exhibited the most stable behaviour, leading us to apply the same ratio to additional homologous mixtures with $n = 5, 9$, and 11 . Our findings revealed that only the longest dimer mixture with CBO9OCB and CBO11OCB did not exhibit the N_{TB} phase in bulk sample, but the phase was present in a supercooled droplet, similarly to how it can appear in the constituents. The odd-even mixtures did not result in N_{TB} formation. The complete set of the investigated mixtures is provided in the Supplemental Material, Table S1. As reported previously, all odd dimers in this series demonstrate a metastable N_{TB} phase under very specific conditions, such as in supercooled droplets. Our study focuses on mixtures of these dimers to explore whether the N_{TB} phase can be induced through their combination.

A similar mixture of CBO5OCB with a CB3CB dimer has been previously reported as exhibiting an induced twist-bend nematic phase [27]; however, the formation of this phase could mainly be attributed to CB3CB, which shows a monotropic direct isotropic (Iso) to N_{TB} phase transition in supercooled droplets [28]. The equimolar mixture of CBO3OCB and CBO7OCB was selected for the most detailed investigation, as it was found that N_{TB} formation occurred at concentrations between 40–60% (Figure 2).

The dimers used in the prepared mixtures were synthesised according to the procedure reported previously in [25]. Mixtures were prepared by dissolving the combination of dimers in tetrahydrofuran (stabiliser free) purchased from Fujifilm-Wako Pure Chemical Corporation. They were subsequently dried in vacuum

at 308 K for about 10–15 minutes, until the solvent has evaporated further dried under reduced pressure in a desiccator overnight.

Polarized optical microscopy

Polarising Optical Microscopy (POM) was used to assess the quality of the alignment in the prepared zinc selenide (ZnSe) cells and for the initial mesophase identification and determination of the phase-transition temperatures. The liquid crystal textures of the samples were obtained using a polarising microscope (Olympus BX56, Tokyo, Japan) equipped with a PID temperature controller with an accuracy of 2 mK.

Infrared spectroscopy

To ensure the homogeneity of the N_{TB} phase in the mixture, Fourier transform infrared (FTIR) measurements were conducted using a HYPERION II microscope (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany). IR spectra were recorded at a resolution of 4 cm^{-1} , utilising a high-sensitivity MCT detector cooled by liquid nitrogen. This setup allowed for precise spatially resolved measurements to assess the phase homogeneity. The spectra were collected multiple times (32 scans) to improve the data quality. The measurements were taken with the cooling and heating rate of 2 K/min in 7–7.5 μm ZnSe cells (see the Cell preparation section below for details). The sample temperature was stabilised using a PID temperature controller with a 2 mK accuracy. The

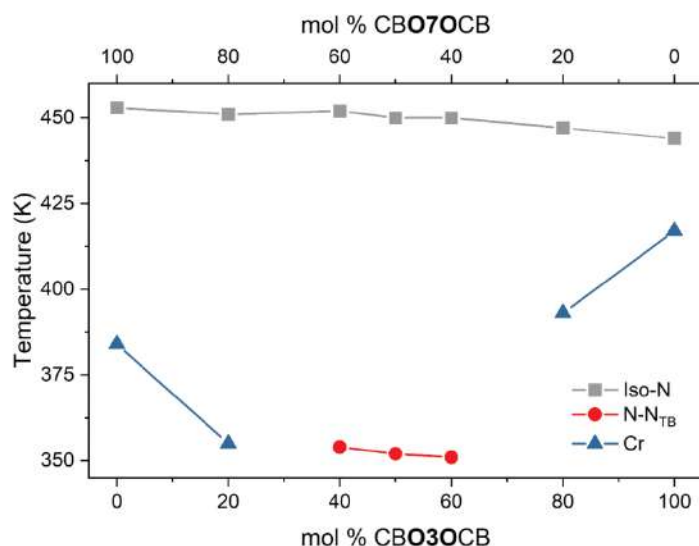


Figure 2. (Colour online) Transition temperature data for CBO3OCB/CBO7OCB mixtures (via POM, between two untreated glass windows, aligned by shearing).

experiment employed the transmission method with a polarised infrared (IR) beam. Polarisation of the IR beam was achieved using an IR-KRS5 grid polariser (Specac Ltd., Orpington, UK). IR spectra were recorded as a function of the polariser's rotation angle across the wavenumber range of 500–4000 cm^{-1} . The measurement of absorbance under polarised light provides a direct means of analysing the temperature dependence of absorbance components in the N and N_{TB} phases, as well as crystalline (Cr) and glassy N_{TB} states. This experimental approach enables the differentiation of the behaviour of absorbance components corresponding to longitudinal and transverse dipoles concerning the molecular frame of reference. In an orientationally ordered material, the absorbance components are influenced by the angle between the molecular alignment axis and the polarisation direction of the incident IR beam. On a microscopic level, the IR absorption is determined by the angle between the transition dipole moment μ_i of a given vibrational band and the polarisation of the IR beam. The average IR absorbance, $A_0 = (A_X + A_Y + A_Z)/3$, of specific vibrational modes depends on how the system's dipole moment varies with atomic oscillations. The absorbance of the i -th vibrational mode is expressed by the equation [29]:

$$A_i = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu = \frac{n\pi}{3c} \left[\frac{d\mu_i}{dQ_i} \right]^2 \quad (1)$$

where n is the number of molecules per unit volume (molecular density) and μ_i is the molecule transition dipole moment for the normal coordinate, Q_i , corresponding to the i -th mode.

To determine the three absorbance components (A_X , A_Y , and A_Z), measurements must be conducted on two cells with different orientations: planar (homogeneous) and homeotropic. However, achieving a well-ordered homeotropic alignment for cyanobiphenyl-based materials proved exceptionally difficult. Therefore, in this study, measurements were performed exclusively on planar-oriented samples, and the mean absorbance was calculated under the assumption of uniaxial symmetry, where $A_X = A_Y$, leading to the mean absorbance expression $A_0 = (2A_X + A_Z)/3$. The absorbance components were determined by integrating the area under the absorption band contour using Bio-Rad Win-IR Pro 2.96e software. For complex bands containing multiple vibrations, spectral deconvolution was performed using GRAMS/AI Spectroscopy Software with Voigt function fitting.

Differential scanning calorimetry

The phase-transition temperatures and associated enthalpy changes were determined using differential scanning calorimetry (DSC) on a DSC-60 Plus (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). Calibration was performed using indium, and the measurements were performed over heating/cooling/heating cycles at a rate of 10 K/min under an N_2 gas flow (50 mL/min).

Birefringence measurements

Optical birefringence measurements were performed using an interferometric method, utilising a spectrometer (Avaspec-2048, Avantes, Apeldoorn, The Netherlands) equipped with a halogen light source and an optical fibre detector. This setup enabled recording the interference pattern of white light transmitted through a layer of the investigated materials. The temperature control system included a hot stage interfaced with a PID controller, ensuring accuracy of ± 2 mK. The experiments were carried out during cooling at a rate of 4 K/min to monitor phase transitions and associated birefringence changes. Planar-aligned commercial cells with a thickness of 11.7 μm were used.

Cell preparation

To achieve uniform homogenous liquid crystal alignment for the IR measurements, ZnSe windows (Crystan, Dorset, UK) were spin-coated with a commercial aligning polymer (SE-130, Nissan Chemical Industries, Ltd, Pasadena, TX, USA). After drying at 90°C for 15 minutes and curing at 200°C for 1 hour, the windows were rubbed to create parallel microgrooves. The ZnSe cells were assembled with anti-parallel rubbing directions, using a Mylar foil spacer (GoodFellow Ltd., Huntingdon, UK). The cell thickness, determined from interferometric fringes using a spectrometer (Avaspec-2048), was found to be between 7 and 7.5 μm . Cells were filled with liquid crystal samples at about 5 degrees below the N-Iso phase transition using capillary action.

Commercial glass cells were also used (WAT Military University of Technology, Warsaw, Poland), with homogeneous orientation of the molecular director on the orienting layer, similarly to the custom-fabricated cells, 11.7 μm thick. These were utilised for polarised optical microscopy imaging and for the birefringence measurements.

DFT calculations

To investigate intermolecular interactions and validate experimental observations, density functional theory (DFT) simulations were conducted, focusing on nearest-neighbour interactions. Calculations were performed using the Gaussian 16 software package [30] and visualised using GaussView 6.1 [31]. The molecular structures, binding energy, harmonic vibrational force constants, absolute IR intensities, and components of the transition dipole moments were calculated. The Becke's three-parameter exchange functional combined with the Lee, Yang, and Parr correlation functional was applied (B3LYP) with the polarisation basis set (6-311(d, p)) [32,33].

The process began with optimising individual CBO3OCB and CBO7OCB molecules to determine their most stable conformations, considering internal rotations and energy barriers. Once optimised, the two dimers were arranged into a pair with intermolecular distances set to ~ 5 Å and reoptimized, then two of these pairs arranged into a structured sublayer. The arrangement was created based on the detailed experimental data from resonant X-ray scattering measurements (TRexS) collected for analogous CBO7SCB and CBS7SCB dimers [34]. After the final optimisation, the distances between the molecules were in the range of 3–5 Å.

To focus on the local environment, the outermost molecular bonds were frozen, and vibrational properties were computed for a central molecule, which happened to be CBO3OCB. This approach enabled the calculation of the FTIR spectrum, specifically the dipole transition moment, while accounting for intermolecular effects. A detailed view at the molecular system used for the calculations is presented in Supplemental Material Figure S1.

Results

Phase diagrams

Five compositions of the CBO3OCB/CBO7OCB mixture were prepared, to investigate the influence of composition on phase behaviour. For mixtures containing 40% to 60% of CBO3OCB, the N_{TB} phase was observed not only in supercooled droplets (as it was reported for CBO n OCB dimers with $n = 3, 5, 7, 9, 11$), but throughout the entire sample volume. The mixtures with 40:60 and 60:40 ratios of CBO3OCB to CBO7OCB exhibited rapid crystallisation upon cooling shortly after the N_{TB} phase emerged, suggesting a strong tendency for these compositions to transition into a Cr state. In contrast, the equimolar 50/50 mixture displayed a more complex

phase behaviour, characterised by the coexistence of crystalline domains and a vitrified N_{TB} phase. The phase transition data for all studied compositions is summarised in Figure 2.

The discovery of the apparent induction or stabilisation of the N_{TB} phase through the combination of these two ether dimers prompted a systematic investigation of all possible equimolar combinations of odd-spaced dimers in the CBO n OCB series, along with two trial odd-even mixtures involving dimers with $n = 6, 7$, and 8. The odd-even mixtures did not exhibit the N_{TB} phase under any conditions, whereas the odd-odd combinations predominantly displayed the N_{TB} phase throughout the sample volume. An exception was observed for mixtures containing the longest spacers ($n = 9$ and 11), where the N_{TB} phase was restricted to supercooled droplets.

Mixtures with shorter spacers tended to exhibit vitrification of the N_{TB} phase, while those with intermediate spacer lengths demonstrated simultaneous metastable states characterised by N_{TB} glass and Cr domains. Mixtures containing the longest spacers underwent complete crystallisation. Importantly, the observed phase coexistence was not attributed to mixture heterogeneity, as the crystallisation temperatures of the mixtures were significantly lower than those of the individual components, indicating effective incorporation of the compounds. The temperatures associated with the N- N_{TB} phase transition for each mixture are summarised in Figure 3. A full summary of the transition temperatures for all studied dimers (Table S2) and binary mixtures (Table S3) is provided in the Supplementary Information.

Phase transition behaviours of CBO3OCB, CBO7OCB and their equimolar binary mixture

As shown in the DSC curves (Figure 4) the shortest-spacer dimer, CBO3OCB, exhibited a melting temperature of approximately 461 K, transitioning directly to the isotropic phase without forming a liquid crystalline phase upon heating. During cooling, the sample underwent an Iso-N phase transition at 444 K and crystallised at 417 K, indicating a monotropic behaviour of the N phase.

In contrast, the longer-spacer dimer, CBO7OCB, displayed an enantiotropic phase transition sequence. Upon heating, a Cr-N phase transition occurred at 404 K, followed by a N-Iso phase transition at 456 K. During cooling, the Iso-N phase transition was observed at 453 K, and the N-Cr phase transition at 384 K. Additionally, as reported in [25], POM studies revealed that the CBO7OCB dimer exhibited a distinct

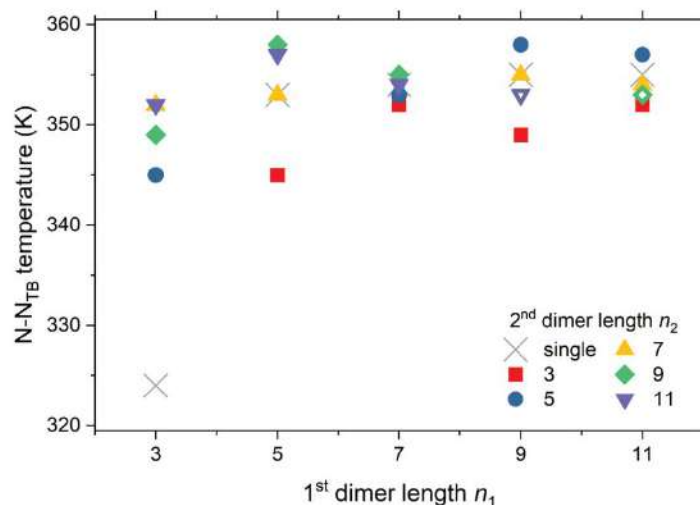


Figure 3. (Colour online) The $N-N_{TB}$ phase transition temperatures data for the CBO_nOCB mixture series (via POM). Empty symbol indicates transition occurred only in a droplet. Crosses represent data for the individual compounds, also observed exclusively in droplets.

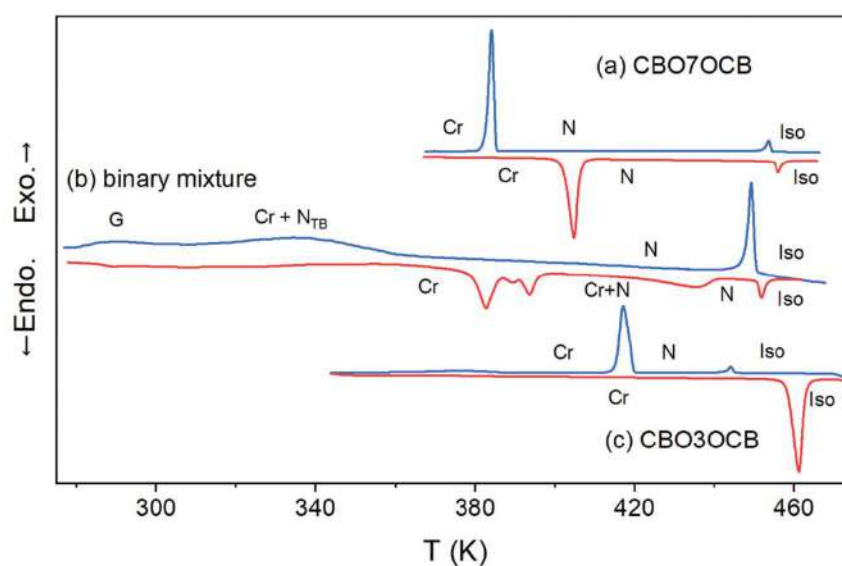


Figure 4. (Colour online) DSC curves of (a) CBO7OCB, (b) the investigated equimolar binary mixture of CBO7OCB and CBO3OCB, and (c) CBO3OCB upon first cooling (blue) and second heating (red) cycles at a rate of 10 K/min. The cooling curve for the binary mixture was scaled by 10x. Cr–crystal phase, G–glassy state, N–nematic phase, N_{TB} – the twist-bend nematic phase, Iso–isotropic phase.

optical texture transformation upon cooling, indicative of N_{TB} phase formation in the supercooled N domains, suggesting that there is the potential to exhibit monotropic N_{TB} phase formation.

For a binary mixture of CBO3OCB and CBO7OCB, DSC analysis revealed a baseline shift

around 357 K during cooling, which may correspond to the $N-N_{TB}$ phase transition. The N –Iso and Iso– N phase transition temperatures were observed at 449 K and 451 K, respectively. A broad peak centred at 334 K likely indicates a partial crystallisation of the sample. Additionally, glass transitions were

recorded at approximately 283 K and 286 K during cooling and heating, respectively. The peaks observed around 385 K during cooling result from the addition of liquid nitrogen to the DSC system. Polarised optical microscopy investigations provided further insights into the cooling process.

Polarized optical microscopy

Preliminary analysis of the liquid crystal textures obtained by POM enables the determination of phase transition temperatures, which are critical for subsequent spectroscopic studies and birefringence measurements. To identify the phases present in the samples, observations of structural changes in the liquid crystal textures were conducted as a function of temperature, with cooling rates ranging from 2 to 5 K/min.

The liquid crystal textures recorded for the CBO7OCB sample are presented in Figure 5. For the bulk sample of CBO7OCB, no N_{TB} phase was observed during cooling at a rate of 5 K/min. This behaviour can be attributed to the molecular structure, specifically the incorporation of oxygen atoms into the molecule. The torsion angle between the flexible linker and the mesogenic arm in this compound approaches 180°, which significantly influences the molecular opening angle—a critical factor for N_{TB} phase formation [35]. These

cooling rates, employed for preliminary POM studies, align with the capabilities of the FTIR equipment used.

The liquid crystal textures recorded for the equimolar mixture of CBO3OCB and CBO7OCB are presented in Figure 6. This mixture exhibited the formation of the N_{TB} phase during cooling at rates of 2–5 K/min, with the phase transition occurring at approximately 350 K. However, prior to the observation of the N_{TB} texture, small crystalline domains began forming at 360 K, indicating an early onset of crystallisation. As cooling progressed, the development of the N_{TB} phase suppressed further crystal growth, dominating the texture across most of the sample. Upon further cooling, the N_{TB} phase vitrified, creating a glassy N_{TB} state, which eventually underwent full crystallisation at approximately 330 K. These observations highlight the dynamic interplay between the N_{TB} phase and crystallisation during the cooling process.

Vibrational band assignments

Since the only structural difference between the studied materials and mixtures lies in the number of CH_2 groups within the flexible linker, it is unsurprising that the experimental spectra of the CBO7OCB and the binary mixture exhibit significant similarity in the N phase. This correspondence is clearly

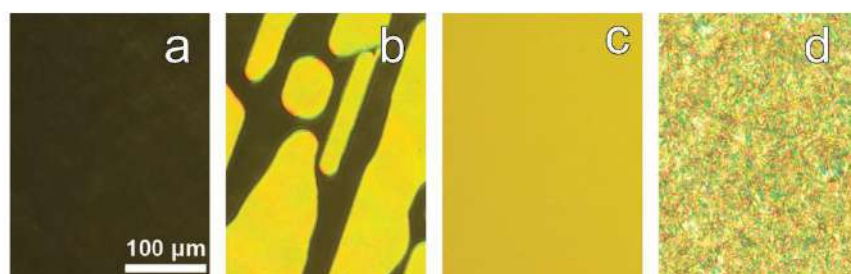


Figure 5. (Colour online) Liquid crystal textures observed during cooling of the CBO7OCB sample. (a) Iso phase (455 K), (b) Iso–N phase transition (453 K), (c) N phase (450 K), (d) Cr phase (356 K).

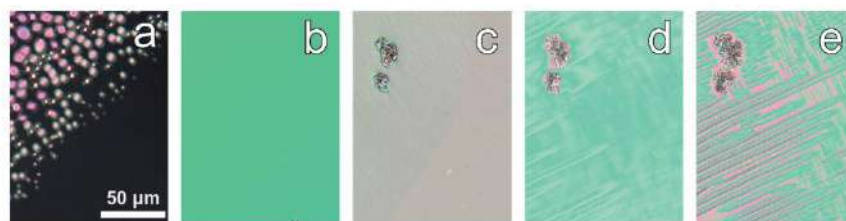


Figure 6. (Colour online) Liquid crystal textures observed during cooling of the equimolar mixture of the CBO3OCB and the CBO7OCB dimers. (a) Iso–N phase transition (445 K), (b) N phase (440 K), (c) N– N_{TB} phase transition with Cr inclusions (350 K), (d,e) Cr inclusions and the further developing N_{TB} phase (345 and 340 K).

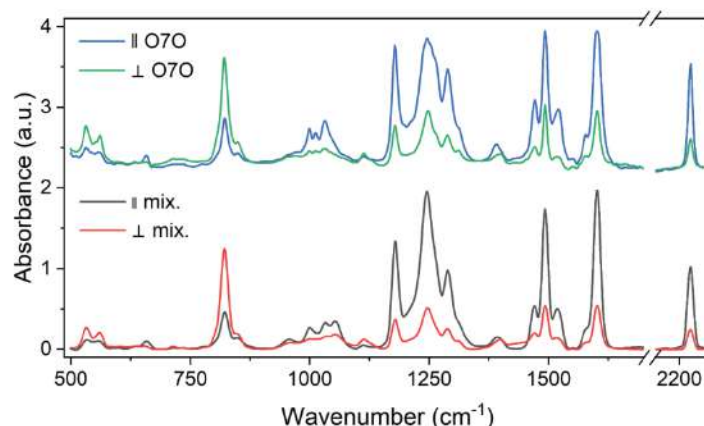


Figure 7. (Colour online) Comparison of the polarised experimental spectra for the CBO7OCB (top) with the equimolar CBO3OCB/CBO7OCB mixture (bottom) in the N phase. || – the parallel absorbance component in the z-axis direction of the molecular system, (ordering axis of the sample). ⊥ – the perpendicular absorbance component (perpendicular to the rubbing direction). The CBO7OCB spectra have been shifted by a factor of 2.

Table 1. Vibrational frequencies, IR intensities and assignments of the most important bands in the CBO n OCB dimer series.

CBO7OCB $\bar{\nu}$	Equimolar mixture $\bar{\nu}$	Assignment	Transition dipole moment direction
532	534	γ CC op CB + δ CO	⊥
559	561	γ CC op CB + δ CN	⊥
821	821	ν_s COC + γ CH op CB	⊥
850	850	γ CH op CB + ν CCC sk + δ_{as} CH ₂ wagging	⊥
1000	1000	β CC ip CB, breathing	
1012	–	ν CCC sk + β CH ip CB	
1032	1032	ν_{as} C _{Ar} O + β CH ip CB	
–	1053	ν_{as} C _{Ar} O	
1116	1113	β CH ip CB	⊥
1178	1179	β CH ip CB	
1250	1246	ν_{as} C _{Ar} O + β CH ip CB	
1266	–	–	–
1290	1288	γ_s CH ₂ wagging	
1313	1313	γ_s CH ₂ twisting	–
1388	1392	β CH ip CB	
1472	1470	β_s CH ₂ scissoring	
1493	1492	ν CC br	
1520	1518	ν CC br + β_s CH ₂ + ν_{as} C _{Ar} O	
1580	–	–	–
1602	1601	ν CC br	
2223	2223	ν CN	

Key: ip – in plane vibration; op – out of plane deformation, br – stretching and deformation vibrations of the ring (benzene ring), s – symmetrical, as – asymmetrical, Al – alkyl chain, Ar – aromatic ring, sk – skeletal, ν – stretching, γ – deforming out of plane, β – deforming in plane, δ – deforming.

illustrated in Figure 7, which presents a direct comparison of the spectra for the CBO7OCB and the binary mixture in the N phase, as well as the spectra recorded for the N_{TB} phase in the mixture. Furthermore, Table 1 provides a detailed summary of the primary experimental bands observed, along with their assignments to specific vibrational modes of the functional groups. These assignments apply to both the CBO3OCB and CBO7OCB dimers and, by extension, the binary mixture.

Birefringence measurements

Birefringence as a function of temperature was determined by fitting the measurement data using Fresnel's equation:

$$I(\lambda) = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n(\lambda)}{\lambda} \right) \quad (2)$$

where: I_0 is the intensity of the incident light, θ is the angle between the projection of the director onto the surface of the limiting layer and the plane of polarisation of the incident light, d is the thickness of the sample

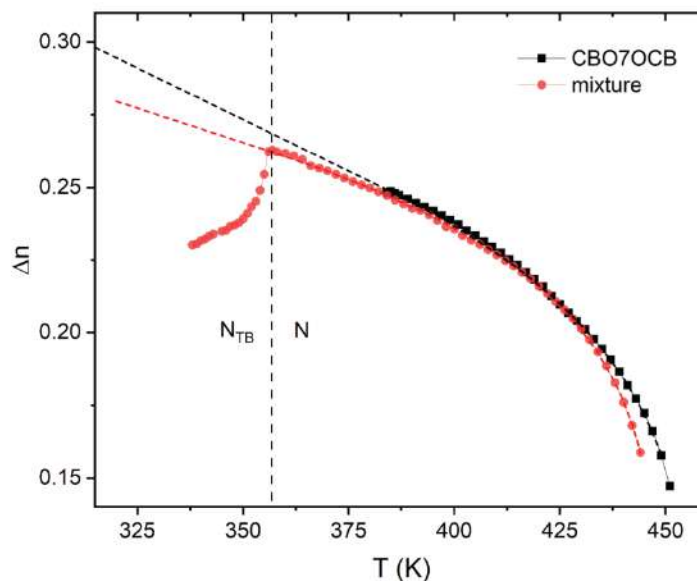


Figure 8. (Colour online) Temperature dependence of optical birefringence Δn for the CBO7OCB dimer (black) and the equimolar mixture of the CBO3OCB and the CBO7OCB dimers (red). Dashed lines: extrapolated nematic trend into lower temperature phase N_{TB} using (Eq. 3).

being studied, λ is the wavelength of the incident light, and Δn is the optical birefringence.

The measured birefringence for the CBO7OCB dimer and the equimolar binary CBO3OCB/CBO7OCB mixture is presented in Figure 8. For the CBO7OCB dimer, the optical birefringence value increases steadily from the Iso-N transition temperature up to the crystallisation point. Beyond this temperature, the texture interferes with the measurement process, rendering the method unable to register further data. The nematic behaviour extrapolated from the N phase is fitted by Haller's formula [36]:

$$\Delta n_0 = \Delta n_{max} \left(1 - \frac{T}{T_{I-N}} \right)^{\beta_{I-N}} \quad (3)$$

where Δn_0 is a hypothetical birefringence of the N phase, in which the heliconical fluctuations are negligible; Δn_{max} is a theoretical birefringence for a N phase for $S = 1$; T_{I-N} is the Iso-N phase transition temperature, and β_{I-N} is the critical exponent associated with order parameter changes at the Iso-N phase transition.

In the case of the binary mixture, a notable drop in birefringence is observed around 355 K as the system approaches the N- N_{TB} phase transition. These findings are consistent with the IR and POM data. As the N_{TB} phase further develops, the crystals also grow further, to which we can attribute the

small kink and a gentle change in the slope angle at around 345 K.

Discussion

Temperature dependence of absorbance and hypothetical arrangement of the CBO7OCB/CBO3OCB molecules—DFT modelling

A detailed analysis of the IR spectra, in conjunction with simulated spectra for the CBO7OCB dimer and precise vibrational mode assignments, has been reported in a previous study [35]. Calculations of potential rotational barriers around the C-O-C bridge were also performed in the study using relaxed potential energy surface scans at optimised molecular geometries. The calculated rotational energy barrier for the $C_{Al}-O-C_{Ar}-C_{Ar}$ bridge ($\Delta U \sim 13.7$ kJ/mol) indicated that only the planar conformer was stable. Consequently, IR spectrum calculations for the molecular system were conducted exclusively for the planar conformation, where the torsional angle (φ) of the $C_{Al}-O-C_{Ar}-C_{Ar}$ bridge was 180° , and the simulated bend angle of the dimer was 144° . The large molecular bending angle was identified as a critical factor preventing the formation of the N_{TB} phase. In a previous study, the integral absorbance was measured, and the S orientational parameter was calculated [23]. However, neither exhibited the characteristic drop typically associated with the N- N_{TB} phase

transition, suggesting that such a transition did not occur, unlike in the 50:50 mixture. Several vibrational bands associated with longitudinal and transverse transition dipoles exhibiting significant band dichroism were selected for analysis. The longitudinal transition dipole moment was primarily represented by the phenyl stretching (vCC) mode at 1600 cm^{-1} , which corresponds to the long axis of the rigid core defining the dimer arm orientation. Additional bands indicative of longitudinal dipoles included the in-plane C-H deformation of benzene, asymmetric stretching of the ether bridge (as $\text{C}_{\text{Ar}}\text{O} + \text{CH ip CB}$), and the 1520 cm^{-1} band involving in-plane benzene deformation coupled with the ether bridge. These bands served as effective probes for monitoring molecular alignment and phase transitions. Figure 9 illustrates the temperature dependence of the average absorbance, A_0 , for bands corresponding to longitudinal and transverse transition dipole moments for the equimolar CBO3OCB/CBO7OCB mixture. A distinct transition from the conventional N phase to the N_{TB} phase was observed, contrasting with the behaviour of the CBO7OCB dimer, which maintained characteristics of a classical calamitic molecule. A significant decrease in absorbance was noted for longitudinal transition dipole bands immediately upon entering the N_{TB} phase. This behaviour suggests that neighbouring cyanobiphenyl groups adopt an anti-parallel dipolar arrangement, with strong CN group dipoles inducing dipoles in

adjacent biphenyl moieties. Consequently, this results in enhanced van der Waals interactions, particularly London dispersion forces, which stabilise the N_{TB} phase. π - π orbital interactions between aromatic rings may further contribute to this stabilisation.

The possibility of nanoscale segregation along the Z-axis of the system was anticipated, consistent with prior observations of cyanobiphenyl-based liquid crystals exhibiting molecular end-overlapping arrangements [37–39].

The N_{TB} phase transition also influenced the mean absorbance of the transverse dipole band at 820 cm^{-1} . Unlike longitudinal dipoles, transverse dipole absorbance exhibited a marked increase in all cases (Figure 9). This behaviour suggests the emergence of a new interaction mechanism, inducing a bond orientation effect and escaping uniaxial ordering. Such effects were not observed for the CBO7OCB or the CBO3OCB. The observed increase in absorbance can be attributed to transverse order rearrangement and the onset of phase biaxiality [23]. However, the question remains as to why this phenomenon occurs in the mixture but not in the individual components. It is known that both the helix curvature and pitch are influenced by the molecular bend angle and spacer length, which must be appropriately tuned to ensure nanoscale segregation and partial molecular overlap [16,23,40,41].

In light of these experimental findings, theoretical investigations were conducted to examine possible molecular arrangements and their impact on the IR

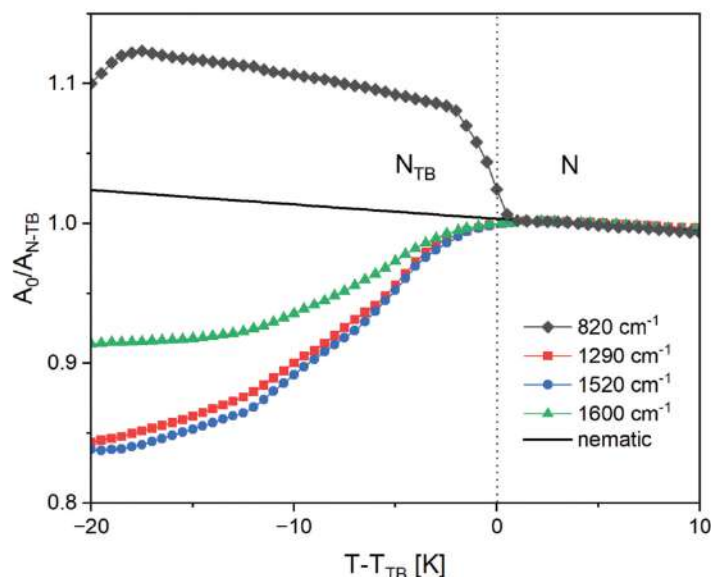


Figure 9. (Colour online) Normalised IR absorbance vs. temperature behaviour of the equimolar CBO3OCB/CBO7OCB mixture for the longitudinal dipole (μ) vibrations (1250 cm^{-1} and 1520 cm^{-1}) and perpendicular dipole vibrations (820 cm^{-1} and 1600 cm^{-1}) solid black line: nematic phase trend line. A_0 – integral average absorbance, $A_{\text{N-TB}}$ – integral absorbance at the N– N_{TB} phase transition temperature.

spectrum. Geometry optimisation was performed for several dimer pairs, including CBO3OCB-CBO3OCB, CBO7OCB-CBO7OCB, and mixed CBO3OCB-CBO7OCB pairs. Various molecular configurations were explored, including T-shaped and parallel arrangements. The most stable configuration corresponded to the mixed pair adopting a displaced sandwich-like arrangement, as depicted in Figure S1a & S1b (Supplemental Material). Further optimisation of a four-molecule system was performed (Fig. S1c), and the IR spectrum of the centrally positioned molecule was computed while surrounding molecules were held fixed. Figure 10 shows the comparison between experimental and theoretical IR spectra and indicates a decrease in longitudinal dipole absorbance bands (1250 , 1290 , 1520 , 1600 , and 2220 cm^{-1}) due to intermolecular forces (IMF), which is consistent with experimental findings. Conversely, an increase in transverse dipole bands (807 and 850 cm^{-1}) was observed, supporting the hypothesis of transverse dipole correlation perpendicular to nematic ordering.

While a similar, but less pronounced, increase and decrease in spectral intensity is observed in the theoretically simulated spectra, where the ‘no IMF’ single-molecule simulations are expected to correspond to

the nematic trend and the ‘system with IMF’ simulations are intended to represent the N_{TB} phase—where intermolecular interactions play a critical role. By comparing the theoretical spectrum for a single molecule (CBO3OCB–no IMF) with the spectrum for the same molecule in the presence of other molecules (IMF), we can observe a similar behaviour of the transition dipole moment square as in the experimental spectra during the transition from the N phase to the N_{TB} phase. For the bands corresponding to the vibrations of the longitudinal dipoles, we observe a decrease in the dipole transition moment, and for the transverse bands, an increase. However, some differences can be seen in the spectrum for the system of molecules compared to the experimental spectrum. The biggest differences occur in the range of the ether bridge vibrations in the ranges of 955 – 1055 cm^{-1} and 1180 – 1314 cm^{-1} . The four dimer molecules in the system are insufficient to evenly surround the central molecule, for which the IR spectrum was calculated. For example, in the experimental spectrum, we observe a band corresponding to CH deformation vibrations in the benzene plane ($\beta\text{ CH Ph}$) at a wavenumber of 1180 cm^{-1} , and in the theoretical spectrum, we observe a doubly degenerate band at 1200 and 1210 cm^{-1} , the maximum at 1210 cm^{-1} being

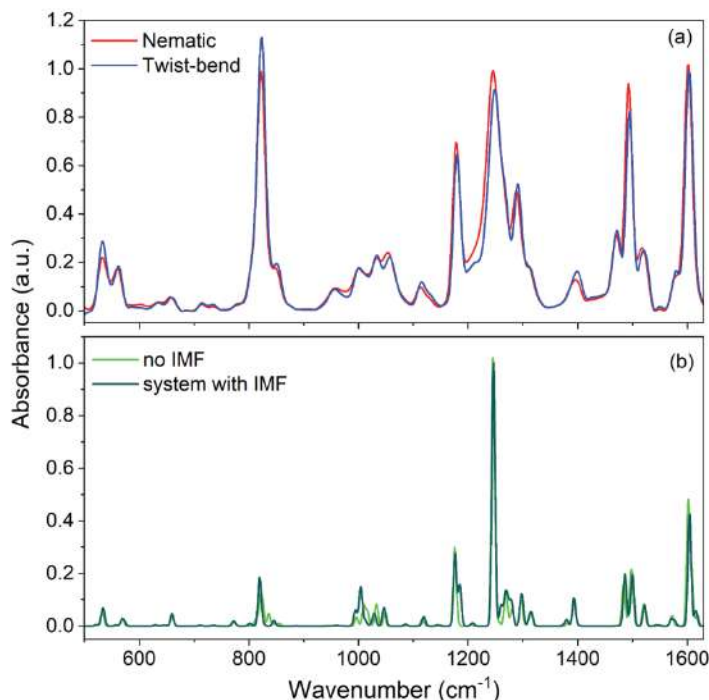


Figure 10. (Colour online) Comparison of the theoretical and experimental spectra of the CBO3OCB/CBO7OCB mixture. (a) experimental spectra: solid black line—the N phase, solid red line—the N_{TB} phase. (b) theoretical spectra for the system of mixed dimers: solid light green line – the isolated molecule (no IMF), solid dark green line – a system of four interacting molecules (with IMF).

associated with the vibration of one of the dimer arms, which was not surrounded by other molecules in the system. A similar situation occurs with the band at 1267 cm^{-1} , which lies in the experimental spectrum on the slope of a very intense band at 1245 cm^{-1} . This band is related to the stretching asymmetric vibration of the ether bridge together with the deformation vibration of the CC in cyanobiphenyl ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{Ar}}\text{-O} + \beta \text{CH Ph}$). In the experimental spectra we observe the presence of the shoulder, while in the theoretical spectrum, three maxima can be observed (1260, 1268, 1278 cm^{-1}). The maximum at 1260 cm^{-1} refers to one of the arms that is surrounded by neighbours, and at 1268 cm^{-1} to the arm that was not surrounded by neighbours. The band at 1278 cm^{-1} corresponds to the wagging vibrations of the methylene groups in the spacer ($\gamma_{\text{s}} \text{CH}_2$).

As described by Eq. 1, the average absorbance is directly proportional to the square of the transition dipole moment. Therefore, we calculated the ratio of transition dipole moment intensities for representative IR bands in the theoretical spectra obtained for a multi-molecule system (reflecting dipole-dipole interactions, denoted as μ_{IMF}^2) to those of an isolated molecule (μ_{noIMF}^2). This theoretical ratio was then compared to the ratio of transition dipole moments obtained from the experimental spectra for the mixture ($\mu_{\text{TB}}^2/\mu_{\text{N}}^2$), which is proportional to the normalised average absorbance ($A/A_{\text{T-TB}}$, see Figure 9). The calculated changes in the transition dipole moment, resulting from weak intermolecular interactions and local orientational order, are summarised in Table 2.

We note that the experimentally observed changes in transition dipole moment for the binary mixture are smaller than those previously reported for dimeric systems such as CBSnSCB, CBSnOCB, and DTC5Cn [16,42]. However, the trend in dipole moment variation captured in the theoretical spectra, even for a small number of molecules, reflects the direction of change seen in experiment, particularly for bands associated

with longitudinal dipoles. This effect is more pronounced for longitudinal dipole modes than for transverse ones.

The orientational order parameter S

The degree of ordering can be determined by expressing the individual components of absorbance within a laboratory system as a function of the orientation of the corresponding transition dipole moments, as in Eq. (4a) and Eq. (4b):

$$\frac{A_{\text{xx}}}{A_0} = 1 + S\left(\frac{3}{2}\sin^2\sigma - 1\right) + \frac{1}{2}D\sin^2\sigma \cos 2\varphi \quad (4a)$$

$$\frac{A_z}{A_0} = 1 + S(2 - 3\sin^2\sigma) - D\sin^2\sigma \cos 2\varphi \quad (4b)$$

where A_0 is the average absorbance equal to $\frac{A_x + A_y + A_z}{3}$, σ is the polar angle between the transition dipole (μ) and the z axis of the molecule, and φ is the azimuthal angle that the transition dipole makes with the x - z plane in the molecular system. The parameter S quantifies the alignment of the long molecular z -axis with the Z -axis of the laboratory reference system, while D characterises the rotational preference of the short molecular axes.

In the nematic phase

By comparing the ordering parameters of different dimer segments—namely, the cyanobiphenyl core (representing the dimer arms), the central alkyl spacer, and the bridges connecting the rigid core to the spacer—we analysed the molecular bending in the N phase. Assuming the transition dipole aligns with the long molecular axis, the second term in Eq. (4a) can be neglected (as the D parameter in the nematic phase is expected to be minimal). Under this assumption, the order parameter can be directly calculated using the absorbance of a single band as:

Table 2. Changes of the transition dipole moment: $(\mu_{\text{TB}}^2)/(\mu_{\text{N}}^2)$ in the presence of weak intermolecular interactions and local orientational order.

MIXTURE: CBO3OCB/CBO7OCB 50:50 %mol		
Wavenumber for the corresponding vibration (cm^{-1})	Exp: $\mu_{\text{TB}}^2/\mu_{\text{N}}^2$	DFT: $\mu_{\text{IMF}}^2/\mu_{\text{noIMF}}^2$
530	1.20	1.34
560	1.19	1.06
820	1.22	1.45
1178	0.77	0.89
1245	0.76	0.96
1265	0.77	0.99
1288	0.84	1.65
1490	0.83	0.89
1525	0.87	0.96
1600	0.83	0.86
2220	0.83	0.94

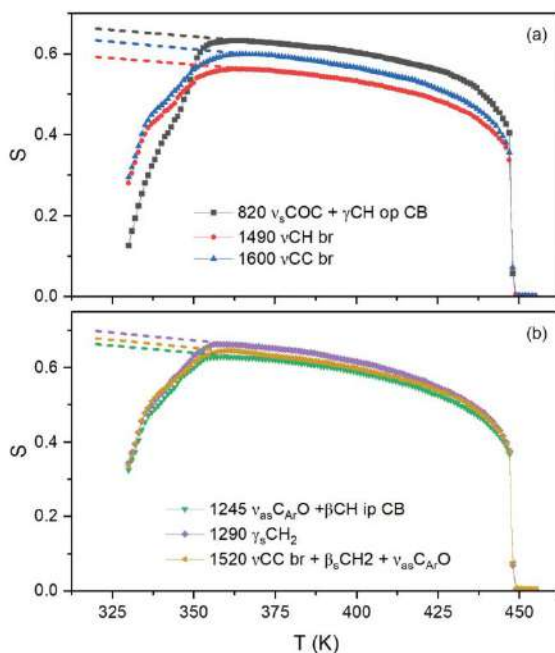


Figure 11. (Colour online) Comparison of orientational order parameters: a) S_{CB} calculated for the dimer arms (para axis of the rigid core), b) S_L calculated for the long axis of the dimer. Dashed lines: fitting of the experimental data using the power law (Eq. 6).

$$S = 1 - \frac{A_{X,Y}}{A_0} \quad (5a)$$

A comparable simplification applies when the transition dipole moment is oriented perpendicular to the long molecular axis, reducing Eq. (4b) to:

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{A_Z}{A_0} - 1 \right) \quad (5b)$$

Figure 11. presents the temperature dependence of the order parameter S calculated for the equimolar binary mixture of dimers CBO3OCB and CBO7OCB. Based on

the lower values of the S parameter for the 820, 1490 and 1600 cm^{-1} bands we can conclude that the transition dipole moment for them is inclined from the molecular axis, and more accurately describes the orientation of the rigid arms of the molecule, rather than the molecule as a whole. Based on this assumption, we can estimate the polar angle σ_{CB} (Figure 12) by expressing the order parameter of the rigid cyanobiphenyl arm (S_B) as the order parameter of the band describing the long molecular axis (S_L) multiplied by a factor of the Legendre polynomial P_2 :

$$S_{CB} = S_L P_2(\cos \sigma_{CB}) \quad (6)$$

The temperature dependence of such estimated inclination angle, using the 1245 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} bands is depicted in Figure 13. As the system transitions from the Iso phase to the N phase, the bending angle increases gradually. Around 400–380 K, irregularities in the trend suggest that intermolecular interactions may start to hinder molecular rotation around the short axis of the dimer. Below 370 K, a sharp increase in σ_{CB} occurs, indicating significant structural changes maybe occurring before the N–N_{TB} transition is observed. In the N_{TB} phase, below 353 K, the bending angle stabilises at a constant value.

The molecule bend angle can be approximated from the inclination angle as $\sigma \cong \beta/2$, thus from the experiment the bend angle of the molecule is estimated to change from 160° to 148° on cooling. This correlates well with the opening angle calculated using the DFT method [B3LYP/G-311 G(d, p)] which was found to be 144° for both the CBO3OCB and CBO7O dimers. It would appear that this bend angle does not fall within the generally accepted twist-bend generating range of below 140 degrees, which suggests a peculiar molecular interaction between the two different length dimers.

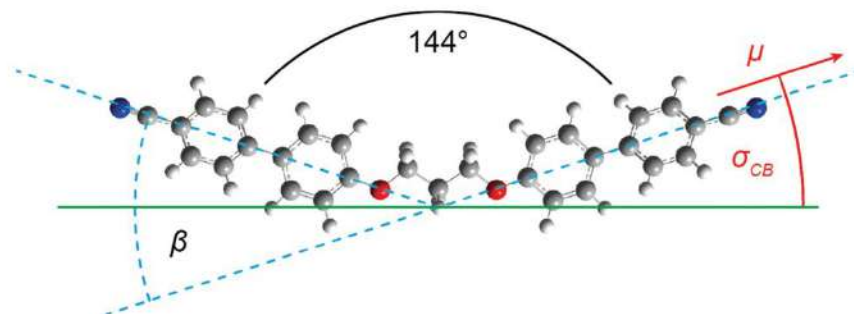


Figure 12. (Colour online) Optimized molecular structure of the CBO3OCB molecule using the DFT method B3LYP/G-311 G(d, p). σ_{CB} is the polar angle of the arm: $\sigma_{CB} \approx (180^\circ - 144^\circ)/2 = 18^\circ$.

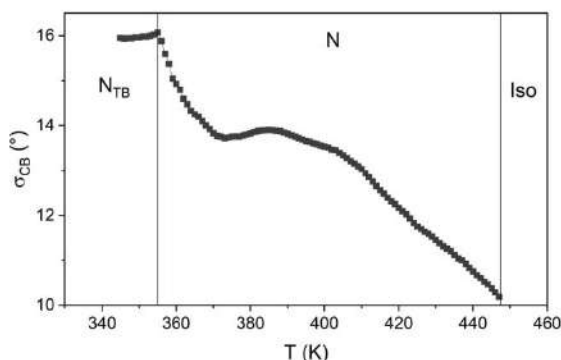


Figure 13. (Colour online) Temperature dependency of the inclination angle σ_{CB} . The inclination angle was found to grow from around 10° at the Iso–N phase transition to 16° at the N– N_{TB} phase transition.

In the twist-bend nematic phase

Upon transitioning to the N_{TB} phase, the temperature dependence reversed its previously increasing trend during cooling. This shift was due to the gradual tilting of the molecules relative to the aligning direction. Consequently, the order parameter deviated from the trend observed in the nematic phase, which had been predicted using a power-law extrapolation:

$$S = S_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{\gamma} \quad (7)$$

The extrapolated S parameter in the N phase (S_N) is reduced by the P_2 Legendre polynomial with respect to

the experimental data (the S_{NTB} order parameter of the long axis of the dimer in the twist-bend phase):

$$S_{NTB} = S_N P_2(\cos \theta) \quad (8)$$

Here, θ represents the cone angle of the helix, indicating the tilt of the long molecular axis in the N_{TB} phase.

Similarly, the N_{TB} behaviour of the helix cone angle can be described from the birefringence measurement [43]. The conical angle can be determined using relation [44]:

$$\Delta n = \Delta n_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}\right) \quad (9)$$

Where Δn is the measured value and Δn_0 is extrapolated from the fit to Eq. 3. Figure 14 illustrates the temperature dependence of the tilt angle for the long molecular axis, determined from the IR measurement using Eq. 8 and the birefringence measurement using Eq. 9.

The cone tilt angle determined using both methods increased from the N– N_{TB} phase transition, reaching approximately 20–25 degrees. The birefringence measurements exhibited a more exponential trend, whereas the IR measurements suggested a more linear behaviour. Notably, the IR-derived values are based on a single absorption band, while the birefringence measurements represent an average over the bulk sample, which was also thicker than the IR sample.

It is important to note, that minor crystallisation was observed upon cooling, about 10 K above the N– N_{TB} transition. Near the N– N_{TB} transition (349 K), the crystalline domains were found to be covering approximately 2.7% of the sample area in representative

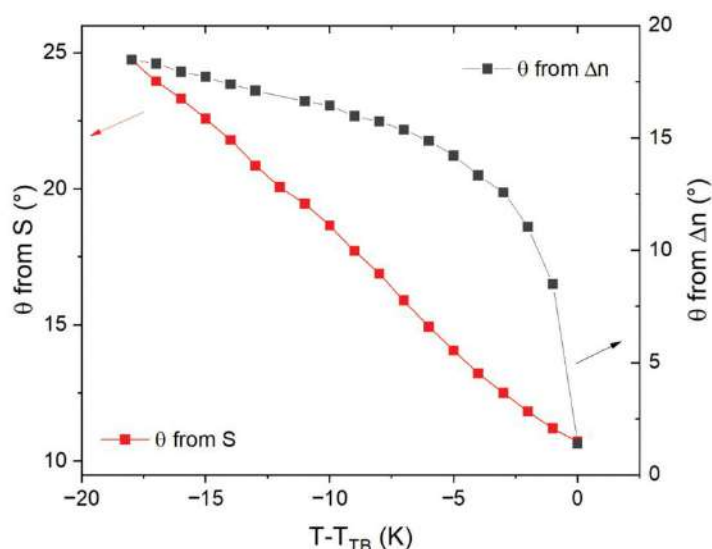


Figure 14. (Colour online) Conical tilt angle in the N_{TB} phase: black—calculated from the birefringence measurement (glass cell, 11.7 μm thickness on cooling at 4K/min), red: calculated from the IR measurement for the 1290 cm^{-1} band (ZnSe cell, 7 μm thickness on cooling at 1K/min).

micrographs. At lower temperatures within the N_{TB} phase (339 K), crystal content remains limited, reaching around 4.8%. To minimise their influence, all IR absorbance and birefringence measurements were performed using a microscope, selecting well-aligned sample regions free from visible crystallites. While the presence of crystalline inclusions cannot be entirely excluded within the targeted areas, no spectral anomalies were observed. Thus, we consider the impact on the derived bend angle to be negligible. Annotated POM images used for crystal area estimation are provided in the Supplementary Information (Figure S3). We note that the temperature dependence and magnitude of birefringence and the calculated cone tilt angle observed for the studied binary mixtures are consistent with previously reported birefringence and dielectric measurements for the N_{TB} -forming dimers $CBnCB$ [14,45,46], which supports the reliability of the results obtained in this work.

Conclusion

We have demonstrated a N_{TB} phase occurrence across all examined dimer mixtures of the odd-spaced CBO_nOCB series, for all equimolar odd-spaced pairs, regardless of spacer length differences between constituents. The odd-even mixtures did not exhibit the N_{TB} phase formation, likely due to the even-spaced dimer's calamitic conformation. While individual dimers ($n = 3, 5, 7, 9, 11$) exhibited the N_{TB} texture in supercooled droplets in which crystallisation was suppressed, their mixtures did exhibit the phase in bulk, except for the longest spacer combination (for $n = 9$ and 11) in which the phase was only observed under the same restricted conditions as in the constituent dimers. However, it is important to note that in most of these mixtures the N_{TB} phase is only metastable, with either small crystals appearing before the N_{TB} texture becomes detectable under the polarised optical microscope, or the N_{TB} phase occurrence is very short.

Across all methods used—IR spectroscopy, birefringence measurements, DSC, and POM—the N_{TB} transition was observed at consistent temperatures between 350–355 K, confirming the bulk nature of the phase. Since both $CBO3OCB$ and $CBO7OCB$ molecules have a similar opening angle (calculated from DFT), the results suggest that N_{TB} formation arises not from individual molecular geometry alone but from the way dimers mix. This could mean that a molecular pair, rather than a single molecule, acts as the bent-shape building block necessary for N_{TB} stabilisation. Unfortunately, we were unable to confirm these findings by theoretical calculations due to the large computational power such a system requires.

The results indicate that a significant difference in spacer length is not necessary for the formation of the metastable N_{TB} . Since all dimers share the same chemical composition, the observed stabilisation must arise from a specific geometric arrangement that allows for the π - π interactions and London dispersion forces to pull the molecules in to the N_{TB} specific heliconical arrangement present in similar $CB7CB$ -derived dimers. These findings highlight the role of molecular architecture in tuning N_{TB} stability.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016187. Author K.M. thanks the National Science Centre for funding through the project no. 2020/39/O/ST5/03460. Author B.L. thanks the Polish National Agency for Academic Exchange for funding through the project no. BPN/PRE/2022/1/00053.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This research was funded by the National Science Centre, Poland, grant no. [2020/39/O/ST5/03460], Polish National Agency for Academic Exchange project no. [BPN/PRE/2022/1/00053] and the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) [KAKENHI grant number 23K04874].

Data availability statement

Raw data linked to this publication has been deposited on RepOD. And are available at the link: <https://doi.org/10.18150/WZ6BLZ>

Author contributions

Conceptualisation: K.M.; methodology: K.M.; synthesis: Y.A. & B.L.; formal analysis: B.L. & K.M.; investigation: B.L. & K.M.; writing: B.L. & K.M.; review and editing: B.L., K.M. & Y.A.; visualisation: B.L.; supervision: K.M.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

References

- [1] Dozov I. On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. *Europhys Lett.* 2001;56(2):247. doi: 10.1209/epl/i2001-00513-x
- [2] Memmer R. Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation

- study. *Liq Cryst.* 2002;29(4):483–496. doi: 10.1080/02678290110104586
- [3] Cestari M, Diez-Berart S, Dunmur DA, et al. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: a twist-bend nematic liquid crystal. *Phys Rev E.* 2011;84(3):031704. doi: 10.1103/PhysRevE.84.031704
- [4] Panov VP, Balachandran R, Nagaraj M, et al. Microsecond linear optical response in the unusual nematic phase of achiral bimesogens. *Appl Phys Lett.* 2011;99(26):261903. doi: 10.1063/1.3671996
- [5] Chen D, Porada JH, Hooper JB, et al. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2013;110(40):15931–15936. doi: 10.1073/pnas.1314654110
- [6] Borshch V, Kim Y-K, Xiang J, et al. Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nat Commun.* 2013;4(1):2635. doi: 10.1038/ncomms3635
- [7] Mandle RJ, Goodby JW. Molecular flexibility and bend in semi-rigid liquid crystals: implications for the heliconical nematic ground state. *Chem Eur J.* 2019;25(63):14454–14459. doi: 10.1002/chem.201903677
- [8] Adlem K, Čopič M, Luckhurst GR, et al. Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants. *Phys Rev E.* 2013;88(2):022503. doi: 10.1103/PhysRevE.88.022503
- [9] Tamba MG, Salili SM, Zhang C, et al. A fibre forming smectic twist-bend liquid crystalline phase. *RSC Adv.* 2015;5(15):11207–11211. doi: 10.1039/C4RA14669G
- [10] Mandle RJ, Goodby JW. A twist-bend nematic to an intercalated, anticlinic, biaxial phase transition in liquid crystal bimesogens. *Soft Matter.* 2016;12(5):1436–1443. doi: 10.1039/C5SM02720A
- [11] Gorecka E, Salamonczyk M, Zep A, et al. Do the short helices exist in the nematic TB phase? *Liq Cryst.* 2015;42(1):1–7. doi: 10.1080/02678292.2014.984646
- [12] Salamonczyk M, Vaupotič N, Pociecha D, et al. Structure of nanoscale-pitch helical phases: blue phase and twist-bend nematic phase resolved by resonant soft X-ray scattering. *Soft Matter.* 2017;13(38):6694–6699. doi: 10.1039/C7SM00967D
- [13] Merkel K, Kocot A, Vij JK, et al. Distortions in structures of the twist bend nematic phase of a bent-core liquid crystal by the electric field. *Phys Rev E.* 2018;98(2):022704. doi: 10.1103/PhysRevE.98.022704
- [14] Merkel K, Kocot A, Welch C, et al. Soft modes of the dielectric response in the twist-bend nematic phase and identification of the transition to a nematic splay bend phase in the CBC7CB dimer. *Phys Chem Chem Phys.* 2019;21(41):22839–22848. doi: 10.1039/C9CP04952E
- [15] Cruickshank E, Salamonczyk M, Pociecha D, et al. Sulfur-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq Cryst.* 2019;46(10):1595–1609. doi: 10.1080/02678292.2019.1641638
- [16] Merkel K, Loska B, Welch C, et al. The role of intermolecular interactions in stabilizing the structure of the nematic twist-bend phase. *RSC Adv.* 2021;11(5):2917–2925. doi: 10.1039/D0RA10481G
- [17] Arakawa Y, Komatsu K, Tsuji H. Twist-bend nematic liquid crystals based on thioether linkage. *New J Chem.* 2019;43(17):6786–6793. doi: 10.1039/C8NJ06456C
- [18] Mandle RJ. A ten-year perspective on twist-bend nematic materials. *Molecules.* 2022;27(9):2689. doi: 10.3390/molecules27092689
- [19] Wang Y, Singh G, Agra-Kooijman DM, et al. Room temperature heliconical twist-bend nematic liquid crystal. *CrystEngcomm.* 2015;17(14):2778–2782. doi: 10.1039/C4CE02502D
- [20] Aouini A, Nobili M, Chauveau E, et al. Chemical-physical characterization of a binary mixture of a twist bend nematic liquid crystal with a smectogen. *Crystals.* 2020;10(12):1110. doi: 10.3390/cryst10121110
- [21] Emsley JW, Luckhurst GR, Shilstone GN, et al. The preparation and properties of the α,ω -bis(4,4'-cyanobiphenyloxy)alkanes: nematogenic molecules with a flexible core. *Mol Cryst Liq Cryst.* 1984;102(8–9):223–233. doi: 10.1080/01406568408070532
- [22] Arakawa Y, Ishida Y, Tsuji H. Ether- and thioether-linked naphthalene-based liquid-crystal dimers: influence of chalcogen linkage and mesogenic-arm symmetry on the incidence and stability of the twist-bend nematic phase. *Chem Eur J.* 2020;26(17):3767–3775. doi: 10.1002/chem.201905208
- [23] Kocot A, Loska B, Arakawa Y, et al. Structure of the twist-bend nematic phase with respect to the orientational molecular order of the thioether-linked dimers. *Phys Rev E.* 2022;105(4):044701. doi: 10.1103/PhysRevE.105.044701
- [24] Paterson DA, Abberley JP, Harrison WT, et al. Cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq Cryst.* 2017;44(1):127–146. doi: 10.1080/02678292.2016.1274293
- [25] Arakawa Y, Komatsu K, Shiba T, et al. Phase behaviors of classic liquid crystal dimers and trimers: alternate induction of smectic and twist-bend nematic phases depending on spacer parity for liquid crystal trimers. *J Mol Liq.* 2021;326:115319. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115319
- [26] Arakawa Y, Shiba T, Igawa K. Selenium-linked cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers: the effects of chalcogen linkage and spacer length on the twist-bend nematic phase. *Liq Cryst.* 2024;51(8–9):1506–1522. doi: 10.1080/02678292.2024.2302981
- [27] Ramou E, Welch C, Hussey J, et al. The induction of the Ntb phase in mixtures. *Liq Cryst.* 2018;45(13–15):1929–1935. doi: 10.1080/02678292.2018.1524523
- [28] Arakawa Y, Arai Y, Horita K, et al. Twist-bend nematic phase behavior of cyanobiphenyl-based dimers with propane, ethoxy, and ethylthio spacers. *Crystals.* 2022;12(12):1734. doi: 10.3390/cryst12121734
- [29] Wilson EB, Decius JC, Cross PC. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra.* New York (NY): Dover Publications; 1980.
- [30] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. *Gaussian 16, revision C.01.* Wallingford (CT): Gaussian, Inc.; 2016.
- [31] Dennington R, Keith TA, Millam JM. *GaussView, version 6.1.* Shawnee Mission (KS): Semichem Inc.; 2016.
- [32] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A.* 1988;38(6):3098–3100. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098

- [33] Hertwig RH, Koch W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? *Chem Phys Lett.* 1997;268(5):345–351. doi: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8
- [34] Cao Y, Feng J, Nallapaneni A, et al. Deciphering helix assembly in the heliconical nematic phase via tender resonant X-ray scattering. *J Mater Chem C.* 2021;9(31):10020–10028. doi: 10.1039/D1TC02027G
- [35] Kocot A, Loska B, Arakawa Y, et al. Study of the experimental and simulated vibrational spectra together with conformational analysis of thioether cyanobiphenyl-based liquid crystal dimers. *Int J Mol Sci.* 2022;23(14):8005. doi: 10.3390/ijms23148005
- [36] Haller I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Prog Solid State Chem.* 1975;10:103–118. doi: 10.1016/0079-6786(75)90008-4
- [37] Goodby JW, Davis EJ, Mandle RJ, et al. Nano-segregation and directed self-assembly in the formation of functional liquid crystals. *Isr J Chem.* 2012;52(10):863–880. doi: 10.1002/ijch.201200059
- [38] Dwivedi KK, Dwivedi MK, Tiwari SN. Study of intermolecular interactions in liquid crystals: para-butyl-p'-cyano-biphenyl. *J Cryst Process Technol.* 2014;4(1):31–38. doi: 10.4236/jcpt.2014.41005
- [39] Sims MT, Abbott LC, Goodby JW, et al. Shape segregation in molecular organisation: a combined X-ray scattering and molecular dynamics study of smectic liquid crystals. *Soft Matter.* 2019;15(38):7722–7732. doi: 10.1039/C9SM01527B
- [40] Merkel K, Loska B, Arakawa Y, et al. How do intermolecular interactions evolve at the nematic to twist-bent phase transition? *Int J Mol Sci.* 2022;23(19):11018. doi: 10.3390/ijms231911018
- [41] Stevenson WD, Ahmed Z, Zeng XB, et al. Molecular organization in the twist-bend nematic phase by resonant X-ray scattering at the Se K-edge and by SAXS, WAXS and GIXRD. *Phys Chem Chem Phys.* 2017;19(21):13449–13454. doi: 10.1039/C7CP01404J
- [42] Kocot A, Czarnecka M, Arakawa Y, et al. Exploring the impact of intermolecular interactions on the glassy phase formation of twist-bend liquid crystal dimers: insights from dielectric studies. *Molecules.* 2023;28(21):7441. doi: 10.3390/molecules28217441
- [43] Pocięcha D, Crawford CA, Paterson DA, et al. Critical behavior of the optical birefringence at the nematic to twist-bend nematic phase transition. *Phys Rev E.* 2018;98(5):052706. doi: 10.1103/PhysRevE.98.052706
- [44] Meyer C, Luckhurst GR, Dozov I. The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB. *J Mater Chem C.* 2014;3(2):318–328. doi: 10.1039/C4TC01927J
- [45] Atata SB, Basina G, Tzitzios V, et al. Influence of chalcopyrite nanoplatelets on nematic phases of bend-shaped dimeric molecules: phase diagram, birefringence, and reorientation transition. *J Mol Liq.* 2024;412:125842. doi: 10.1016/j.molliq.2024.125842
- [46] Merkel K, Welch C, Ahmed Z, et al. Dielectric response of electric-field distortions of the twist-bend nematic phase for LC dimers. *J Chem Phys.* 2019;151(11):114908. doi: 10.1063/1.5114824

6.3. Oświadczenia współautorów

6.3.1. Yuki Arakawa

A STATEMENT

OF THE APPLICANT'S CO-AUTHOR
OF THEIR CONTRIBUTION TO THE WORK

Toyohashi, 17.06.2025

Professor Yuki Arakawa

Department of Applied Chemistry and Life Science
Graduate School of Engineering
Toyohashi University of Technology
1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi
441-8580ichi, Japan

I declare that for the following work:

P1. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. *Phys. Rev. E* 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.

my participation consisted of *carrying out the chemical synthesis of the liquid crystalline materials studied in this work. I also reviewed and provided comments on the manuscript during its preparation.*

P2. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018.

my participation consisted of *performing the synthesis of the compounds investigated in the study and participating in the review and editing of the manuscript, particularly with regard to the synthetic methodology.*

P3. Loska, B.; **Arakawa, Y.**; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist–Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. *Materials* 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.

my contribution consisted of *the synthesis of the materials studied in the paper. I was also involved in reviewing and refining the manuscript text, especially in the context of experimental details related to synthesis.*

P4. Loska, B.; **Arakawa, Y.**; Merkel, K. Mix And Match: Twist-Bend Nematic Behaviour In Liquid Crystal Dimer Mixtures of the CBO_nOCB. *Liq. Cryst.* 2025, doi: 10.1080/02678292.2025.2517869.

my contribution consisted of *jointly carrying out the synthesis of the studied compounds and participating in the review and editing of the manuscript.*

Yuki Arakawa

.....
Signature of the co-author of the publication

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ
O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Warszawa, 17.06.2025

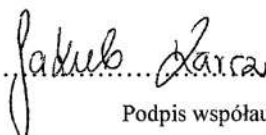
mgr inż. Jakub Karcz

Wojskowa Akademia Techniczna
im. Jarosława Dąbrowskiego
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2
00-908 Warszawa 46

Oświadczam, że w pracy:

P2. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; **Karcz, J.**; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018

Mój udział polegał na *przeprowadzeniu syntezy materiałów ciekłokrystalicznych badanych w tej publikacji.*

.....
.....
Podpis współautora publikacji

6.3.3. Antoni Kocot

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ
O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Chorzów, 16.06.2025

Prof. dr hab. Antoni Kocot

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty
41-500 Chorzów

Oświadczam, że w pracy:

P1. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. Phys. Rev. E 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.

mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań oraz zaprojektowaniu metodologii eksperymentalnej. Brałem udział w przygotowaniu oryginalnego manuskryptu oraz w jego redakcji i korekcie. Nadzorowałem realizację badań oraz koordynowałem prace zespołu, czuwając nad spójnością merytoryczną publikacji.

P2. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; **Kocot, A.** How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018

mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań oraz opracowaniu metodologii. Współuczestniczyłem w przygotowaniu oryginalnego tekstu artykułu oraz w jego redakcji. Nadzorowałem przebieg badań i interpretację wyników.



Podpis współautora publikacji

6.3.4. Georg H. Mehl

A STATEMENT OF THE APPLICANT'S CO-AUTHOR OF THEIR CONTRIBUTION TO THE WORK

Kingston upon Hull, 29.06.2025

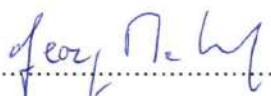
Professor Georg H. Mehl

Univeristy of Hull
Cottingham Rd
Hull HU6 7RX
United Kingdom

I declare that for the following work:

P2. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; **Mehl, G.H.**; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018

my participation consisted of *contributing to the synthesis of the investigated materials and participating in the review and editing of the manuscript. I was involved in verifying and refining the content for scientific accuracy, clarity, and consistency during the manuscript revision process.*


.....
Signature of the co-author of the publication

6.3.5. Katarzyna Merkel

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄEJ SIĘ
O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Chorzów, 18.06.2025

dr hab. Katarzyna Merkel, prof. UŚ

Instytut Inżynierii Materiałowej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty
41-500 Chorzów

Oświadczam, że w pracy:

P1. Kocot, A.; Loska, B.; Arakawa, Y.; **Merkel, K.** Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. Phys. Rev. E 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.

mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań, opracowaniu metodologii, przeprowadzeniu części badań eksperymentalnych oraz analizie wyników. Brałam udział w przygotowaniu, redakcji i korekcie manuskryptu, a także nadzorowałam całość prac badawczych.

P2. Merkel, K.; Loska, B.; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018

mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań i opracowaniu metodologii, prowadzeniu części badań eksperymentalnych oraz analizie wyników. Uczestniczyłam w przygotowaniu i redakcji manuskryptu i sprawowałam nadzór merytoryczny nad przebiegiem pracy.

P3. Loska, B.; Arakawa, Y.; **Merkel, K.** Theoretical Insights into Twist–Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. *Materials* 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.

mój udział polegał na *opracowaniu koncepcji badań i metodologii, przeprowadzeniu części analiz oraz współudziale w przygotowaniu i redakcji manuskryptu. Sprawowałam nadzór naukowy nad realizacją badań.*

P4. Loska, B.; Arakawa, Y.; **Merkel, K.** Mix And Match: Twist-Bend Nematic Behaviour In Liquid Crystal Dimer Mixtures of the CBO_nOCB. *Liq. Cryst.* 2025, doi: 10.1080/02678292.2025.2517869.

mój udział polegał na *opracowaniu koncepcji oraz metodologii, analizie wyników i ich interpretacji. Brałam udział w przygotowaniu i redakcji manuskryptu oraz nadzorowałam realizację badań.*


.....
Podpis współautora publikacji

6.4. Oświadczenie autorki rozprawy

OŚWIADCZENIE

OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ
O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Chorzów, 16.06.2025

mgr inż. Barbara Loska

Orzeszkowej 34/38
43-100 Tychy

+48517803029
barbara.loska@us.edu.pl

Oświadczam, że w pracy:

P1. Kocot, A.; **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Structure of the Twist-Bend Nematic Phase with Respect to the Orientational Molecular Order of the Thioether-Linked Dimers. Phys. Rev. E 2022, 105, 044701, doi:10.1103/PhysRevE.105.044701.

mój udział polegał na *przeprowadzeniu badań eksperymentalnych, wykonaniu wizualizacji oraz opracowaniu wyników w konsultacji z pozostałymi autorami.*

P2. Merkel, K.; **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Mehl, G.H.; Karcz, J.; Kocot, A. How Do Intermolecular Interactions Evolve at the Nematic to Twist-Bent Phase Transition? Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 11018, doi:10.3390/ijms231911018

mój udział polegał na *przeprowadzeniu badań eksperymentalnych, przygotowaniu wizualizacji oraz udziale w redakcji manuskryptu.*

P3. **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Theoretical Insights into Twist-Bend Nematic Liquid Crystals: Infrared Spectra Analysis of Naphthalene-Based Dimers. Materials 2025, 18, 1971, doi:10.3390/ma18091971.

mój udział polegał na *przeprowadzeniu badań eksperymentalnych, opracowaniu danych i analizie wyników, współprzygotowaniu oryginalnego tekstu manuskryptu, jego redakcji oraz wykonaniu wizualizacji.*

P4. **Loska, B.**; Arakawa, Y.; Merkel, K. Mix And Match: Twist-Bend Nematic Behaviour In Liquid Crystal Dimer Mixtures of the CBO_nOCB. Liq. Cryst. 2025, doi: 10.1080/02678292.2025.2517869.

mój udział polegał na *współprzeprowadzeniu syntezy materiałów, wykonaniu badań eksperymentalnych, analizie danych, współtworzeniu treści manuskryptu oraz jego redakcji. Przygotowałam również wizualizację.*



Podpis