

Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

**ROZPRAWA
DOKTORSKA**

Magdalena Knapkiewicz

**Wpływ sieci polimerowej
na właściwości fizyczne
i dynamikę molekularną
chiralnych ciekłych kryształów**

Poznań

Magdalena Knapkiewicz

Wpływ sieci polimerowej na właściwości fizyczne i dynamikę molekularną chiralnych ciekłych kryształów

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

Rok wydania: 2020

ISBN: 978-83-956445-3-5



Magdalena Knapkiewicz

**Wpływ sieci polimerowej
na właściwości fizyczne i dynamikę molekularną
chiralnych ciekłych kryształów**

Rozprawa doktorska

wykonana
w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych
Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem:
promotora dr. hab. Adama Rachockiego

oraz promotora pomocniczego
dr. inż. Michała Bielejewskiego

Poznań, 2019

Niniejszą pracę dedykuję moim Rodzicom oraz Siostrze

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi Panu dr. hab. Adamowi Rachockiemu, którego wsparcie było kluczowym elementem podczas realizacji badań oraz pisania rozprawy doktorskiej.

Dziękuję także promotorowi pomocniczemu dr. inż. Michałowi Bielejewskiemu za wszelkie uwagi merytoryczne oraz pozostałym pracownikom Środowiskowego Laboratorium Badań Radiospektroskopowych za miłą atmosferę pracy i słowa otuchy.

Szczególne podziękowania składam śp. Panu prof. IFM PAN dr. hab. Jerzemu Hoffmannowi, a także pozostałym pracownikom Zakładu Ciekłych Kryształów, za życzliwość i pomoc okazaną podczas prowadzenia badań.

Abstract

Liquid crystal systems enjoy much interest because of their anisotropic physical properties (mainly optical and electric) that permit their application in optoelectronic and photonic. Increasing demands on the technological parameters, such as e.g. switching times, angles of vision or mechanical resistance, imply continuous search for new solutions. Addressing the growing technological needs in the studies described in the doctoral dissertation I produced and comprehensively characterized polymer-liquid crystal composites making a new group of materials showing specific physicochemical properties.

The main aim of the study was to establish the effect of admixture (monomer or polymer) on molecular dynamics and physical properties of selected rod-like liquid crystals representing a wide group of liquid crystals. I wanted to find out if formation of polymer-liquid crystal systems by photopolymerization may improve the technologically important properties of liquid crystals containing the smectic phase SmC_α^* . A characteristic feature of this phase is exceptionally fast response of particles to external electric field (in tens or hundreds of microseconds), which is very attractive from the point of view of applications in electrooptical devices. Thermal properties of liquid crystal systems were determined on the basis of dielectric measurements and by the reversal current method (RCM). The measurements unambiguously confirmed the presence of SmC_α^* phase and permitted determination of its temperature range. Molecular dynamics of the materials was studied by dielectric relaxation and nuclear magnetic relaxation. It should be emphasized that the use of nuclear magnetic resonance, in particular the fast field cyclic NMR, for identification and description of complex molecular dynamic processes in liquid crystal systems is a unique approach, which proved very successful and provided much information.

On the basis of selected theoretical models of NMR relaxation, an analysis of dispersion dependencies of spin-lattice relaxation rate was made for a liquid crystal, a mixture of monomer and liquid crystal and a polymer-liquid crystal system. Taking into account local molecular dynamics (rotations, reorientations and translations) and collective molecular dynamics (smectic layer undulations, tilt direction fluctuations) I proposed a theoretical description of the processes taking place in the isotropic phase and particular liquid-crystal phases. On the basis of the fits of selected models to experimental data, the temperature dependencies of selected physical parameters

(correlation times for rotations around the short and long molecular axis and lower cutoff frequencies) were obtained.

A comparison of the results obtained from the NMR relaxometry with those obtained by complementary methods showed good agreement. Dielectric spectroscopy, similarly as NMR relaxometry, permitted a description of collective dynamics of molecules in smectic phases and a distinction between two main modes related to the change in the molecular inclination angle, the soft mode and Goldstone mode, detection of an additional relaxation process coming from the presence of admixture modifying the dynamics of liquid crystals.

The studies permitted drawing qualitative and quantitative conclusions on the character and temporal scales of particular dynamic processes, identification of differences between the systems studied and the effect of admixture (monomer or polymer) on the liquid crystal properties.

Streszczenie

Układy ciekłokrystaliczne stanowią grupę materiałów budzących ogromne zainteresowanie z uwagi na anizotropowe właściwości fizyczne (głównie optyczne i elektryczne), które stwarzają możliwość ich zastosowania w optoelektronice i fotonice. Coraz większe wymagania stawiane pod względem parametrów technicznych dotyczących np. czasów przełączania, kątów widzenia lub odporności na odkształcenia mechaniczne sprawia, że ciągle poszukuje się nowych rozwiązań.

Wychodząc naprzeciw rosnącemu zapotrzebowaniu technologicznemu w tym aspekcie, w ramach realizacji pracy doktorskiej wytworzono i przebadano kompozytowe materiały polimerowo-ciekłokrystaliczne stanowiące nową grupę układów o zmodyfikowanych własnościach.

Głównym celem badań było określenie wpływu domieszki (monomeru lub polimeru) na dynamikę molekularną i właściwości fizyczne wybranych prętopodobnych ciekłych kryształów reprezentujących szeroko stosowaną w technice grupę materiałów. Celem szczegółowym pracy było udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy otrzymanie układów polimerowo-ciekłokrystalicznych metodą fotopolimeryzacji może przyczynić się do poprawy ważnych z technologicznego punktu widzenia własności ciekłych kryształów posiadających fazę smektyczną C*-alfa (SmC_α^*). Faza ta charakteryzuje się wyjątkowo szybką reakcją cząsteczek (rzędu mikrosekund) na zewnętrzne pole elektryczne, co stanowi szeroko poszukiwaną cechę pod kątem zastosowania w urządzeniach elektrooptycznych.

Właściwości termiczne układów ciekłokrystalicznych określono na podstawie pomiarów dielektrycznych oraz tzw. metodą przepolaryzowania (*reversal current method*). Metody te pozwoliły jednoznacznie potwierdzić obecność fazy SmC_α^* oraz wyznaczyć jej zakres temperaturowy.

Opis dynamiki molekularnej w badanych materiałach przeprowadzono poprzez obserwację zjawisk relaksacji dielektrycznej oraz magnetycznej relaksacji jądrowej. Warto podkreślić, że wykorzystanie metod magnetycznego rezonansu jądrowego (głównie relaksometrii fast field cycling NMR) do zidentyfikowania i opisu złożonych molekularnych procesów dynamicznych w układach ciekłokrystalicznych jest podejściem unikatowym, które pozwoliło na uzyskanie wielu ważnych informacji.

W oparciu o wybrane modele teoretyczne relaksacji NMR przeprowadzono analizę zależności dyspersyjnych tempa relaksacji spin-sieć zarejestrowanych dla

ciekłego kryształu, mieszaniny ciekłego kryształu z monomerem oraz układu polimerowo-ciekłokrystalicznego. Uwzględniając lokalną (rotacje/reorientacje i translacje) oraz kolektywną dynamikę molekularną („falowanie” warstw smektycznych, fluktuacje kąta pochylenia molekuł) zaproponowano opis teoretyczny procesów występujących zarówno w fazie izotropowej, jak i poszczególnych fazach ciekłokrystalicznych. Na podstawie przeprowadzonych dopasowań modeli do danych eksperymentalnych wyznaczono temperaturowe zależności wybranych parametrów fizycznych takich jak: czasy korelacji dla rotacji wokół krótkiej i długiej osi molekularnej, czy tzw. dolne częstotliwości odcięcia.

Wyniki otrzymane z relaksometrii NMR wykazały dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi komplementarnymi technikami badawczymi. Spektroskopia dielektryczna, podobnie jak relaksometria NMR, umożliwiła opis dynamiki kolektywnej molekuł w fazach smektycznych, a ponadto pozwoliła na rozróżnienie dwóch zasadniczych modów związanych ze zmianą kąta pochylenia molekuł – tzw. mod miękki i mod Goldstone’a oraz zaobserwowanie dodatkowego procesu relaksacji mającego źródło w modyfikowanej obecnością domieszki dynamice cząsteczek ciekłego kryształu.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie jakościowych i ilościowych wniosków na temat charakteru i skali czasowych poszczególnych procesów dynamicznych, zidentyfikowanie różnic pomiędzy badanymi układami, a tym samym opis wpływu domieszki (monomeru oraz polimeru) na właściwości ciekłokrystalicznych molekuł.

Spis treści

WPROWADZENIE	9
1. FERROELEKTRYCZNE I ANTYFERROELEKTRYCZE CIEKŁE KRYSZTAŁY ..	12
1.1. Chiralne fazy smektyczne.....	12
1.2. Ciekły kryształ w polu elektrycznym	18
1.2.1. Relaksacja dielektryczna	18
1.2.2. Zjawisko przepolaryzowania	24
1.3. Ciekły kryształ w polu magnetycznym	29
1.3.1. Podstawy zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	29
1.3.2. Teoria magnetycznej relaksacji jądrowej w ciekłych kryształach.....	42
1.4. Stabilizacja faz ciekłokrystalicznych polimerami	49
2. MATERIAŁY I METODY DOŚWIADCZALNE	52
2.1. Budowa badanych układów	52
2.2. Metody badawcze	56
2.2.1. Spektroskopia dielektryczna.....	57
2.2.2. Metoda przepolaryzowania.....	58
2.2.3. Spektroskopia NMR	59
2.2.4. Dyfuzjometria NMR.....	60
2.2.5. Relaksometria fast field cycling NMR	61
2.2.6. Metoda analizy danych NMRD	63
3. WYNIKI I DYSKUSJA	65
3.1. Ciekłe kryształy	65
3.2. Mieszanki monomer/ciekły kryształ.....	70
3.3. Ciekłe kryształy modyfikowane polimerami.....	77
3.4. Badanie dynamiki ruchów molekularnych	80
3.4.1. Spektroskopia NMR	80
3.4.2. Relaksacja i dyfuzjometria NMR	88
3.4.3. Relaksacja dielektryczna	113
PODSUMOWANIE I WNIOSKI	132
LITERATURA.....	136
ZAŁĄCZNIKI	140

WPROWADZENIE

Głównym celem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej było określenie wpływu polimeryzacji na właściwości fizyczne antyferroelektrycznych ciekłych kryształów i zmianę dynamiki ruchów molekularnych wywołaną obecnością powstałej sieci polimerowej.

Przedmiot badań stanowiły zarówno niemodyfikowana, jak i zmodyfikowana faza SmC_α^* . W postaci niemodyfikowanej jest ona utworzona przez prętopodobne molekuly ciekłego kryształu formujące struktury helikoidalne o krótkim skoku śruby obejmującym zaledwie kilka warstw smektycznych. W postaci zmodyfikowanej poza molekułami ciekłego kryształu w układzie znajdują się prętopodobne molekuly monomeru (prekursor polimeru) lub nici polimerowe.

Faza SmC_α^* jest interesującym obiektem badań z kilku zasadniczych powodów: i) molekuly tworzące tę fazę reagują wyjątkowo szybko na zewnętrzne pole elektryczne – reakcja rzędu dziesiątek-setek mikrosekund, ii) obecność sieci polimerowej może powodować dodatkowe skrócenie odpowiedzi układu polimerowo-ciekłokrystalicznego na przyłożone pole elektryczne oraz poprawić jego właściwości mechaniczne, iii) zakres fazy SmC_α^* można poszerzyć metodą fotopolimeryzacji *in situ*.

Wymienione aspekty stanowiły inspirację do podjęcia własnych badań i poszukiwania nowych materiałów polimerowo-ciekłokrystalicznych o mikrosekundowych czasach przełączania.

Badania nad właściwościami ciekłych kryształów w dalszym ciągu są tematem dociekań wielu ośrodków naukowych. Materiały o wyjątkowo szybkiej reakcji na zmianę przyłożonego napięcia z powodzeniem znajdują zastosowanie między innymi w fotonice, która łączy dokonania optyki, elektroniki i informatyki. Substancje ciekłokrystaliczne wykorzystuje się do budowy przesłon świetlnych, modulatorów wiązki światła, tranzystorów i diod optycznych, bramek logicznych, itp. Każdy z wymienionych elementów przetwarzania optycznego może być wykorzystany do konstruowania komputerów optycznych, czy fonicznych układów scalonych [1–4]. Materiały ciekłokrystaliczne coraz częściej stosuje się do projektowania sztucznych mięśni, wszczepialnych soczewek, tworzenia hologramów, ogniw słonecznych, laserów, biosensorów, czy nośników leków [5–7].

W ramach pracy doktorskiej podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, **w jaki sposób monomer oraz wytworzona w procesie fotopolimeryzacji sieć polimerowa wpływają na zmianę dynamiki molekuł ciekłokrystalicznych**. Rozwiązanie tego zagadnienia w układach z fazą SmC_α^* otwiera możliwości **poszukiwania nowych materiałów ciekłokrystalicznych o mikrosekundowym czasie reakcji na pole elektryczne**. W dalszej perspektywie czasowej badania te mogą przyczynić się do otrzymania ciekawych polimerowo-ciekłokrystalicznych układów z przeznaczeniem do konkretnych zastosowań praktycznych.

W ramach przeprowadzonych badań opracowano technologię preparatyki układów typu polimer/ciekły kryształ. Do tego celu została wykorzystana metoda fotopolimeryzacji *in situ*, która umożliwia formowanie sieci polimerowej w obrębie dowolnej fazy ciekłokrystalicznej. Dobierając odpowiednie monomery można wpływać na parametry strukturalne cząsteczek „gościa” w obecności fazy „gospodarza” i tym samym zmieniać jej właściwości fizyczne.

W zakresie zastosowanej metodologii badań **zaprojektowano i wykonano stanowisko do pomiaru prądu przepolaryzowania – reversal current method (RCM)**. Jest to jedna z nielicznych technik doświadczalnych, dzięki której można zweryfikować obecność fazy SmC_α^* w badanym układzie. Ponadto do określenia temperatur przejść fazowych wykorzystano układ do pomiarów dielektrycznych.

Unikatowym podejściem w badaniu dynamiki ruchów molekularnych o różnej skali czasowej w fazach ciekłokrystalicznych było wykorzystanie relaksometrii fast field cycling (FFC) NMR. Dzięki tej technice możliwe było gruntowne zbadanie złożonych procesów dynamicznych odnoszących się zarówno do lokalnych ruchów molekuł ciekłego kryształu (dynamika rotacyjna i translacyjna), jak również ruchów całych zespołów molekuł (kolektywna dynamika warstw molekuł, fluktuacje wynikające z pochylenia cząsteczek w warstwach). Analiza danych eksperymentalnych w różnych fazach ciekłokrystalicznych umożliwiła wyznaczenie takich wielkości jak czynniki strukturalne, molekularne czasy korelacji, współczynniki samodyfuzji, czy charakterystyczne częstotliwości odcięcia. **Znajomość tych parametrów fizycznych pozwala wnioskować o charakterze i skali czasowej poszczególnych procesów dynamicznych obserwowanych w mezofazach ciekłokrystalicznych**.

Rozprawa doktorska składa się z trzech rozdziałów, podsumowania, spisu literatury oraz trzech załączników. Pierwszy rozdział zawiera charakterystykę grupy materiałów ciekłokrystalicznych posiadających fazę SmC_α^* . Ponadto scharakteryzowano

w nim zachowanie molekuł ciekłokrystalicznych w polu elektrycznym i magnetycznym oraz omówiono teoretyczne modele służące do opisu dynamiki molekularnej badanych układów poprzez obserwacje zjawisk relaksacyjnych. Ostatni podrozdział części wprowadzającej dotyczy polimerowo-stabilizowanych ciekłych kryształów.

W drugim rozdziale dysertacji opisano badane materiały i omówiono metody pomiarowe, m.in. spektroskopię ^{19}F NMR, relaksometrię ^1H NMR, dyfuzjometrię ^1H i ^{19}F NMR, spektroskopię dielektryczną, metodę przepolaryzowania.

Na trzeci rozdział składają się najważniejsze wyniki doświadczalne wraz z ich omówieniem i interpretacją. W podsumowaniu przedstawiono główne wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Rozprawa doktorska kończy się spisem literatury oraz załącznikami, na które składają się tabele z parametrami dopasowania modeli teoretycznych do danych doświadczalnych, przykładowe tekstury zarejestrowane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego w fazach smektycznych D16, termogramy DSC zarejestrowane dla D16, wyniki odpowiedzi elektrooptycznej drugiego rzędu otrzymane dla D16, widma ^1H NMR zarejestrowane dla ciekłego kryształu D16 oraz kod programu napisany w języku C do obliczania współczynników geometrycznych molekuł.

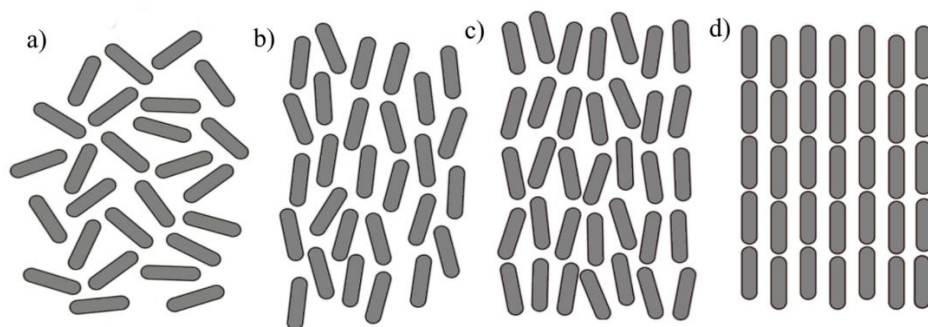
1. FERROELEKTRYCZNE I ANTYFERROELEKTRYCZNE CIEKŁE KRYSZTAŁY

1.1. Chiralne fazy smektyczne

Cechą charakterystyczną ciekłych kryształów jest dalekozasięgowe uporządkowanie orientacyjne lub translacyjne, przy jednoczesnym braku sztywnej sieci krystalicznej, co umożliwia ich płynięcie. Wykorzystując substancję, która wykazuje tendencję do tworzenia fazy ciekłokrystalicznej, fazę tę można wygenerować na dwa sposoby: i) poprzez rozpuszczenie materiału w rozpuszczalniku w określonym zakresie stężeń i temperatur (tzw. liotropowe ciekłe kryształy), bądź ii) przez zmianę temperatury układu (tzw. termotropowe ciekłe kryształy). Anizometria molekuł ciekłokrystalicznych (anizotropia kształtu) jest cechą, która stanowi kryterium podziału termotropowych ciekłych kryształów na dyskotyczne (molekuły przypominają kształtem dyski), sanidyczne (molekuły zbliżone są kształtem do cegiełek), kalamityczne (prętopodobne), bananopodobne, itd. Przedmiotem badań w pracy doktorskiej były kalamityczne ciekłe kryształy.

Molekuły prętopodobne w fazie krystalicznej uporządkowane są w trzech wymiarach. W fazie ciekłej (izotropowej) orientacja wydłużonych cząsteczek jest dowolna. Z kolei w stanie ciekłokrystalicznym molekuły porządkują się w jednym, dwóch lub trzech wymiarach. Ułożenie molekuł prętopodobnych w różnych stanach skupienia materii przedstawiono w sposób poglądowy na Rys. 1.1.

Jednowymiarowo uporządkowanymi fazami ciekłokrystalicznymi są fazy nematyczne (N), dwuwymiarowo – fazy smektyczne (SmX, gdzie X jest jedną z liter alfabetu: od A do I), a trójwymiarowo – np. fazy błękitne (BP). W fazach nematycznych długie osie molekuł ułożone są średnio wzdłuż jednego wyróżnionego kierunku, a w fazach smektycznych cząsteczki dodatkowo tworzą warstwy. Fazy błękitne I i II utworzone są ze stabilnego układu dyslokacji (defektów) uporządkowanych w regularną sieć. Defekty te powstają pomiędzy cylindrami zbudowanymi z molekuł ciekłokrystalicznych.



Rys. 1.1. Fazy izotropowa (a), nematyczna (b), smektyczna A (c), krystaliczna (d) wytworzone przez molekuły prętopodobne

W przypadku danej substancji, podczas jej ogrzewania lub ochładzania, może wystąpić jedna (monomorficzne), dwie (dimorficzne) lub więcej – aż do sześciu, faz ciekłokrystalicznych (polimorficzne ciekłe kryształy). Istnieją również i takie substancje, które jedynie podczas ochładzania z fazy izotropowej wykazują własności ciekłokrystaliczne. Tego typu układy nazywane są monotropowymi ciekłymi kryształami. Z kolei enancjotropowymi ciekłymi kryształami są substancje, w których przejście fazowe do określonej modyfikacji ciekłokrystalicznej zachodzi zarówno podczas ogrzewania, jak i ochładzania związku.

Na Rys. 1.1 zaprezentowano jedynie fazę smektyczną typu A (SmA), jednak w rzeczywistości można wymienić wiele rodzajów faz smektycznych, które różnią się sposobem ułożenia molekuł w warstwach. Przykładowo w SmA długie osie molekuł ustawione są średnio równoległe do normalnej do płaszczyzny warstw smektycznych, natomiast w SmC molekuły ciekłego kryształu są pochylone w każdej warstwie średnio pod tym samym kątem względem normalnej do warstw. W przypadku kolejnych typów faz smektycznych wzrasta stopień skomplikowania ich samoorganizacji.

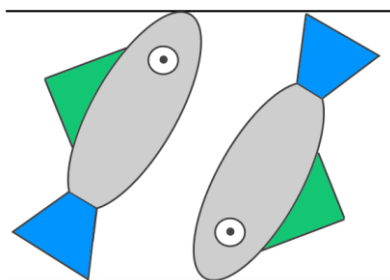
Podgrupę faz smektycznych typu C stanowią chiralne fazy smektyczne oznaczone „gwiazdką”, które zbudowane są z molekuł chiralnych. Molekuła chiralna różni się od swojego lustrzanego odbicia z uwagi na obecność w strukturze asymetrycznego elementu, np. atomu węgla z czterema różnymi podstawnikami. Trafną ilustracją molekuły chiralnej jest „jednooka ryba ferroelektryczna de Gennesa” (Rys. 1.2). Chiralność molekuły obrazuje płetwa grzbietowa ryby, a oko wskazuje kierunek ustawienia momentu dipolowego cząsteczki.

W fazach smektycznych, w których molekuły są pochylone w warstwach, chiralność cząsteczek wymusza, by płetwy grzbietowe wszystkich „ryb” były zwrócone na zewnątrz warstwy, co jednocześnie oznacza brak możliwości rotacji molekuł wokół

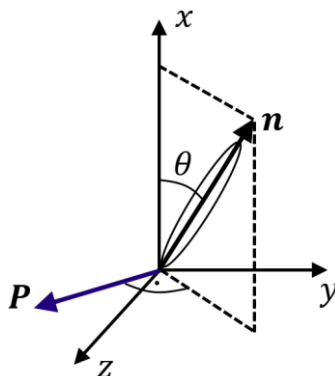
ich długich osi. Z punktu widzenia energii układu taka organizacja jest najbardziej korzystna. Spełnienie tego warunku widoczne jest na Rys. 1.2, gdy „oczy ryb” zwrócone są w tym samym kierunku. Jest to równoznaczne z porządkowaniem momentów dipolowych, a w rezultacie istnieniem polaryzacji spontanicznej (\mathbf{P}) w warstwach smektycznych.

Niezależnie od analizowanej fazy ciekłokrystalicznej, w ujęciu makroskopowym można wyróżnić pewien średni, lokalny kierunek uporządkowania zbioru molekuł. Kierunek ten opisany jest przez wektor jednostkowy zwany direktorem (\mathbf{n}). Moment dipolowy molekuł, a więc i wektor polaryzacji warstw smektycznych, jest zawsze równoległy do płaszczyzny warstw i prostopadły do płaszczyzny pochylenia molekuł wyznaczonej przez normalną do warstw oraz direktor (Rys. 1.3).

Chiralność fazy związana jest z obecnością struktury śrubowej w danej fazie, a warunkiem koniecznym determinującym chiralność fazy jest chiralność poszczególnych molekuł. Niektóre fazy mogą nie być chiralne pomimo, że molekuły je tworzące są chiralne. Jako przykład może posłużyć faza SmA.



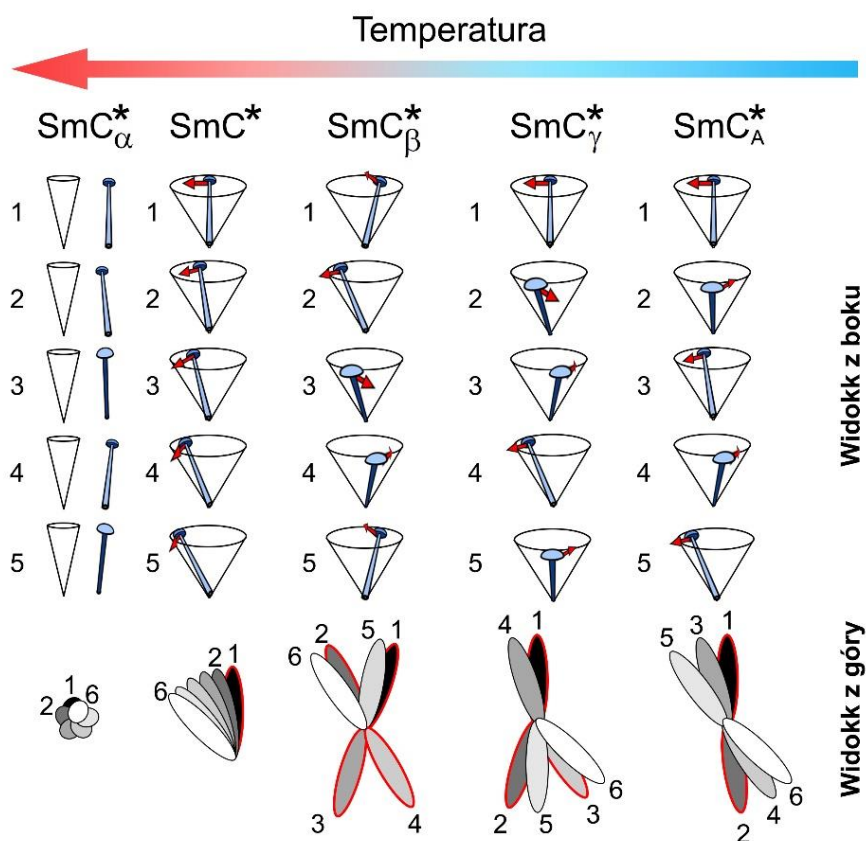
Rys. 1.2. Preferowane (energetycznie korzystne) ustawienie molekuł ciekłego kryształu w warstwach chiralnych faz smektycznych; „jednookie ryby ferroelektryczne” reprezentują molekuły chiralne ciekłego kryształu, przy czym chiralność cząsteczki obrazuje płetwa grzbietowa ryby, a oko wskazuje kierunek momentu dipolowego cząsteczki [8]



Rys. 1.3. Wzajemna orientacja direktora (\mathbf{n}), wektora polaryzacji spontanicznej (\mathbf{P}) i normalnej do warstw smektycznych (równoległej do osi z)

Z chiralności faz ciekłokrystalicznych wynikają ferroelektryczne, antyferroelektryczne i ferielektryczne właściwości danych materiałów ciekłokrystalicznych [9]. Zgodnie z nomenklaturą stosowaną w literaturze przedmiotu, materiały te dzieli się na dwie klasy: i) ferroelektryczne ciekłe kryształy (FLC), w których występuje wyłącznie faza smektyczna typu C^* (SmC^*) oraz ii) antyferroelektryczne ciekłe kryształy (AFLC), w których oprócz SmC^* obserwowane są inne rodzaje chiralnych faz smektycznych, jak na przykład fazy smektyczne: C_α^* (SmC_α^*), C_β^* (SmC_β^*), C_γ^* (SmC_γ^*) oraz C_A^* (SmC_A^*).

Sposób ustawienia molekuł w chiralnych fazach smektycznych zaprezentowano na Rys. 1.4. W każdej z faz molekuly w obrębie danej warstwy są pochylone pod tym samym kątem w stosunku do normalnej do warstw, a ich długie osie ustawione są wzdłuż jednego kierunku. Na omawianym rysunku w widoku bocznym dyrektor zobrazowano w postaci gwoździa, a widoku z góry – w postaci elipsy.



Rys. 1.4. Budowa chiralnych faz smektycznych [10]; Stożki precesji (widok boczny) reprezentują 5 kolejnych warstw smektycznych. Dyrektor zwizualizowano za pomocą gwoździa. Czerwona strzałka oznacza wektor polaryzacji. W widoku z góry polaryzacja została pominięta, a dyrektor przedstawiono w postaci elips. Skala szarości i numery od 1 do 6 informują o pozycji warstwy. Elipsy z czerwoną krawędzią przynależą do pojedynczej komórki elementarnej. W SmC_α^* mały kąt pochylenia molekuł uniemożliwił zaprezentowanie ewolucji wektora polaryzacji

W SmC^* , podobnie jak w SmC_α^* , przy przechodzeniu z warstwy do warstwy zmiana ulega kierunek ustawienia długich osi molekuł. Ta stała zmiana ustawienia cząsteczek prowadzi do uformowania struktury śrubowej. Modyfikacja ustawienia molekuł pociąga za sobą zmianę ustawienia wektora polaryzacji (czerwona strzałka na Rys. 1.4). Wektor ten „rotuje” dookoła normalnej do warstw smektycznych, przy czym cały czas jest równoległy do płaszczyzny warstw. W przypadku SmC^* skok helisy obejmuje nawet tysiąc i więcej warstw smektycznych, a w SmC_α^* odpowiada on zaledwie kilku warstwom. Obie fazy różnią się wartością kąta pochylenia molekuł w warstwach względem normalnej do warstw. Kąt ten w przypadku SmC_α^* jest niewielki (zaledwie kilka stopni) w stosunku do SmC^* (kilkadziesiąt stopni). Kąt pochylenia molekuł w warstwach zależy od temperatury i od rodzaju ciekłego kryształu. Struktura SmC_α^* została wyjaśniona na podstawie niskokątowego rozpraszania rentgenowskiego dopiero w 1999 roku [11]. Zarówno w SmC^* jak i SmC_α^* wypadkowa polaryzacja próbki, o grubości równej skokowi kreślonej przez direktor śruby lub jej całkowitej wielokrotności, jest równa zero [12].

Alternatywny sposób opisu budowy omówionej rodziny faz smektycznych można przeprowadzić wykorzystując pojęcie komórki elementarnej, która w przypadku SmC^* i SmC_α^* obejmuje jedną warstwę smektyczną. Wybrany rodzaj struktury śrubowej można otrzymać poprzez powielanie komórki elementarnej, następnie jej rotację i przesunięcie równoległe do normalnej do warstw o wektor o długości równej grubości warstwy smektycznej. Po uwzględnieniu rotacji spełniony jest warunek zmiany kierunku pochylenia molekuł w warstwach o pewien stały kąt. Na Rys. 1.4 (widok z góry) zaznaczono ewolucję direktora w komórce elementarnej poprzez zmianę położenia elips z czerwoną krawędzią.

W SmC_A^* komórka elementarna składa się z dwóch warstw smektycznych, przy czym w obu warstwach molekuły pochylone są w przeciwnych kierunkach. Przy takiej orientacji cząsteczek wektory polaryzacji obu warstw mają ten sam kierunek, ale przeciwne zwroty. Z tego względu ciekły kryształ w fazie SmC_A^* wypadkowo nie wykazuje polaryzacji spontanicznej i można w nim wyróżnić dwie struktury helikoidalne wzajemnie się przeplatające – powiązane odpowiednio z co drugą warstwą smektyczną.

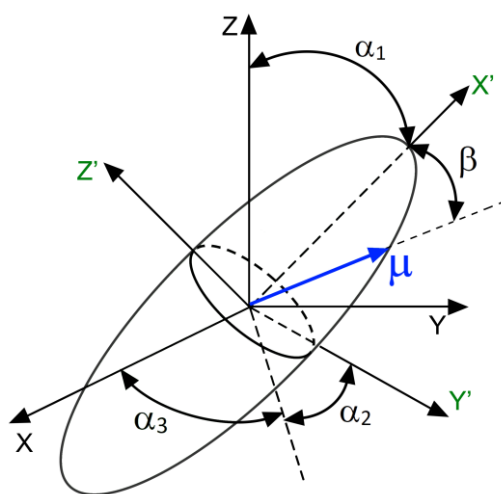
W SmC_γ^* i SmC_β^* sytuacja jest bardziej skomplikowana – do komórki elementarnej należą odpowiednio trzy i cztery warstwy smektyczne. W konsekwencji w układzie występują trzy lub cztery struktury śrubowe wzajemnie się przeplatające, do

których przynależą odpowiednio co trzecia i czwarta warstwa smektyczna. W SmC_β^* polaryzacja całkowita danej komórki elementarnej jest bliska zeru w odróżnieniu od SmC_γ^* , gdzie wektory polaryzacji nie kompensują się w obrębie danych warstw smektycznych i polaryzacja komórki elementarnej jest różna od zera.

W przypadku każdego z omawianych układów ciekłokrystalicznych można mówić o uporządkowaniu molekularnym dalekiego zasięgu. W idealnie uporządkowanym zbiorze molekuł ich długie osie są równoległe do direktora \mathbf{n} . Jednakże w rzeczywistych układach uporządkowanie to nie jest idealne, np. ze względu na ruchy termiczne, przepływy, czy efekty brzegowe.

Istnieje matematyczny sposób na ilościowy opis porządku panującego w ciekłych kryształach podany przez Landaua. Jest to formalizm, w którym używa się parametrów porządku do zdefiniowania funkcji rozkładu molekuł ciekłokrystalicznych.

Na Rys. 1.5 przedstawiona została molekula ciekłego kryształu w dwóch rodzajach układu współrzędnych – laboratoryjnym (X, Y, Z) oraz molekularnym (X', Y', Z') , przy czym kierunek osi Z jest zgodny z kierunkiem direktora \mathbf{n} . Orientację dowolnej cząsteczki można opisać za pomocą trzech kątów Eulera: $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Funkcja rozkładu $f(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia molekuly ciekłego kryształu opisanej danymi wartościami kątów. Jeżeli mezofaza jest jednoosiowa, co ma miejsce w przypadku faz nematycznych i niektórych faz smektycznych, zmiana kąta α_3 nie wpływa na wartości mierzonych wielkości. W przypadku ciekłych kryształów o symetrii cylindrycznej rozkład kątów α_2 związanych z rotacją wokół długiej osi molekularnej jest dowolny. W związku z tym w praktyce rozważana jest funkcja rozkładu zależna jedynie od kąta α_1 .



Rys. 1.5. Molekuła kalamitycznego ciekłego kryształu w laboratoryjnym (X, Y, Z) oraz molekularnym (X', Y', Z') układzie odniesienia; μ – elektryczny moment dipolowy molekuly

Funkcję rozkładu można opisać za pomocą następującego wyrażenia [13]:

$$f(\alpha_1) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{2} \langle P_L(\cos\alpha_1) \rangle P_L(\cos\alpha_1), \quad (1.1)$$

gdzie P_L są wielomianami Legendre'a ($L = 0, 1, 2, \dots$).

Biorąc pod uwagę symetrię funkcji uwzględnia się tylko człony parzyste. Wartości średnie wielomianów Legendre'a, oznaczane jako $\langle P_2 \rangle$, są parametrami porządku. Przykładem parametru porządku jest parametr $\langle P_2 \rangle$, który dla układu nematycznego wyrażony jest wzorem:

$$S = \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \alpha_1 \rangle - 1). \quad (1.2)$$

Parametr porządku, który jest miarą odchylenia długich osi molekuł od direktora, przyjmuje wartości od 0 do 1, przy czym dla $S = 1$ wszystkie molekuły ustawione są równoległe do direktora, natomiast $S = 0$ świadczy o braku jakiegokolwiek uporządkowania. W przypadku fazy nematycznej parametr uporządkowania przyjmuje wartości od 0,4 do 0,7, natomiast dla fazy smektycznej – od 0,7 do 0,9 (w zależności od badanego ciekłego kryształu i temperatury układu). Parametry porządku wykorzystuje się do opisu dynamiki molekuł ciekłokrystalicznych, zarówno w obecności pola elektrycznego, jak i magnetycznego.

1.2. Ciekły kryształ w polu elektrycznym

1.2.1. Relaksacja dielektryczna

Duży stopień uporządkowania cząsteczek w stanie ciekłokrystalicznym nie wyklucza możliwości wykonywania przez nie różnego rodzaju złożonych ruchów molekularnych. Jedną z podstawowych metod doświadczalnych, która umożliwia badanie dynamiki cząsteczek ciekłokrystalicznych jest spektroskopia dielektryczna.

Zjawiska dielektryczne opisują wielkości makroskopowe, takie jak wektor polaryzacji dielektryka \mathbf{P} , czy wektor natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} . W ośrodkach ciągłych wektor \mathbf{P} w polu elektrycznym o natężeniu \mathbf{E} zdefiniowany jest jako:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}, \quad (1.3)$$

gdzie ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, ε to przenikalność elektryczna dielektryka, a χ oznacza podatność elektryczną dielektryka. Alternatywnie wektor \mathbf{P} można wyrazić za pomocą polaryzowalności:

$$\mathbf{P} = N_m (\alpha_{\text{ind}} + \alpha_{\text{dip}}) \mathbf{E}_{\text{lok}}, \quad (1.4)$$

gdzie N_m oznacza liczbę identycznych molekuł, \mathbf{E}_{lok} – pole lokalne działające na pojedynczą molekułę, α_{dip} i α_{ind} jest odpowiednio dipolową (orientacyjną) i indukowaną (deformacyjną) polaryzowalnością ośrodka. Polaryzowalność indukowana, opisująca zdolność molekuł do wytworzenia indukowanego momentu dipolowego w polu \mathbf{E}_{lok} , jest sumą polaryzowalności elektronowej i atomowej związanych odpowiednio z deformacją powłok elektronowych i wiązań międzyatomowych pod wpływem pola elektrycznego.

W przypadku układu zbudowanego z N_m identycznych, polarnych molekuł (posiadających trwały moment dipolowy) należy uwzględnić również polaryzowalność dipolową, α_{dip} , opisującą zmianę orientacji molekuł dipolowych pod wpływem pola elektrycznego. W polu elektrycznym polaryzacja orientacyjna związana z reorientacją molekuł narasta znacznie wolniej od indukowanej. Po wyłączeniu pola \mathbf{E} najpierw zanika polaryzacja indukowana, a następnie znacznie wolniej dipolowa.

Posługując się teorią Debye'a oraz opisem pola lokalnego zgodnie z modelem Onsagera [14,15], wzory (1.3) i (1.4) można zapisać jako:

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = N_m \left(\alpha_{\text{ind}} + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \mathbf{E}_{\text{lok}}, \quad (1.5)$$

gdzie k jest stałą Boltzmana, T – temperaturą bezwzględną, natomiast μ to wartość momentu dipolowego molekuł.

Tworzenie teorii dielektrycznych oraz formułowanie modeli pól lokalnych ma na celu powiązanie wielkości makroskopowych (np. ε) z molekularnymi (np. α). Zgodnie ze wspomnianym już modelem Onsagera, służącym do obliczenia \mathbf{E}_{lok} dla dielektryków dipolowych [16], w ośrodku ciągłym o względnej przenikalności elektrycznej, ε , została wydzielona wnęka o wymiarach molekularnych, wewnątrz której znajduje się punktowy dipol elektryczny. Onsager założył, że pole lokalne \mathbf{E}_{lok} jest superpozycją pola reakcji \mathbf{R} oraz pola wnęki \mathbf{G} . Pierwsze z wymienionych pól działa na dipol znajdujący się we wnęcie i pochodzi od ładunków indukowanych znajdujących się na powierzchni wnęki, podczas gdy pole \mathbf{G} jest wytwarzane przez dipol elektryczny znajdujący się wewnątrz wnęki. Zgodnie z tą teorią można zapisać, że:

$$\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{G} + \mathbf{R} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} + \frac{1}{p^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \mathbf{M}_E, \quad (1.6)$$

gdzie p oznacza promień wnęki, \mathbf{M}_E – elektryczny moment dipolowy przypadający na jednostkę objętości.

Maier i Meier wykorzystali teorię Onsagera do opisu pola lokalnego zarówno w fazach nematycznych, jak i smektycznych ortogonalnych (direktor jest prostopadły do powierzchni warstw – np. SmA) [17]. W rezultacie podali oni wyrażenia na ε_a , ε_{\parallel} oraz ε_{\perp} [18]:

$$\varepsilon_a = \frac{N_V h F}{\varepsilon_0} \left[\alpha_a - F \mu^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \beta}{2 k_B T} \right] S, \quad (1.7)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = 1 + \frac{N_V h F}{\varepsilon_0} \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \alpha_a S + \frac{F \mu^2}{3 k_B T} [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S] \right\}, \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{N_V h F}{\varepsilon_0} \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \alpha_a S + \frac{F \mu^2}{3 k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right\}. \quad (1.9)$$

We wzorach tych anizotropia przenikalności elektrycznej $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, gdzie ε_{\parallel} i ε_{\perp} , to wartości przenikalności, wyznaczone w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. Ponadto N_V oznacza liczbę molekuł w jednostce objętości, $h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}$ i $F = \frac{1}{1-\bar{\alpha}} \frac{(\varepsilon-1)}{2\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon+1)}$ (kiedy $\frac{4}{3}\pi N_V a^3 = 1$) są współczynnikami obliczonymi odpowiednio dla pola wnęki oraz pola reakcji. Wielkość $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}$, to wartość średnia polaryzowalności, natomiast $\alpha_a = \alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}$ oznaczają anizotropię polaryzowalności wyrażoną przez różnicę składowych polaryzowalności wyznaczonych w kierunku zgodnym (α_{\parallel}) oraz prostopadłym (α_{\perp}) do kierunku direktora. Kąt β na Rys. 1.5 jest kątem pomiędzy momentem dipolowym μ a długą osią molekuly. Ponadto do obliczeń niezbędna jest znajomość zależności parametru porządku S od temperatury.

Zarówno składowa ε_{\parallel} , jak i ε_{\perp} są wielkościami, które silnie zależą od częstości przyłożonego pola elektrycznego, ω . Jeżeli częstość pola \mathbf{E} jest zbliżona do częstości reorientacji cząsteczek ciekłokrystalicznych, to przebieg czasowy wektora polaryzacji jest przesunięty w fazie (różnicę faz oznaczono przez δ) w stosunku do przyłożonego pola elektrycznego. Wówczas do opisu procesu orientacji molekuł polarnych dielektryka wykorzystuje się zespoloną przenikalność dielektryczną zdefiniowaną jako:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1.10)$$

przy czym $\varepsilon'(\omega)$ oraz $\varepsilon''(\omega)$ oznaczają odpowiednio rzeczywistą i urojoną część przenikalności elektrycznej, które występują w następującej relacji z tangensem strat dielektrycznych ($\tan \delta$):

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \tan \delta. \quad (1.11)$$

Część urojona przenikalności elektrycznej związana jest z rozpraszaniem energii w postaci ciepła, natomiast rzeczywista – z pochłanianiem energii przez materiał.

W najprostszym przypadku, dla pojedynczego procesu relaksacyjnego, część rzeczywista i część urojona przenikalności elektrycznej mogą być wyrażone równaniem Debye'a:

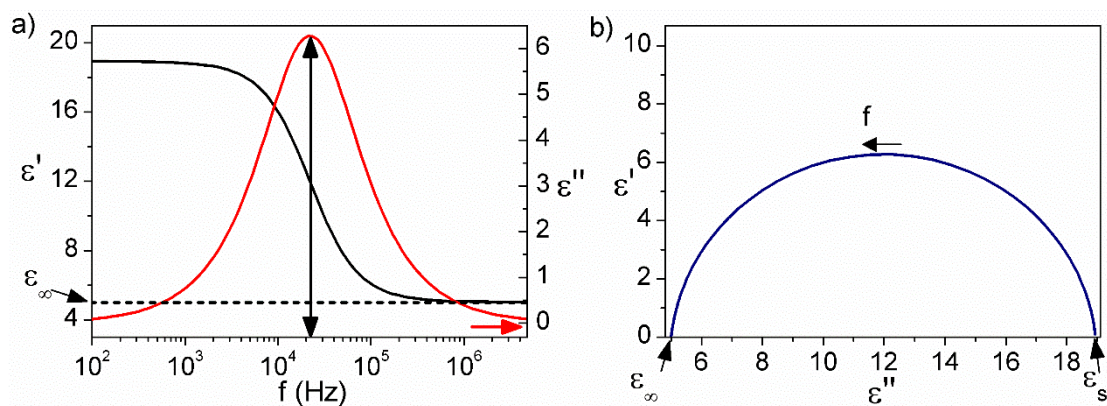
$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega\tau_D \Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_D)^2},\end{aligned}\tag{1.12}$$

gdzie $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ jest inkrementem dielektrycznym, którego wartość odpowiada liczbie dipoli uczestniczących w procesie relaksacji przypadających na jednostkę objętości, a τ_D – czasem relaksacji dielektrycznej, który wyraża tempo wykładniczego narostu lub zaniku polaryzacji dipolowej.

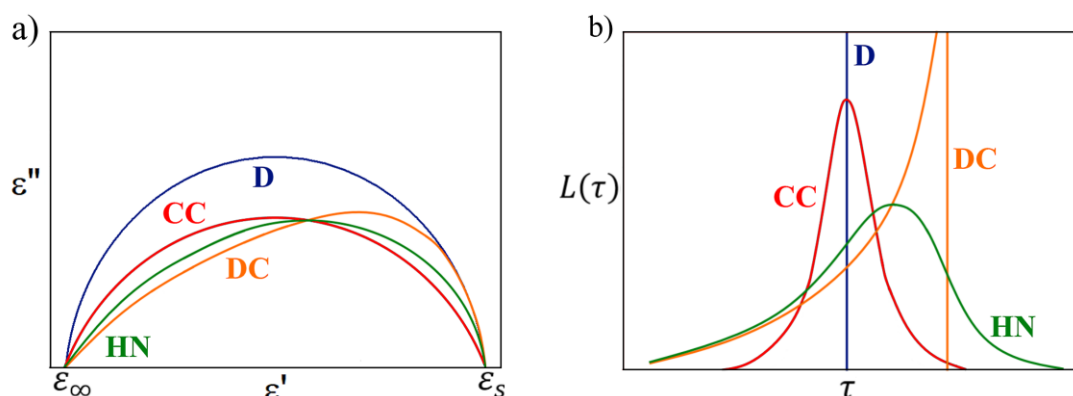
Na Rys. 1.6 przedstawiono graficzną interpretację równania Debye'a. Gdy częstość przyłożonego pola elektrycznego jest mała ($\omega \rightarrow 0$), nie występuje różnica faz pomiędzy przebiegiem czasowym wektora pola elektrycznego oraz wektora polaryzacji (dielektryk bezstratny). W takiej sytuacji część urojona przenikalności elektrycznej jest równa zero, a rzeczywista równa jest statycznej stałej dielektrycznej ε_s (Rys. 1.6a). Z kolei dla wysokich częstości pola elektrycznego ($\omega \rightarrow \infty$), $\delta = 0$ i w konsekwencji część urojona przenikalności elektrycznej $\varepsilon'' = 0$. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej maleje wówczas do wartości ε_∞ na skutek „wyłączenia” polaryzowalności dipolowej. Wartość ε'' silnie rośnie w obszarze częstotliwości pośrednich, gdzie transfer energii zachodzący pomiędzy polem elektromagnetycznym a dipolem jest największy. Maksimum $\varepsilon''_{max} = (1/2)\Delta\varepsilon$ występuje dla częstości zewnętrznego pola elektrycznego porównywalnej z częstotliwością reorientacji cząsteczki ciekłokrystalicznej. Wówczas spełniony jest warunek:

$$\frac{1}{\tau_D} = \omega.\tag{1.13}$$

Dane dielektryczne można zaprezentować również w postaci tzw. diagramów Cole-Cole. Diagram tego typu, to zależność części urojonej przenikalności elektrycznej od części rzeczywistej, $\varepsilon'(\varepsilon'')$. Obrazem relaksacji debajowskiej w reprezentacji wektorowej jest półokrąg o współrzędnych środka $\left[\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}; 0\right]$ i promieniu $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ (Rys. 1.6b).



Rys. 1.6. Graficzna interpretacja równań Debye'a (1.12) – częstotliwościowa zależność części rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej (a) oraz diagram Cole-Cole (b)



Rys. 1.7. Diagramy Cole-Cole (a) oraz rozkłady czasu relaksacji dielektrycznej (b) w modelu Debye'a (D), Cole-Cole (CC), Davidson-Cole (DC) oraz Havriliak-Negami (HN)

W rzeczywistych układach może występować równocześnie kilka niezależnych procesów relaksacji. Dla dyskretnego rozkładu czasów relaksacji zespolona przenikalność elektryczna może być wówczas wyrażona sumą postaci [19]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{\Delta\epsilon_k}{1 + i\omega\tau_k}, \quad (1.14)$$

gdzie n oznacza liczbę niezależnych procesów relaksacji, τ_k – czas relaksacji dielektrycznej k -tego procesu, a $\sum_{k=1}^n \Delta\epsilon_k = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. Wartości poszczególnych czasów relaksacji wyznacza się z dopasowania wypadkowej funkcji zespolonej $\epsilon^*(\omega)$ do punktów doświadczalnych.

Ze względu na niejednorodne uporządkowanie molekuł w objętości badanej próbki, wiele układów charakteryzuje się ciągłym rozkładem czasów relaksacji. W przypadku takich układów czas relaksacji dielektrycznej τ opisywany jest funkcją rozkładu $L(\tau)$ spełniającą warunek:

$$\int_0^{\infty} L(\tau) \delta(\ln\tau) = 1. \quad (1.15)$$

Szczególnym przypadkiem jest model Debye'a, gdzie funkcja relaksacji wykazuje zanik eksponencjalny. Wówczas funkcja rozkładu $L(\tau_D)$ jest deltą Diracka $\delta(\tau_D)$, a układ można opisać pojedynczym czasem relaksacji.

Poza modelem Debye'a do opisu procesów relaksacji używa się zależności empirycznych, jak np. modelu Cole-Cole, Cole-Davidson, czy Havriliak-Negami, przy czym wszystkie wymienione modele można wyrazić za pomocą wspólnego wyrażenia:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha}]^{\beta}}, \quad (1.16)$$

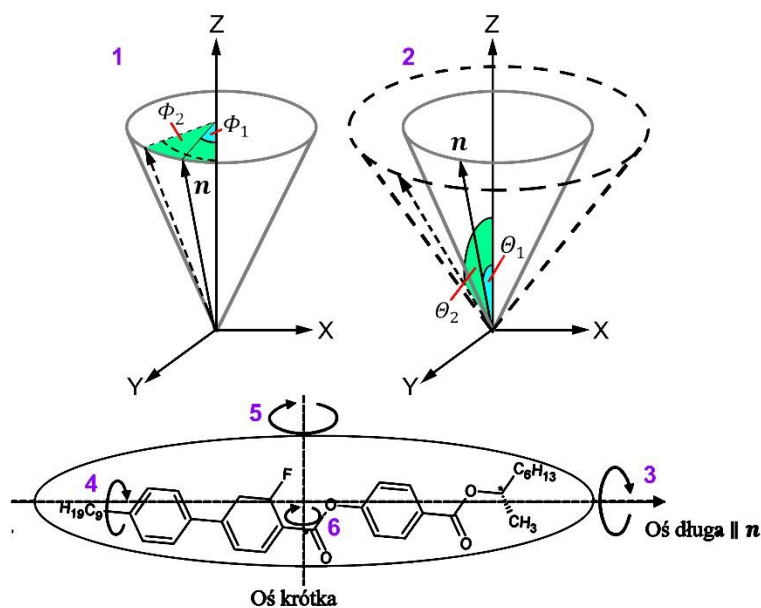
gdzie wykładnik $\alpha \in (0, 1)$, a iloczyn $\alpha\beta \in (0, 1)$. Dla $\alpha = \beta = 1$ zależność (1.16) przyjmuje postać dyspersyjnych równań Debye'a. Dla $\beta = 1$ równanie (1.16) upraszcza się do równania Cole-Cole, a dla $\alpha = 1$ otrzymujemy równanie Davidson-Cole. Funkcja rozkładu czasów relaksacji $L(\tau)$ dla poszczególnych modeli przyjmuje inną postać: symetryczny kształt (Cole-Cole), asymptotyczny rozkład (Davidson-Cole), oraz asymetryczny przebieg (Havriliak-Negami) – Rys. 1.7b.

W wielu przypadkach procesy relaksacyjne, które występują w układach ciekłokrystalicznych nie są procesami debajowskimi z pojedynczym czasem relaksacji. W materiałach tych występuje zazwyczaj kilka niezależnych procesów relaksacji, które są procesami opisywanymi modelem Havriliak-Negami [20].

W układach ciekłokrystalicznych występują dwa rodzaje molekularnych procesów relaksacyjnych – procesy lokalne (niekolektywne) oraz kolektywne, które w sposób graficzny zaprezentowano na Rys. 1.8.

Ruchy kolektywne uwidaczniają się w częstotliwościowej zależności stałej dielektrycznej poniżej 1 MHz, gdzie zaobserwować można tzw. *mod miękki* i *mod Goldstone'a*. Mod miękki polega na zmianie kąta pochylenia molekuł w stosunku do normalnej do warstw smektycznych i jest charakterystyczny dla przejścia między fazami ciekłokrystalicznymi o właściwościach paraelektrycznych i ferroelektrycznych. W pobliżu takiego przejścia występuje niestabilność układu, która przejawia się szybko wzrastającą amplitudą fluktuacji kąta pochylenia ($\varepsilon \rightarrow 0$ oraz $\omega \rightarrow \infty$).

Mod miękki może wystąpić zarówno w fazie SmA, jak i fazach helikoidalnych, takich jak SmC^* , czy SmC_{α}^* w zakresie kilku stopni poniżej przejścia z fazy SmA [21].



Rys. 1.8. Mechanizmy relaksacji dielektrycznej obserwowane w ferroelektrycznych ciekłych kryształach: procesy kolektywne (1 – mod Goldstone’a, 2 – mod miękkiej) i niekolektywne (3 – rotacje/reorientacje molekuł wokół długiej osi, 4 – ruchy wewnątrz-molekularne wokół długiej osi molekuły, 5 – rotacje/reorientacje molekuł wokół osi krótkiej, 6 – rotacje wewnątrz-molekularne wokół osi krótkiej); Φ_1 , Φ_2 – kąty azymutalne, θ_1 , θ_2 – kąty biegunowe, n – dyrektor

W fazach helikoidalnych, o których mowa dominujący wkład do relaksacji układu pochodzi od modu Goldstone’a, który polega na ruchu molekuł ciekłokrystalicznych po poboczniczy stożka (azymutalna zmiana kąta) pod wpływem temperatury. Wkład do polaryzacji dielektrycznej związany z modem Goldstone’a, jak również do przenikalności elektrycznej, pojawia się dla prostopadłej orientacji pola elektrycznego w stosunku do osi helisy. W zakresie wysokich częstotliwości pola pomiarowego (powyżej 1 MHz) można zaobserwować procesy związane z rotacją molekuł wokół ich długich lub krótkich osi oraz rotacje wewnątrz-molekularne (grup atomów). W tym zakresie częstotliwości ruchy kolektywne nie odgrywają już roli w procesie relaksacji dielektrycznej.

1.2.2. Zjawisko przepolaryzowania

Związane z ferroelektrycznością zjawisko zmiany kierunku wektora polaryzacji spontanicznej próbki pod wpływem pola elektrycznego nazywane jest zjawiskiem przepolaryzowania. Zmieniając ustawienie molekuł ciekłego kryształu za pomocą pola elektrycznego można równocześnie modyfikować intensywność światła przechodzącego przez materiał – tzw. zjawisko przełączania. Jest to możliwe z uwagi na anizotropowe

właściwości optyczne ciekłych kryształów. Ciekłe kryształy są dwójłomne, jak kryształy stałe, a współczynniki załamania (zwykajny i nadzwyczajny) są ściśle związane z „odpowiedzią” materii na pole elektryczne [22,23]. Stanowi to podstawę działania urządzeń elektrooptycznych opartych na ciekłych kryształach.

Podstawowym parametrem urządzenia elektrooptycznego jest czas przełączania, τ , po którym odpowiedź optyczna układu na przyłożone pole elektryczne o amplitudzie E zmienia się od 10 do 90% wartości:

$$\tau = \frac{1,8 \gamma}{P E}, \quad (1.17)$$

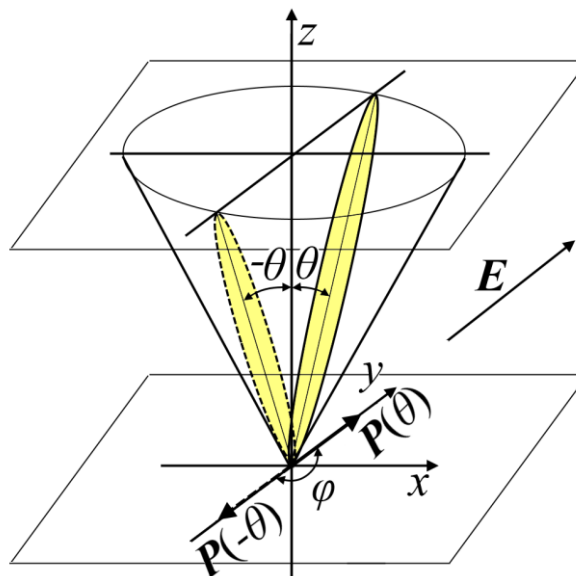
gdzie γ to tzw. lepkość rotacyjna, a P oznacza wartość polaryzacji spontanicznej [24].

Występująca we wzorze (1.17) lepkość rotacyjna jest parametrem proporcjonalności pomiędzy momentem obrotowym, L , który przeciwdziała reorientacji molekuł w polu elektrycznym i która pociąga za sobą reorientacje wektora P , a prędkością kątową, $d\varphi/dt$ tego ruchu [25,26]:

$$L = -\gamma \frac{d\varphi}{dt}. \quad (1.18)$$

Kąt φ został zaprezentowany na Rys. 1.9 .

Problem praktyczny sprowadza się do skrócenia czasu przełączania, poprzez zmniejszenie lepkości rotacyjnej i obniżenia napięcia potrzebnego do przeorientowania molekuł ciekłego kryształu. Z tego powodu poszukuje się materiałów o dużej polaryzacji spontanicznej i stosunkowo małej lepkości rotacyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu dużej dwójłomności materiału (np. dla modulatorów fazowych).

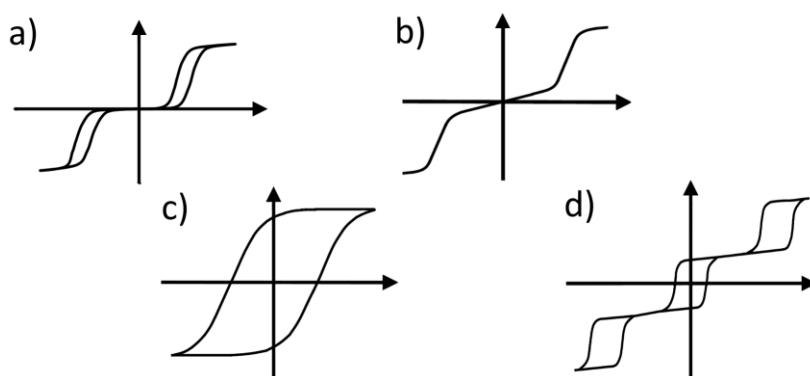


Rys. 1.9. Ilustracja zjawiska przełączania w ciekłych kryształach [25]

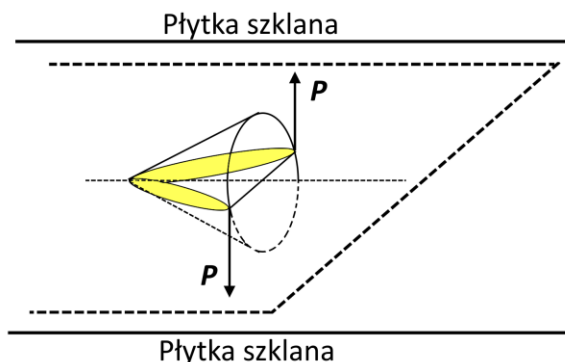
Sposób, w jaki układ molekuł ciekłokrystalicznych ulega przepolaryzowaniu zależy między innymi od rodzaju fazy smektycznej, temperatury, geometrii układu pomiarowego (np. grubość komórki pomiarowej), czy rodzaju warstw orientujących.

Dla molekuł w próbce objętościowej w chiralnych fazach smektycznych makroskopowa polaryzacja jest w przybliżeniu równa zero z uwagi na obecność uporządkowania helikoidalnego molekuł. Układ ten nazwany został helikoidalnym antyferroelektrykiem, lub krócej – helielektrykiem [27]. Przyłożenie pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do osi helisy spowoduje, że helisa ta ulegnie deformacji, gdy momenty dipolowe molekuł zaczną ustawiać się zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego. Po przekroczeniu pewnego progowego napięcia, proces ten stanie się gwałtowny i struktura helikoidalna ulega zniszczeniu („rozwinieciu”). Zależność polaryzacji od natężenia pola elektrycznego $P(E)$ helielektryka została zaprezentowana na Rys. 1.10b. Wartość pola krytycznego, które spowoduje rozwinięcie helisy ściśle zależy od temperatury. Typowa wartość pola krytycznego, to około 3 kV/cm (3V/10 μ m).

Zależność $P(E)$ dla molekuł o ujemnej anizotropii przenikalności elektrycznej w fazie SmC^* (Rys. 1.10b) można zmodyfikować umieszczając ciekły kryształ pomiędzy szklanymi płytkami. Płytki te pokrywa się polimerową warstwą orientującą, która wymusza prostopadłe ustawienie warstw smektycznych do powierzchni płytek komórki pomiarowej. Zmniejszając dystans pomiędzy szkiełkami dochodzi do konkurencji oddziaływań wynikających z tendencji do tworzenia struktury helikoidalnej oraz wpływu powierzchni ograniczających. W skrajnym przypadku, pod wpływem warunków brzegowych, helisa ulega rozwinięciu, a molekuły mogą przyjmować jedną z dwóch pozycji zaznaczonych na Rys. 1.11. Oba stany są równoważne energetycznie.



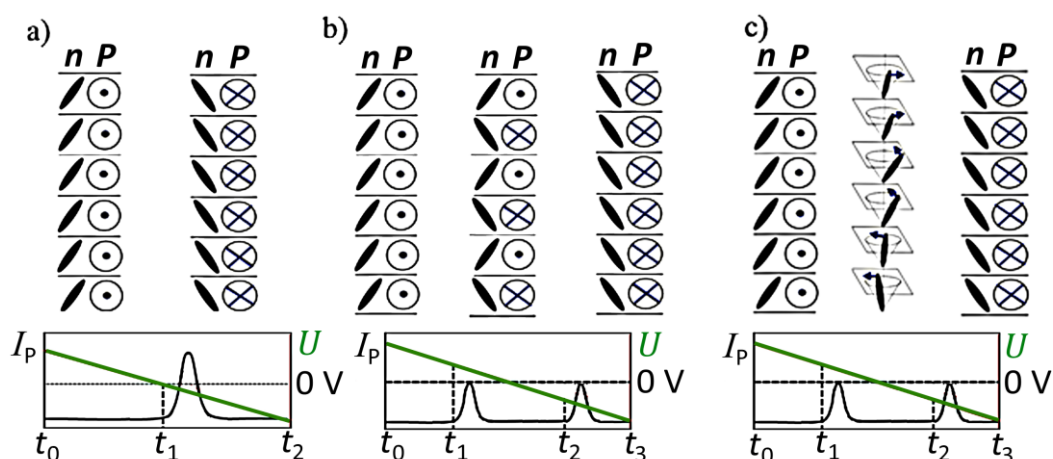
Rys. 1.10. Poglądowe zależności $P(E)$ w materiałach polarnych (tzw. pętle histerezy): antyferroelektryk (a), helielektryk (b), ferroelektryk (c), ferrielektryk (d)



Rys. 1.11. Dopuszczalne pozycje molekuł w powierzchniowo-stabilizowanym SmC^*

Opisany układ nazwano powierzchniowo-stabilizowanym ferroelektrycznym ciekłym kryształem (SSFLC) [28]. Helisa ulega zniszczeniu, gdy długość skoku śruby staje się porównywalna z odległością między szklanymi płytkami – dla SmC^* jest to kilka mikrometrów [24]. Zależność $P(E)$ takiego układu ma postać pętli histerezy, podobnie jak w przypadku typowego ferroelektryka w ciele stałym (Rys. 1.10c).

Omówiona geometria układu modyfikuje zależność $P(E)$ każdej z chiralnych faz smektycznych w stosunku do próbki objętościowej. Typową dla fazy SmC_A^* zależność $P(E)$ przedstawiono na Rys. 1.10a. Faza ta nazywana jest antyferroelektryczną. Analogiczna zależność $P(E)$ charakteryzuje zachowanie molekuł tworzących fazę SmC_α^* . Fazy SmC_β^* oraz SmC_γ^* nazywane są ferroelektrycznymi, ale w tym przypadku zależność typowa dla ferroelektryków w ciele stałym (Rys. 1.10d) nie jest spełniona. Dla ferroelektrycznych ciekłych kryształów zależność $P(E)$ jest złożeniem wybranych przypadków zaprezentowanych na Rys. 1.10.



Rys. 1.12. Rysunek poglądowy ilustrujący proces przepolaryzowania molekuł w fazach: SmC^* (a), SmC_A^* (b) i SmC_α^* (c); w górnej części rysunku zaprezentowano pozycje molekuł (n – dyrektor) i kierunek wektora polaryzacji spontanicznej (P), a w dolnej – zależność prądu przepolaryzowania (I_p) oraz napięcia (U) od czasu

Reakcję molekuł ciekłokrystalicznych na przyłożone pole elektryczne można opisać rejestrując zależność $P(E)$ lub tzw. *prąd przepolaryzowania*. Przepływ prądu powstaje w wyniku przyłożenia do komórki pomiarowej liniowo narastającego napięcia (od U_- do U_+), którego charakter zmian w kolejnym etapie pomiaru jest odwracany na przeciwny (od U_+ do U_-). Typowe zależności $I_P(T)$ dla faz SmC^* , SmC_A^* i SmC_α^* zostały zaprezentowane na Rys. 1.12.

Na Rys. 1.12a przedstawiono zachowanie molekuł w fazie SmC^* . W chwili t_0 , przy największym dodatnim napięciu, wszystkie molekuły są pochylone pod tym samym kątem i w tym samym kierunku w poszczególnych warstwach smektycznych. Kierunek wektora polaryzacji spontanicznej dla warstwy smektycznej jest zawsze prostopadły do płaszczyzny wyznaczonej przez normalną do warstw (zgodnie z osią z) oraz do direktora (\mathbf{n}) wskazującego kierunek pochylenia molekuł. Cząsteczki ciekłego kryształu nie zmieniają ustawienia aż do chwili t_1 , w której zmianie ulega znak przyłożonego napięcia z dodatniego na ujemny. Wówczas dochodzi do przeorientowania molekuł i zmiany kąta ich pochylenia z θ na $-\theta$. Zmiana ustawienia cząsteczek skutkuje przepływem prądu przepolaryzowania, a na wykresie $I_P(t)$ obserwowany jest pojedynczy pik prądowy – Rys. 1.12a.

W przypadku cienkich próbek SmC_A^* ($\sim 2 \mu\text{m}$) zaobserwować można dwa piki prądowe o jednakowej intensywności (Rys. 1.12b) [10]. W chwili t_0 , przy największym dodatnim napięciu, wszystkie molekuły są pochylone pod tym samym kątem i w tym samym kierunku w każdej warstwie smektycznej – podobnie jak w przypadku SmC^* . Pierwszy pik pojawiający się w chwili t_1 powstaje na skutek zmiany ustawienia molekuł w co drugiej warstwie smektycznej – przełączenie ze stanu początkowego (opisanego przez kąt θ) do stanu końcowego (kąt $-\theta$). Drugi pik pojawia się, gdy molekuły w pozostałych warstwach w identyczny sposób zmieniają swoją orientację. Zgodnie z danymi literaturowymi, struktura helikoidalna fazy SmC_A^* nie jest w stanie uformować się w tak cienkich próbkach z uwagi na wpływ płytek komórki pomiarowej [27].

Poza fazą SmC_A^* dwa piki w zależności $I_P(t)$ można zaobserwować m.in. dla fazy SmC_α^* – Rys. 1.12(b, c). Niemniej w przypadku fazy SmC_α^* skok śruby jest bardzo krótki i odległość między szklanymi płytkami (rzędu μm) jest na tyle duża, że struktura helikoidalna nie ulega zniszczeniu. W praktyce nigdy dotąd nie udało się powierzchniowo ustabilizować układu w tej fazie. W chwili t_0 , przy największym dodatnim napięciu, aż do chwili t_1 wszystkie molekuły są pochylone w identyczny sposób. W chwili t_1 mała wartość napięcia pozwala na odbudowanie struktury helikoidalnej. Przeorientowanie

molekuł skutkuje przepływem prądu przepolaryzowania w badanym układzie – na Rys. 1.12c widoczny jest pierwszy pik. Helisa utrzymuje się w układzie tak długo, dopóki napięcie o przeciwnym znaku nie wzrośnie do wartości, która spowoduje zniszczenie struktury. W efekcie w chwili t_2 na Rys. 1.12c powstaje drugi pik. Fazę SmC_a^* charakteryzuje wyjątkowo szybka reakcją (rzędu setek mikrosekund) na zaburzenie wywołane zewnętrznym polem elektrycznym [29–31].

1.3. Ciekły kryształ w polu magnetycznym

Z uwagi na anizotropowe właściwości przenikalności elektrycznej i magnetycznej molekuł ciekłych kryształów ich ustawienie można kontrolować przy użyciu pól elektrycznych oraz magnetycznych. Ciekłe kryształy nie są jednak tak czułe na pole magnetyczne, jak na elektryczne ze względu na niewielką anizotropię podatności diamagnetycznej (rzędu 10^{-7}) [32]. Reorientacja molekuł ciekłokrystalicznych wymaga zastosowania napięć rzędu kilku, czy kilkunastu woltów. Z kolei rearanżacja ustawienia molekuł w fazach smektycznych wymaga zastosowania silnego pola magnetycznego (rzędu kilku tesli) [33]. Pola magnetyczne o wartości indukcji poniżej 1 T zasadniczo nie wpływają na organizację molekuł w fazach ciekłokrystalicznych.

1.3.1. Podstawy zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

A. Opis zjawiska NMR

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego w układzie spinów jądrowych można opisać na dwa sposoby: w ujęciu mechaniki klasycznej lub kwantowej [34]. W opisie klasycznym istotę zjawiska NMR stanowi oddziaływanie pola magnetycznego z momentami magnetycznymi jąder atomowych $\mu = \gamma \mathbf{I} \hbar / 2\pi$, gdzie \mathbf{I} oznacza własny moment pędu jądra atomowego (tzw. *spin jądrowy*), γ to współczynnik magnetogiryczny – stała wielkość charakterystyczna dla danego rodzaju jądra atomowego, a \hbar jest stałą Plancka.

W zewnętrznym polu magnetycznym \mathbf{B}_0 wektory μ precesują wokół kierunku pola ze ściśle określoną częstością, tzw. *częstością Larmora*:

$$\omega_L = \gamma B_0. \quad (1.19)$$

Często zamiast rozpatrywać poszczególne wektory μ wykorzystuje się pojęcie magnetyzacji \mathbf{M} , która jest sumą momentów magnetycznych μ przypadających na

jednostkę objętości V : $\mathbf{M} = \Sigma\boldsymbol{\mu}/V$. Wówczas analizuje się zarówno składową poprzeczną \mathbf{M}_{xy} , jak i podłużną \mathbf{M}_z wektora magnetyzacji \mathbf{M} , odpowiednio prostopadłą i równoległą do kierunku pola \mathbf{B}_0 .

W warunkach równowagi termodynamicznej – Rys. 1.13a, składowa $\mathbf{M}_{xy} = 0$, podczas gdy wartość \mathbf{M}_z określa prawo Curie [35]:

$$M_0 = \frac{N\hbar^2\gamma^2 I(I+1)}{3kT} B_0, \quad (1.20)$$

gdzie $N = N_A + N_B$ to całkowita liczba spinów jądrowych w układzie, natomiast N_A i N_B oznaczają liczbę spinów odpowiednio na poziomie o niższej ($E_{+1/2}$) i wyższej ($E_{-1/2}$) energii.

Wektor \mathbf{M} zostanie wytrącony z położenia równowagowego – Rys. 1.13b, jeżeli do układu spinów jądrowych zostanie dostarczona odpowiednia wartość energii ($E = \hbar\omega$) w postaci fali elektromagnetycznej (zmiennego w czasie pola \mathbf{B}_{RF} przyłożonego w kierunku prostopadłym do pola \mathbf{B}_0) o częstotliwości równej częstotliwości Larmora:

$$\omega = \gamma B_0. \quad (1.21)$$

Powyzsza zależność jest fundamentalnym *warunkiem magnetycznego rezonansu jądrowego*.

Na skutek działania radioimpulsu dochodzi do ujednoczenia (koherencji) fazy precesji momentów magnetycznych $\boldsymbol{\mu}$ a wektor magnetyzacji próbki \mathbf{M} zostaje odchylony od kierunku pola magnetycznego \mathbf{B}_0 o kąt φ (Rys. 1.13b). Dobierając moc i czas trwania impulsu można zmienić ustawienie wektora magnetyzacji. Impuls pola \mathbf{B}_{RF} , który powoduje odchylenie wektora \mathbf{M} o kąt $\varphi = 90^\circ$ nazywana się impulsem $\pi/2$. Analogicznie, impuls π obraca wektor magnetyzacji o kąt 180° . Czas trwania impulsu $t_p = \varphi/\gamma B_{RF}$.

Po ustaniu działania pola \mathbf{B}_{RF} na układ spinów jądrowych można zaobserwować samorzutny proces relaksacji. Proces ten polega na powrocie układu do stanu sprzed działania impulsu radiowego – wektor \mathbf{M} powraca do stanu równowagowego precesując wokół kierunku pola \mathbf{B}_0 . Wiąże się to ze wzrostemskładowej \mathbf{M}_z i zanikiem składowej wektora \mathbf{M}_{xy} . Zanikająca składowa magnetyzacji \mathbf{M}_{xy} indukuje w cewce odbiorczej (umieszczonej w płaszczyźnie xy) cykliczne zmiany napięcia. Rejestrowany sygnał nosi nazwę sygnału swobodnej precesji FID (*free induction decay*), który następnie poddawany jest transformacie Fouriera w celu uzyskania widma NMR. Zachowanie obu składowych magnetyzacji (poprzecznej i podłużnej) w trakcie procesu relaksacji opisane jest relaksacyjnymi członami fenomenologicznych równań Blocha [36]:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (1.22)$$

oraz

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}, \quad (1.23)$$

których rozwiązania mają następującą postać:

$$M_z = M_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{T_1} \right] \right), \quad (1.24)$$

$$M_{xy} = M_{0\ xy} \exp \left[-\frac{t}{T_2} \right], \quad (1.25)$$

gdzie stałe T_1 i T_2 , to odpowiednio czas relaksacji podłużnej i poprzecznej.

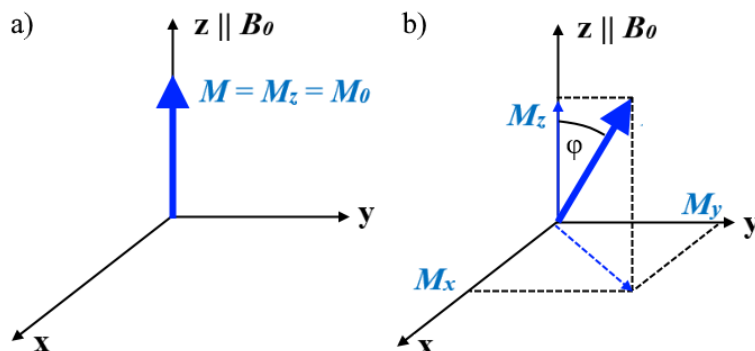
W trakcie procesu relaksacji układ spinów jądrowych pozbywa się energii, którą pozyskał w wyniku działania radioimpulsu. Nadmiarowa energia jest przekazywana do otoczenia (tzw. sieci) lub wymieniana jest pomiędzy spinami. W pierwszym przypadku mowa o relaksacji spin-sieć, która odpowiada za odrost składowej podłużnej magnetyzacji M_z , a w drugim – o relaksacji spin-spin, która odpowiada za zanik składowej poprzecznej magnetyzacji M_{xy} . W związku z tym czas T_1 nazywany jest również czasem relaksacji spin-sieć, a T_2 – czasem relaksacji spin-spin.

W przypadku relaksacji podłużnej termin „sieć” odnosi się do zbioru cząstek zawartych w objętości makroskopowej próbki, które mogą przejąć nadmiar energii od innych spinów. Innymi słowy, „sieć” stanowi rezerwuar energii termicznej.

Relaksacja spin-spin nie prowadzi do zmiany energii w układzie spinów jądrowych ponieważ, energia wymieniana jest pomiędzy spinami – jeden ze spinów oddaje energię drugiemu. W rezultacie w układzie nie dochodzi do zmiany stosunku obsadzeń poziomów energetycznych. Opisanie przeskoki spinów typu *flip-flop* wiąże się z utratą koherencji fazy precesji momentów magnetycznych jąder atomowych w jednorodnym polu magnetycznym B_0 .

Proces relaksacji spin-sieć jest rezultatem efektywnego „sprzężenia” układu spinów jądrowych z siecią za pośrednictwem fluktuujących pól lokalnych $B_{lok}(t)$. Źródłem pól B_{lok} są zmienne w czasie oddziaływania, jak na przykład: oddziaływanie dipolowe, anizotropia przesunięcia chemicznego, oddziaływanie skalarnie, oddziaływanie kwadropolowe. Pola lokalne B_{lok} wpływają na układ spinów jądrowych w polu magnetycznym B_0 w podobny sposób, jak pole zewnętrzne B_{RF} (radioimpuls).

Zmienność w czasie pól lokalnych wynika z występowania w układzie dynamiki molekularnej (np. rotacje grup molekularnych, ruchy Browna, itp.).



Rys. 1.13. Ustawienie wektora namagnesowania w polu B_0 w warunkach równowagi termodynamicznej (a) oraz w chwili po zaburzeniu układu spinów radioimpulsem B_{RF} (b)

W ujęciu kwantowym zarówno wpływ pola B_{RF} , jak i pola B_{lok} można opisać wykorzystując pojęcie prawdopodobieństwa przejścia spinu jądrowego pomiędzy poziomami energetycznymi różniącymi się w zewnętrznym polu magnetycznym B_0 magnetyczną liczbą kwantową m .

W polu B_0 poziomy energetyczne spinów jądrowych ulegają rozszczepieniu na $2I + 1$ równoodległych poziomów energetycznych o następującej wartości energii:

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m, \quad (1.26)$$

gdzie γ to współczynnik magnetogiryczny – stała wielkość charakterystyczna dla danego rodzaju jądra atomowego, m – magnetyczna liczba kwantowa, która może przyjmować wartości: $\pm I, \pm (I + 1), \pm (I + 2)$, itd., gdzie I , to tzw. kwantowa liczba spiniowa. Przykładowo dla jąder atomu wodoru m wynosi $+1/2$ lub $-1/2$, co wynika z faktu, że liczba spinowa jądra ^1H $I = 1/2$.

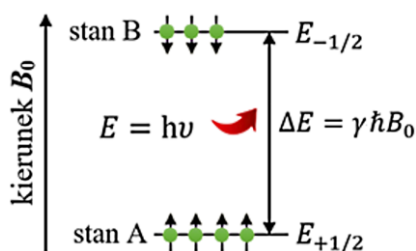
Schemat poziomów energetycznych układu spinów jądrowych o liczbie spinowej $I = 1/2$ umieszczonych w zewnętrznym polu magnetycznym B_0 zaprezentowano na Rys. 1.14.

Sposób obsadzenia poziomów energetycznych o wartościach E_m w warunkach równowagi termodynamicznej określa prawo Maxwella-Boltzmannna [37]:

$$\frac{N_B}{N_A} \cong 1 - \lambda, \quad (1.27)$$

gdzie N_A i N_B oznaczają liczbę spinów odpowiednio na poziomie o niższej ($E_{+1/2}$) i wyższej ($E_{-1/2}$) energii, $\lambda = \gamma\hbar B_0/kT$, gdzie T jest temperaturą próbki, a k stałą Boltzmannna. W stanie A rzut wektora I na kierunek B_0 jest równoległy do wektora B_0 , podczas gdy w stanie B – antyrównoległy. Z równania (1.27) wynika, że w stanie

równowagi termodynamicznej, z uwagi na warunek $\Delta E_{AB} \ll kT$, więcej spinów jest równoległych niż antyrównoległych do \mathbf{B}_0 .



Rys. 1.14. Schemat poziomów energetycznych dla jądra atomu o spinie $1/2$ w zewnętrznym polu magnetycznym \mathbf{B}_0 w warunkach równowagi termodynamicznej; rzuty wektorów I na kierunek \mathbf{B}_0 są równoległe do \mathbf{B}_0 w stanie A, a antyrównoległe w stanie B; stosunek obsadzeń poziomów energetycznych opisuje prawo Maxwella-Boltzmana – wzór (1.27)

Podczas absorpcji promieniowania elektromagnetycznego pola \mathbf{B}_{RF} przez układ spinów prawdopodobieństwa przejść kwantowych pomiędzy poziomami energetycznymi jąder atomowych są równe:

$$P_{AB} = P_{BA} \equiv P, \quad (1.28)$$

gdzie P_{AB} oznacza prawdopodobieństwo przejścia spinu jądrowego w jednostce czasu z poziomu A (o niższej energii) na poziom B (o wyższej energii), natomiast P_{BA} oznacza prawdopodobieństwo przejścia odwrotnego. Wówczas zmianę obsadzenia poziomów spinowych definiują równania:

$$\frac{dN_A}{dt} = -N_A P + N_B P, \quad (1.29)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = N_A P - N_B P. \quad (1.30)$$

Zakładając, że $n = N_A - N_B$, można otrzymać równanie różniczkowe:

$$\frac{dn}{dt} = -2nP, \quad (1.31)$$

którego rozwiązanie ma postać:

$$n(t) = n_0 \exp(-2Pt), \quad (1.32)$$

gdzie n_0 , to różnica obsadzeń poziomów Zeemana w warunkach równowagi termodynamicznej.

Po wyłączeniu pola \mathbf{B}_{RF} układ spinów jądrowych powróci do stanu równowagowego, opisanego prawem Maxwella-Boltzmana – wzór (1.27), w wyniku oddziaływania z polem lokalnym \mathbf{B}_{lok} . W trakcie tego procesu prawdopodobieństwa przejść „w górę” i „w dół” nie są identyczne:

$$W_{AB} < W_{BA}, \quad (1.33)$$

gdzie W_{AB} jest prawdopodobieństwem przejścia ze stanu A do stanu B w trakcie procesu relaksacyjnego, natomiast W_{BA} jest prawdopodobieństwem zdefiniowanym dla procesu odwrotnego. Warunek (1.33) obowiązuje również w stanie równowagi termodynamicznej i wówczas:

$$W_{AB}N_A = W_{BA}N_B. \quad (1.34)$$

Stosunek N_B/N_A , musi spełniać zależność (1.27), w związku z czym można zapisać, że:

$$\frac{W_{AB}}{W_{BA}} \cong 1 - \lambda. \quad (1.35)$$

Przyjmując, że $W = (W_{AB} + W_{BA})/2$ jest średnim prawdopodobieństwem przejść relaksacyjnych, prawdopodobieństwa przejść „w górę” i „w dół” można opisać za pomocą następujących wyrażeń:

$$\begin{aligned} W_{AB} &= W \left(1 - \frac{\lambda}{2}\right), \\ W_{BA} &= W \left(1 + \frac{\lambda}{2}\right). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Szybkość zmian obsadzeń poziomów energetycznych można wyrazić równaniem analogicznym do wzoru (1.31) przy założeniu, że n_0 jest różnicą obsadzeń poziomów energetycznych w warunkach równowagi termodynamicznej:

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_0), \quad (1.37)$$

którego rozwiązaniem jest funkcja eksponencjalna:

$$n(t) = n_0(1 - \exp(-2Wt)). \quad (1.38)$$

Dzieląc obie strony równania (1.37) przez czynnik $\gamma\hbar I/2$ można uzyskać wyrażenie postaci [37]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -2W(M_z - M_0), \quad (1.39)$$

które jest zgodne z równaniem relaksacji (1.22) po uwzględnieniu, że:

$$2W = \frac{1}{T_1}, \quad (1.40)$$

przy czym odwrotność czasu relaksacji spin-sieć, $1/T_1 \equiv R_1$, jest tempem relaksacji podłużnej w układzie dwupoziomowym (przypadek jednego spinu), a W oznacza średnie prawdopodobieństwo przejść relaksacyjnych.

W układzie wielopoziomowym tempo relaksacji spin-sieć wyraża wzór [38]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{(E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2} W_{nm}, \quad (1.41)$$

gdzie W_{nm} to prawdopodobieństwo przejścia spinu jądrowego ze stanu n do m , a E_n i E_m to energie stanów kwantowych n i m .

Zakres częstości pól lokalnych B_{lok} jest zazwyczaj bardzo szeroki, ale jedynie składowa rezonansowa wymusza przejścia relaksacyjne w układzie spinów jądrowych. Amplituda składowej spełniającej warunek rezonansu wzrasta wraz ze wzrostem efektywności danego procesu relaksacji. W ten sposób uwidacznia się związek pomiędzy fluktuacjami lokalnego pola magnetycznego B_{lok} , a średnim prawdopodobieństwem przejść relaksacyjnych, W . Rozkład częstości pól lokalnych opisuje tzw. *funkcja rozkładu* $J(\omega)$ – nazywana także *funkcją gęstości spektralnej*, i wówczas można zapisać, że:

$$W \propto J(\omega) \quad (1.42)$$

Z relacji (1.42) oraz wzoru (1.40) wynika, że istnieje związek pomiędzy czasem relaksacji podłużnej T_1 a funkcją $J(\omega)$, która jest transformatą Fouriera funkcji autokorelacji $G(\tau)$ [39]:

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (1.43)$$

Przy użyciu funkcji $G(\tau)$ można zdefiniować czas korelacji molekuł τ_c :

$$\tau_c = \int_0^{\infty} G(\tau) d\tau. \quad (1.44)$$

Funkcja $G(\tau)$ opisuje fluktuacje pola lokalnego B_{lok} [40]:

$$G(\tau) = \langle B_x(t) B_x(t + \tau) \rangle, \quad (1.45)$$

przy czym $B_x(t)$ jest składową pola lokalnego B_{lok} w kierunku x (składowa prostopadła) w chwili t , natomiast $B_x(t + \tau)$ – po upływie dodatkowego czasu τ . Funkcja $G(\tau)$ określa średnie prawdopodobieństwo znalezienia początkowej wartości składowej x -owej pola lokalnego $B_x(t)$ po czasie $t + \tau$.

Zakładając, że ruch molekularny powodujący fluktuacje składowej $B_x(t)$ stanowi superpozycję dużej liczby zdarzeń, które są niezależne i nieskorelowane, w przypadku większości procesów relaksacyjnych funkcja autokorelacji zanika w sposób eksponencjalny:

$$G(\tau) = \langle B_x^2 \rangle \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right), \quad (1.46)$$

gdzie czynnik przedeksponencjalny $\langle B_x^2 \rangle$ to średni kwadrat składowej B_x dla $\tau = 0$.

Znajomość funkcji $G(\tau)$ pozwala wyrazić $J(\omega)$ za pomocą τ_c :

$$J(\omega) = 2\langle B_x^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (1.47)$$

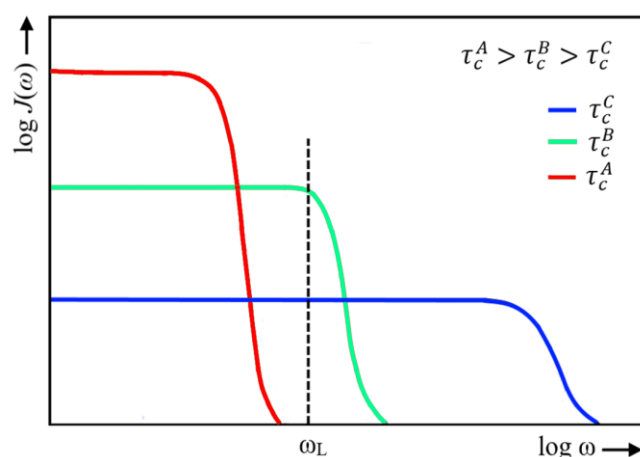
Przebieg funkcji $J(\omega)$ dla trzech różnych czasów korelacji τ_c , odnoszących się do tego samego ruchu molekularnego w trzech różnych temperaturach ($T^A < T^B < T^C$), przedstawiono na Rys. 1.15.

Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta dynamika molekuł i czas korelacji τ_c ulega skróceniu. Zmiana temperatury wpływa na zakres częstotliwości pól lokalnych, podczas gdy pole pod krzywymi $J(\omega)$ pozostaje stałe. Najszerszy zakres częstości fluktuacji \mathbf{B}_{lok} występuje dla najdłuższego τ_c^A , z kolei najwęższy – dla najkrótszego τ_c^C . Dla czasu korelacji τ_c^B funkcja $J(\omega)$ ma największą intensywność dla składowej o częstości równej częstości Larmora, ω_L . To właśnie intensywność $J(\omega)$ dla składowej pola lokalnego spełniającej warunek rezonansu determinuje efektywność procesu relaksacji. Korzystając ze wzorów (1.40), (1.42) i (1.47) można sformułować bardzo ważną zależność, która łączy czas relaksacji spin-sieć T_1 (wielkość makroskopową) z czasem korelacji τ_c (wielkością na poziomie molekularnym) przy użyciu funkcji gęstości spektralnej $J(\omega)$ [39]:

$$\frac{1}{T_1} \propto C J(\omega_L) \propto C \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \quad (1.48)$$

gdzie $C = \gamma_I^2 \langle B_x^2 \rangle$.

Wzajemną relację tempa magnetycznej relaksacji jądrowej, $1/T_1$, i funkcji $J(\omega)$ opisują modele teoretyczne wyznaczane indywidualnie dla różnych rodzajów ruchów molekularnych.



Rys. 1.15. Zależność funkcji gęstości spektralnej od częstości indukowanych pól lokalnych dla trzech różnych czasów korelacji: τ_c^A , τ_c^B , τ_c^C ; każdy z przebiegów odnosi się do tego samego ruchu molekularnego zachodzącego w trzech różnych temperaturach: $T^A < T^B < T^C$

B. Wybrane mechanizmy magnetycznej relaksacji jądrowej

Źródłem pól lokalnych B_{lok} są różnego typu zmienne w czasie oddziaływania. Oddziaływania te można opisać przy użyciu hamiltonianu zaburzenia, np. hamiltonianu oddziaływania dipolowego. Hamiltonian zaburzenia wewnętrznego uwzględnia główne mechanizmy magnetycznej relaksacji jądrowej:

$$H_{wew} = H_{DD} + H_{\sigma} + H_J + H_Q, \quad (1.49)$$

gdzie H_{DD} , H_{σ} , H_J , H_Q to odpowiednio hamiltonian oddziaływania dipolowego, przesunięcia chemicznego, sprzężenia skalarnego i sprzężenia kwadrupolowego. Efektywność mechanizmu wywołującego relaksację zależy od rodzaju substancji. W układach ciekłokrystalicznych (cieczach anizotropowych) głównym mechanizmem relaksacji jest oddziaływanie dipolowe¹.

Hamiltonian zaburzenia wewnętrznego H_{wew} wraz z hamiltonianem zaburzenia zewnętrznego H_{zew} tworzą całkowity hamiltonian zaburzenia układu jąder atomowych, które poddane zostały rezonansowi magnetycznemu:

$$H = H_{wew} + H_{zew}, \quad (1.50)$$

przy czym w hamiltonianie zaburzenia zewnętrznego uwzględniony jest wpływ stałego pola B_0 oraz pola o częstotliwości radiowej B_{RF} .

Oddziaływanie dipolowe

Każdy spin jądrowy może być traktowany jako źródło lokalnego pola magnetycznego. Graficznie sytuację tę można zilustrować za pomocą linii sił pola magnetycznego. Zgodnie z Rys. 1.16 oddziaływanie dipolowe bezpośrednio polega na oddziaływaniu dwóch jąder za pośrednictwem pola magnetycznego, przy czym jądro 1 jest źródłem lokalnego pola magnetycznego w miejscu położenia jądra 2 i na odwrót – jądro 2 generuje pole magnetyczne w otoczeniu jądra 1. Oddziaływania bezpośrednio i pośrednio różnią się tym, że te pierwsze propagują się przez przestrzeń bez udziału chmury elektronowej.

Jeżeli molekula posiadająca dwa identyczne jądra atomowe (1 i 2) ulega rotacji, kąt θ_{12} pomiędzy wektorem łączącym oba dipole magnetyczne r_{12} a kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 również ulega zmianie, podczas gdy odległość pomiędzy jądrami atomowymi, r_{12} , pozostaje stała – przypadek *oddziaływania*

¹ W badanych materiałach nie występują jądra kwadrupolowe, których obecność skutkowałaby koniecznością uwzględnienia oddziaływania kwadrupolowego w procesie relaksacji spinów jądrowych.

wewnątrzcząsteczkowego. Kierunek spinu jądrowego nie zależy od sposobu rotacji molekuly, lecz od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego \mathbf{B}_0 .

Energię potencjalną bezpośredniego oddziaływania dipolowego można wyrazić wzorem [41]:

$$E_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r_{12}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{12}), \quad (1.51)$$

gdzie r_{12} to odległość między jądrami atomowymi, θ_{12} to kąt między kierunkiem wektora r_{12} , który łączy oba dipole magnetyczne i kierunkiem pola \mathbf{B}_0 , μ_0 to podatność magnetyczna próżni, a $\boldsymbol{\mu}_1$ i $\boldsymbol{\mu}_2$ to momenty magnetyczne poszczególnych jąder atomowych.

Konsekwencją zmian energii E_{12} jest powstanie zmiennego w czasie pola lokalnego \mathbf{B}_{lok} . Fluktuacje energii pojawiają się, gdy zmianie ulega wartość wektora r_{12} lub kąta θ_{12} . Wartość kąta θ_{12} zmienia się na skutek obrotu molekuly. Z kolei odległość pomiędzy jądrami 1 i 2 może ulec zmianie na skutek ruchów translacyjnych i/lub rotacyjnych molekuł (każde z jąder atomowych przynależy do innej molekuly) lub na skutek zmiany konformacji molekuly. W cieczach izotropowych w wyniku szybkich i chaotycznych ruchów rotacyjnych i translacyjnych molekuł średnia wartość energii potencjalnej jest równa zeru i oddziaływanie dipolowe jest silnie zredukowane. Z kolei w ciałach stałych oddziaływanie dipolowe jest głównym mechanizmem relaksacji w przypadku jąder atomowych o spinie $I = 1/2$. Oddziaływanie dipolowe w ciałach stałych można skutecznie wyeliminować na przykład za pomocą techniki wirowania próbki z dużą szybkością pod odpowiednim kątem (tzw. *kątem magicznym*) do kierunku pola \mathbf{B}_0 – technika MAS (*magic angle spinning*). Energia potencjalna bezpośredniego oddziaływania dipolowego dwóch jąder będzie równa zeru, jeżeli zostanie spełniony warunek:

$$1 - 3\cos^2\theta_{12} = 0, \quad (1.52)$$

gdzie

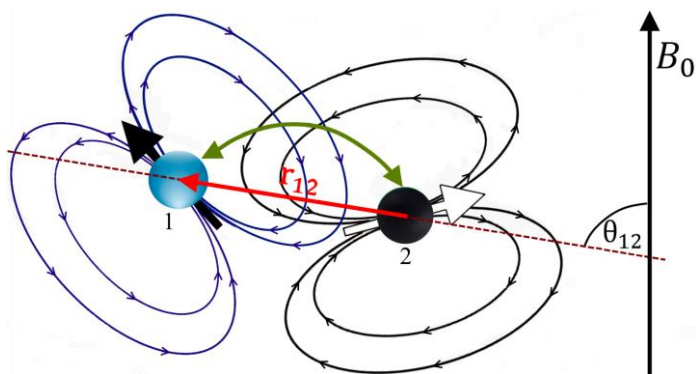
$$\theta_{12} = \arccos \frac{\sqrt{3}}{3} \approx 54^\circ 44', \quad (1.53)$$

to kąt magiczny.

W przypadku spinów tego samego rodzaju hamiltonian oddziaływania dipolowego można wyrazić wzorem [42]:

$$H_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2} \frac{\gamma_I^2 \hbar}{r_{12}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{12})(3I_1^z I_2^z - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2), \quad (1.54)$$

gdzie I to spin jądrowy.



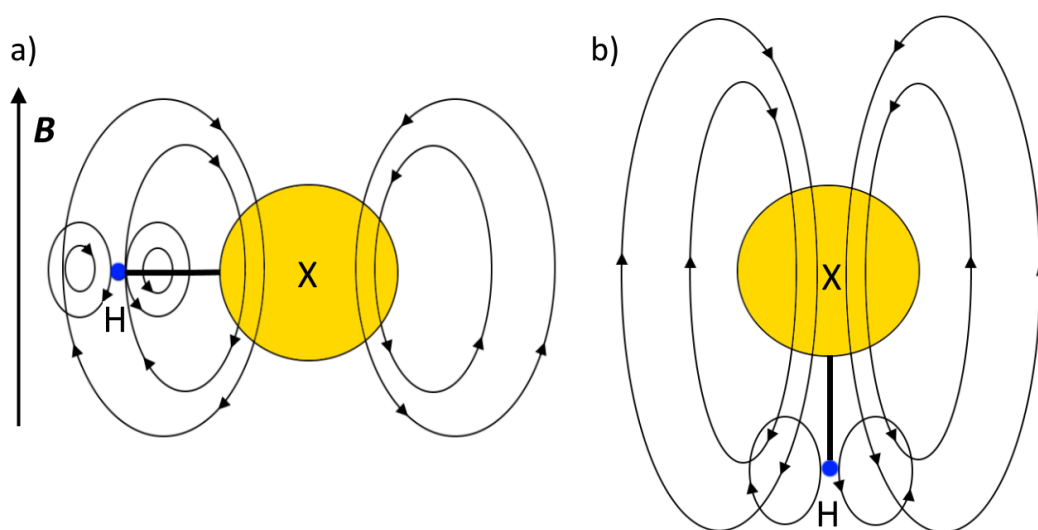
Rys. 1.16. Oddziaływanie dipolowe pomiędzy sąsiednimi jądrami atomowymi (1 i 2) tego samego rodzaju; r_{12} jest wektorem łączącym oba dipole, a θ_{12} to kąt pomiędzy kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 , a kierunkiem wektora r_{12} [43]

Przesunięcie chemiczne

Lokalne pole magnetyczne B_{lok} , które działa na jądro atomowe w molekule różni się od pola magnetycznego B_0 , w którym molekula ta została umieszczona:

$$B_{lok} = B_0 + B_{ind}, \quad (1.55)$$

gdzie B_{ind} jest polem magnetycznym powstającym na skutek modyfikacji ruchu elektronów w chmurze elektronowej (otaczającej rozważane jądro atomowe) pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 [37]. Zmiana otoczenia chemicznego danego jądra determinuje zmianę gęstości chmury elektronowej, a tym samym zmianę wielkości i kierunku pola B_{lok} . Ponadto na zmianę B_{ind} , a w rezultacie również B_{lok} , wpływa orientacja molekuł względem pola B_0 (Rys. 1.17).



Rys. 1.17. Lokalne pole magnetyczne indukowane obecnością stałego pola B_0 dla molekuly HX (halogenowodór): oś wiązania prostopadła (a) oraz równoległa (b) do kierunku pola B_0 [44]

W efekcie magnetyczny rezonans jądrowy zachodzi dla częstości nieco różniących się od częstości Larmora (1.19):

$$\omega_i = \gamma B_0(1 - \sigma), \quad (1.56)$$

gdzie ω_i to częstość i -tego rezonansu w próbce, σ jest stałą ekranowania, która zależy od położenia jądra w molekule. W rezultacie np. w widmie ^1H NMR widocznych jest kilka linii rezonansowych – każda determinowana przez inne otoczenie chemiczne jąder atomowych.

Stała σ to wielkość anizotropowa, która zależy od orientacji molekuly względem pola \mathbf{B}_0 . Efekt ten nazywany jest anizotropią przesunięcia chemicznego. Wielkości anizotropowe opisywane są za pomocą tensorów, stąd:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.57)$$

W cieczech, gdzie molekuly ulegają szybkim rotacjom tensor ten redukuje się do tzw. postaci izotropowej (ISO):

$$\sigma_{ISO} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (1.58)$$

a hamiltonian przesunięcia chemicznego układu jąder atomowych o spinie I przyjmuje wówczas postać:

$$H_\sigma = \hbar\omega_i I_z. \quad (1.59)$$

Pomiaru przesunięcia chemicznego δ dokonuje się poprzez porównanie częstości ω_i z częstością rezonansową związku wzorcowego ω_{ref} , np. tetrametylosilanu $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ – w skrócie TMS:

$$\delta = \frac{\omega_i - \omega_{\text{ref}}}{\omega_i}. \quad (1.60)$$

Sprężenie skalarne (sprężenie J)

Sprężenie skalarne (pośrednie oddziaływanie dipolowe), to oddziaływanie magnetyczne występujące pomiędzy spinami jąder atomowych, które odbywa się za pośrednictwem elektronów biorących udział w wiązaniach chemicznych. W odróżnieniu od bezpośredniego oddziaływania dipolowego mechanizm ten jest często obserwowany w cieczech. Zmienność w czasie sprężenia skalarnego może wynikać z: i) wymiany chemicznej jąder, która polega na zmianie położenia jednego z oddziałujących jąder – jego miejsce zostaje natychmiast zajęte przez inne jądro, ii) szybkiej relaksacji jednego

ze sprzężonych spinów, która może być związana na przykład z relaksacją kwadрупolową.

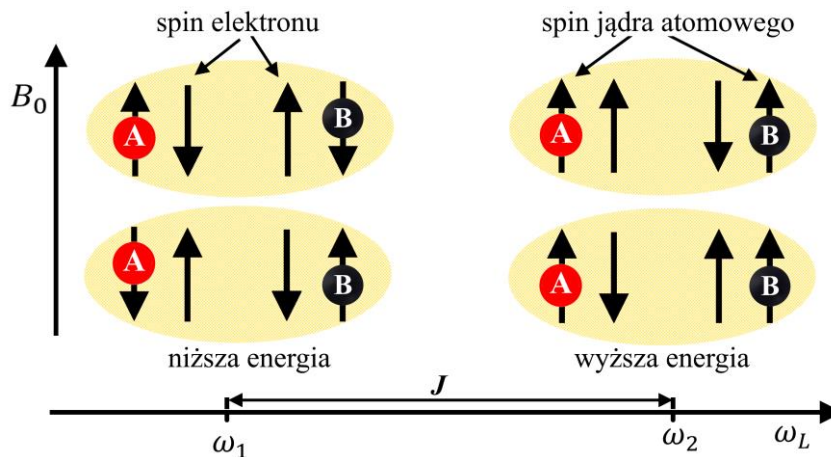
Na Rys. 1.18 zaprezentowano mechanizm sprzężenia skalarnego jąder atomowych A i B. Sprzężenie to odbywa się za pośrednictwem pary spinów elektronowych uczestniczących w wiązaniu chemicznym pomiędzy atomami o jądrach atomowych A i B. Spiny elektronowe zgodnie z zasadą Pauliego ustawione są względem siebie antyrównolegle. Wzajemne ustawienie wektorów spinów jądrowych determinuje energię układu. Spinom jądrowym ustawionym antyrównolegle względem siebie odpowiada niższa energia, a spinom ustawionym równolegle – wyższa. W rezultacie spiny A i B precesują z nieco inną częstością Larmora. Dla spinów zorientowanych antyrównolegle (A) częstość precesji wynosi ω_1 , a dla równolegle – ω_2 . Dochodzi wówczas do rozszczepienia linii rezonansowej NMR. Wielkość oddziaływania skalarnego wyraża stała sprzężenia skalarnego J .

Oddziaływanie skalarne ma najczęściej charakter tzw. *kontaktowego oddziaływania Fermiego*. Oddziaływanie to, występuje pomiędzy momentem magnetycznym elektronu znajdującego się w pobliżu jądra atomowego, a polem magnetycznym indukowanym przez jądro atomowe, które różni się od pola magnetycznego generowanego przez punktowy dipol magnetyczny.

Hamiltonian kontaktowego oddziaływania Fermiego ma następującą postać:

$$H_F = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_j \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}),$$

gdzie γ_e i γ_j oznaczają współczynniki magnetogiryczne odpowiednio elektronu i jądra, \mathbf{I} i \mathbf{S} oznaczają odpowiednio spin jądra i spin elektronu, $\delta(\mathbf{r})$ – delta Diraca, \mathbf{r} – położenie elektronu względem jądra atomowego.



Rys. 1.18. Mechanizm sprzężenia skalarnego

1.3.2. Teoria magnetycznej relaksacji jądrowej w ciekłych kryształach

Lokalne pola magnetyczne, B_{lok} , są silnie modulowane przez ruchy cząsteczek, a obecność składowej rezonansowej pola B_{lok} wywołuje proces relaksacji w układzie spinów jądrowych. Szczegółowa analiza magnetycznej relaksacji jądrowej w ciekłych kryształach, najczęściej relaksacji spin-sieć protonów badanej w szerokim zakresie temperatur, dostarcza cennych informacji o dynamice tych złożonych układów molekularnych posiadających zdolność tworzenia różnych mezofaz o często odmiennych i unikatowych właściwościach.

W fazie izotropowej, w której molekuly ciekłego kryształu mają stosunkowo dużą swobodę ruchu, rozpatruje się zarówno rotacje/reorientacje całych molekuł lub ich fragmentów (R – *rotations/reorientations*) [45], jak i samodyfuzję translacyjną cząsteczek (SD – *self-diffusion*) [46]. W fazach ciekłokrystalicznych istotną rolę w procesie relaksacji odgrywa kolektywna dynamika zespołów molekuł. Ruchy kolektywne w fazach smektycznych polegają na „falowaniu” warstw smektycznych (LU – *layer undulations*) [47] oraz na zmianach kierunku pochylenia cząsteczek w obrębie warstw (TDF – *tilting direction fluctuations*) [48].

Zakładając, że skala czasowa obserwowanych procesów dynamicznych jest zróżnicowana i każdy z nich wnosi swój własny addytywny wkład do relaksacji, tempo relaksacji można wyrazić jako sumę poszczególnych przyczynków:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{n=1}^N \left(\frac{1}{T_1} \right)_n, \quad (1.61)$$

gdzie n odnosi się do kolejnych procesów (R, SD, LU, TDF, itd.), a każdy z wkładów wyrażony jest innym modelem relaksacji.

Najbardziej podstawowym podejściem mającym zastosowanie przy opisie rotacji molekuł ciekłego kryształu w fazie izotropowej jest tzw. **model relaksacji BPP** zaproponowany przez Bloembergena, Purcela i Pounda (BPP) [49]. Teoria ta dotyczy układu dwóch jąder o spinie połówkowym znajdujących się w stałej odległości r , gdzie mechanizmem wywołującym relaksację jest modulowane w czasie *wewnątrz-molekularne oddziaływanie dipolowe*. Tempo relaksacji spin-sieć protonów wyrażone jest wówczas następującym wzorem [50]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_R = A_R \left(\frac{\tau_R}{1 + \omega_L^2 \tau_R^2} + \frac{4\tau_R}{1 + 4\omega_L^2 \tau_R^2} \right), \quad (1.62)$$

$$A_R = \frac{3}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6},$$

gdzie γ jest współczynnikiem magnetogirycznym protonu, μ_0 – przenikalnością magnetyczną próżni, $\omega_L = 2\pi\nu_L$ – częstością Larmora, A_R – parametrem opisującym magnetyczne oddziaływanie dipolowe pomiędzy dwoma spinami w odległości r , a τ_R – czasem korelacji, który charakteryzuje rotacje molekuł. Dla cząsteczek z większą liczbą par spinowych tego samego rodzaju, jak to ma miejsce w przypadku molekuł ciekłego kryształu, równanie (1.62) jest nadal aktualne, przy czym dokonuje się uśrednienia odległości r_{ij} pomiędzy wszystkimi możliwymi parami spinów jądrowych: $r^{-6} \rightarrow \langle r_{ij}^{-6} \rangle$.

Z uwagi na szczególny kształt cząsteczek ciekłego kryształu model relaksacji BPP nie zawsze sprawdza się przy opisie rotacji w fazie izotropowej. Niekiedy obecność cząsteczek o anizotropowym kształcie wymaga modyfikacji równania (1.62) lub zastosowania bardziej złożonych modeli do opisu relaksacji w tych fazach. Przykładem może być tzw. **rozszerzony model Woessnera** [45,51] oraz **model Nordio** [52]. Modele te z powodzeniem stosuje się do analizy magnetycznej relaksacji jądrowej wywołanej rotacjami anizometrycznych molekuł o wydłużonym (prętopodobnym) kształcie [53,54], gdzie rotacje są rozpatrywane jako proces złożony z „wirowania” (*spinning*) cząsteczek wokół długich oraz „koziołkowania” (*tumbling*) wokół krótkich osi molekularnych.

Ogóle wyrażenie na tempo relaksacji spin-sieć protonów w modelu Nordio można zapisać w analogiczny sposób, jak w modelu BBP:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_R = \frac{3}{4} K_D [J_R^{(1)}(\omega_L) + J_R^{(2)}(2\omega_L)], \quad (1.63)$$

gdzie:

$$K_D = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi} \right)^2, \quad (1.64)$$

jest stałą oddziaływania dipolowego, przy czym funkcję gęstości spektralnej, $J_R^{(k)}$ (dla $k = 1, 2$), opisuje następująca formuła:

$$J_R^{(k)} = \frac{4}{3} (k)^2 \sum_{m=0}^2 \frac{\overline{|d_{m,0}^2(\alpha_{ij})|^2}}{r_{ij}^6} c(k, m) \frac{(\tau_{k,m}^2)^{-1}}{k^2 \omega_0^2 + (\tau_{k,m}^2)^{-2}}, \quad (1.65)$$

gdzie parametr $\tau_{k,m}^2$ zależy od czasów korelacji dla rotacji wokół krótkiej (τ_x) i długiej osi molekularnej (τ_z):

$$(\tau_{k,m}^2)^{-1} = \tau_z \left[\frac{1}{\beta_{k,m}^2} + \left(\frac{\tau_x}{\tau_z} - 1 \right) m^2 \right]. \quad (1.66)$$

W powyższym równaniu $c(k, m)$ i $\beta_{k,m}^2$ są funkcjami, które oblicza się numerycznie, natomiast $d_{m,0}^2(\alpha_{ij})$ to zredukowane macierze Wignera, których współczynniki wyraża wzór [55]:

$$A^m = \frac{|d_{m,0}^2(\alpha_{ij})|^2}{r_{ij}^6} = \begin{cases} \frac{3\cos^2\alpha_{ij} - 1}{4r_{ij}^6}, m = 0 \\ \frac{3\sin^2(2\alpha_{ij})}{8r_{ij}^6}, m = \pm 1 \\ \frac{3\sin^4\alpha_{ij}}{8r_{ij}^6}, m = \pm 2, \end{cases} \quad (1.67)$$

gdzie α_{ij} są kątami pomiędzy wektorem r_{ij} łączącym dwa protony a długą osią molekuly, natomiast A^m to tzw. współczynniki geometryczne molekuly.

W niektórych przypadkach, np. w układach helikoidalnych (chiralne fazy nematyczne, czy sfrustrowane fazy TGB, z jęz. ang. twist grain boundary, tzn. fazy skręconych granic ziaren), rotacje molekuł mogą być dodatkowo wymuszane na skutek dyfuzji cząsteczek odbywającej się w kierunku zgodnym z osią helisy [55,56]. Ten proces dynamiczny określa się terminem **rotacji wywołanych dyfuzją translacyjną** (RMTD – *reorientation mediated by translational displacement*). Dla chiralnych faz nematycznych tempo relaksacji spin-sieć wyraża wówczas prosty wzór [56]:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{RMTD} = A_{RMTD} \frac{2\tau_{RMTD}}{1 + 4\omega_L^2 \tau_{RMTD}^2} \quad (1.68)$$

gdzie $A_{RMTD} \propto \langle r_{ij}^{-6} \rangle$ jest parametrem zależnym od odległości międzyprotonowych, a $\tau_{RMTD} = p^2/16\pi^2 D_h$ jest czasem korelacji opisującym proces RMTD, przy czym p oznacza skok helisy, a D_h jest współczynnikiem dyfuzji cząsteczek przemieszczających się wzdłuż osi helisy.

Proces RMTD występuje również w układach ciekłokrystalicznych zmodyfikowanych polimerami, gdzie rotacja molekuł przemieszczających się wzdłuż polimerowych nici jest zależna od ich nierównomiernej struktury oraz oddziaływań występujących pomiędzy cząsteczkami ciekłego kryształu a polimerem. Ten szczególny rodzaj dynamiki molekularnej odbywający się w bezpośrednim sąsiedztwie geometrycznych ograniczeń ukształtowanych przez sieć polimerową, na które natrafiają dyfundujące cząsteczki ciekłego kryształu, prowadzi do bardziej skomplikowanego wyrażenia na tempo relaksacji spin-sieć [57]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{RMTD} = A_{RMTD} \frac{1}{\omega^p} \int_{z_{min}}^{z_{max}} \frac{z^{3-2p}}{1+z^4} dz + \frac{4}{(2\omega)^p} \int_{z_{min}/\sqrt{2}}^{z_{max}/\sqrt{2}} \frac{z^{3-2p}}{1+z^4} dz, \quad (1.69)$$

gdzie wyrażenia całkowe określają funkcje gęstości spektralnej, które wyznacza się bazując na tzw. *orientacyjnym czynniku strukturalnym*, $S(q)$. W ogólności czynnik ten jest złożoną funkcją zależną od rozkładu liczb falowych, q , który powiązany jest z polem direktora w porowatych matrycach, $n(q)$. W niektórych przypadkach funkcja $S(q)$ może być wyrażona prawem wykładniczym: $S(q) \sim bq^{-\chi} + a$, gdzie b i a są stałymi niezależnymi od q , natomiast $\chi \in (0,1)$, przy czym dla $\chi = 1$ parametr p we wzorze (1.69) przyjmuje wartość 1 ($p = (1 + \chi)/2$) – przypadek tzw. *idealnego uporządkowania orientacyjnego* na granicy polimer/ciekły kryształ, natomiast dla $\chi = 0$, $p = 0,5$ (przypadek tzw. *izotropowego uporządkowania orientacyjnego*). Granice całek we wzorze (1.69) zależą od tzw. *dolnej i górnej częstotliwości odcięcia*, oznaczonych odpowiednio przez v_{min}^{RMTD} i v_{max}^{RMTD} : $z_{max} = (v_{max}^{RMTD}/v_L)^{1/2}$ i $z_{min} = (v_{min}^{RMTD}/v_L)^{1/2}$. Częstotliwości odcięcia są wielkościami zależnymi od współczynnika dyfuzji, D , oraz od najkrótszego (l_{min}) i najdłuższego (l_{max}) przemieszczenia molekuly: $1/v_{max}^{RMTD} = l_{min}^2/4D$, $1/v_{min}^{RMTD} = l_{max}^2/4D$. A_{RMTD} jest parametrem zależnym od stałej dyfuzji D , geometrii ograniczeń oraz oddziaływania dipolowego uśrednionego wskutek lokalnych reorientacji molekuł.

Poza różnego rodzaju rotacjami istotny wkład do relaksacji układu pochodzi również od samodyfuzji translacyjnej (*self-diffusion*) ciekłokrystalicznych molekuł. W tym przypadku bezpośrednim mechanizmem relaksacji jest *międzymolekularne oddziaływanie dipolowe*, którego modulacja odbywa się na skutek przeskoków cząsteczek z jednej pozycji do drugiej. W ośrodkach izotropowych tempo relaksacji spinieć wywołanej samodyfuzją translacyjną molekuł określa **model Torrey'a** [58], [59]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_i} = \frac{3}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2 \pi n}{d^3 \omega_L} [f(\alpha, x) + 2f(\alpha, \sqrt{2}x)], \quad (1.70)$$

gdzie d oznacza średnicę molekuly, n – gęstość spinów, $\alpha = \langle a^2 \rangle / 12d^2$, gdzie $\langle a^2 \rangle$ jest średnim kwadratem długości przeskoku, $x = (\omega_L d^2 / D_i)^{1/2}$, gdzie D_i to stała dyfuzji.

Model Torrey'a dobrze opisuje relaksację w ośrodkach izotropowych, jednak nie sprawdza się w ośrodkach anizotropowych. Teoria relaksacji wywołanej dyfuzją cząsteczek w niektórych fazach ciekłokrystalicznych (m.in. w fazach nematycznych, czy smektycznych typu A i B) została opracowana przez **Žumer i Vilfan** [46,60]. W podejściu tym dyfuzję rozpatruje się jako zbiór wewnątrzwarstwowych i międzywarstwowych przeskoków prętopodobnych molekuł, których spiny (protony) na

skutek szybkiej rotacji cząsteczek wokół osi z skoncentrowane są na ich długich osiach molekularnych. Tempo relaksacji określone jest wówczas wyrażeniem [54,61,62]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_a} = \frac{3}{4} K_D \frac{n\tau_{D_\perp}}{d^3} \times Q\left(\omega_L \tau_{D_\perp}, \frac{\langle a_\perp^2 \rangle}{d^2}, \frac{l}{d}, \frac{D_\parallel}{D_\perp}\right), \quad (1.71)$$

gdzie $\langle a_\perp^2 \rangle = 4\tau_{D_\perp} D_\perp$, d oznacza średnicę molekuly, l – grubość warstwy, n – gęstość spinów, τ_{D_\perp} – średni kwadrat czasu przeskoku cząsteczki, D_\perp – stałą dyfuzji molekuł w obrębie warstwy smektycznej, D_\parallel – stałą dyfuzji molekuł pomiędzy warstwami, a $Q(\omega_L \tau_{D_\perp}, \langle r_\perp^2 \rangle / d^2)$ jest bezwymiarową funkcją obliczaną numerycznie [46].

Poza procesami związanymi z rotacją/reorientacją, czy dyfuzją molekuł ciekłokrystalicznych, które można rozpatrywać w kategorii lokalnej dynamiki molekularnej, anizotropowy charakter lepkosprężystych ośrodków ciekłokrystalicznych determinuje obecność **kolektywnych procesów dynamicznych** (CM – *collective motions*). Wzór na tempo relaksacji spin-sieć protonów wywołanej ruchami kolektywnymi molekuł w fazach nematycznych i smektycznych można wyrazić w ogólnej formie za pomocą zależności [48]:

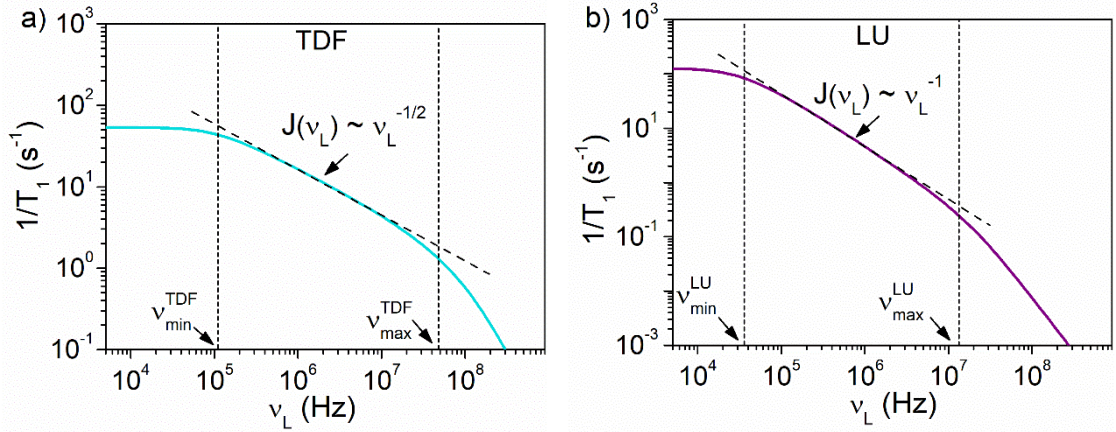
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{CM} = \frac{A_{CM,k}}{2\pi\nu_L^k} \left[f^{CM}\left(\frac{\nu_{max}^{CM}}{\nu_L}\right) - f^{CM}\left(\frac{\nu_{min}^{CM}}{\nu_L}\right) \right], \quad (1.72)$$

gdzie ν_L oznacza częstotliwość Larmora, a $f^{CM}(x)$ są tzw. *funkcjami odcięcia*, które matematycznie można opisać funkcją:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \left[\arctan(\sqrt{2x} + 1) + \arctan(\sqrt{2x} - 1) - \arctan\left(\frac{\sqrt{2x}}{1+x}\right) \right]. \quad (1.73)$$

Dla $k = 1/2$ oraz dla $k = 1$ wzór (1.72) wykorzystuje się do opisu relaksacji wywołanej odpowiednio fluktuacjami kąta pochylenia molekuł (CM = TDF) oraz „falowaniem” warstw smektycznych (CM = LU).

Na Rys. 1.19 przedstawiono przykładowe zależności $T_1^{-1}(\nu_L)$ dla procesu TDF i LU. W zakresie niskich częstotliwości, tj. dla $\nu_L < \nu_{min}$, gdzie ν_{min} jest tzw. *dolną częstotliwością odcięcia*, na wykresach widoczne jest plateau, natomiast w zakresie częstotliwości $\nu_{min} < \nu_L < \nu_{max}$, gdzie ν_{max} jest tzw. *górną częstotliwością odcięcia*, funkcję $(T_1^{-1}(\nu_L))_{TDF}$ oraz $(T_1^{-1}(\nu_L))_{LU}$ można przybliżyć odpowiednio zależnością $\nu_L^{-1/2}$ oraz ν_L^{-1} [53].



Rys. 1.19. Dyspersyjna zależność tempa relaksacji spin-sieć dla kolektywnych fluktuacji kąta pochylenia ciekłokrystalicznych molekuł – proces TDF (a) oraz „falowania” warstw smektycznych – proces LU (b)

Dolną i górną częstotliwość odcięcia można powiązać z domeną odpowiednio o największym i najmniejszym rozmiarze, w obrębie której dochodzi do kolektywnych fluktuacji molekuł [63]. Częstotliwości odcięcia oraz parametr A_{CM} w równaniu (1.72) zależą z kolei od odległości międzyprotonowych (r), temperatury (T), parametru porządku (S) oraz właściwości lepko-sprężystych układu (np. stałej sprężystości, lepkości). Zgodnie z rozpatrywanym modelem, w przypadku faz smektycznych A wielkości A_{LU} , ν_{max}^{LU} i ν_{min}^{LU} dla procesu LU można wyrazić w następujący sposób [54]:

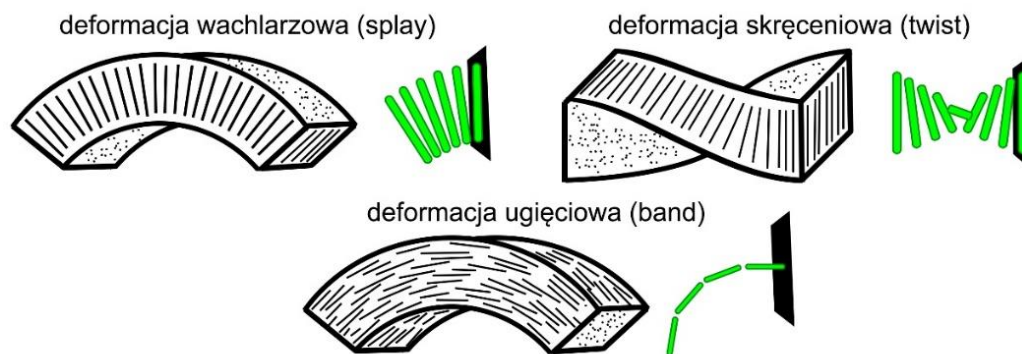
$$A_{LU} = \frac{9}{16} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 kTS^2}{r_{eff}^6 \xi K_1}, \quad (1.74)$$

$$\nu_{max}^{LU} \approx \frac{2\pi}{\xi_{min}^2} \frac{K_1}{\eta}, \quad (1.75)$$

$$\nu_{min}^{LU} \approx \frac{2\pi}{\xi_{max}^2} \frac{K_1}{\eta}, \quad (1.76)$$

gdzie $r_{eff}^6 = r^6(3\cos^2\alpha - 1)^2$, α oznacza kąt pomiędzy wektorem łączącym dwa protony a długą osią molekuły ciekłego kryształu, η – lepkość, ξ – długość korelacji, która wyraża wykładniczy zanik funkcji korelacji dla procesu LU. W podobny sposób definiuje się częstotliwości odcięcia dla procesu TDF [48].

Wielkość K_1 we wzorach (1.74)-(1.76) jest stałą sprężystości charakteryzującą tzw. deformacje wachlarzowe ośrodka (*splay*), które powstają w substancjach ciekłokrystalicznych pod wpływem sił zewnętrznych – Rys. 1.20 [64].



Rys. 1.20. Główne rodzaje deformacji w układach ciekłokrystalicznych

Do opisu deformacji służy funkcja energii swobodnej F , która w nieobecności sił zewnętrznych, dana jest wzorem [65–67]:

$$F = \int_V g \, dV, \quad (1.77)$$

gdzie dV oznacza element objętości substancji, a g to gęstość energii swobodnej wyrażona formułą [62]:

$$g = \frac{1}{2} K_1 [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2} K_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2. \quad (1.78)$$

We wzorze (1.78) K_1 , K_2 i K_3 są stałymi sprężystości charakteryzującymi odpowiednio deformację wachlarzową (*splay*), skręceniową (*twist*) oraz ugięciową (*band*), a \mathbf{n} jest директором.

W przypadku, gdy na substancję działają siły zewnętrzne energia swobodna układu ulega zmianie, a w równaniu (1.78) należy uwzględnić kolejne człony. Wyznaczenie minimum energii swobodnej pozwala na określenie pola wektorowego direktora, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, a tym samym na opisanie ustawienia molekuł w warunkach równowagi sił działających na układ.

Teoria magnetycznej relaksacji jądrowej w ciekłych kryształach nie ogranicza się do opisu rotacji, dyfuzji, „falowania” warstw, czy fluktuacji kierunku pochylenia molekuł. Pozwala ona także uwzględnić np. **fluktuacje parametru porządku** (OPF – *order parameter fluctuations*). Ten proces dynamiczny można zaobserwować w układach heterogenicznych, w których występują obszary różniące się stopniem uporządkowania, a molekuły mają zdolność przemieszczania się pomiędzy tymi obszarami. Dobrym przykładem takiego zachowania cząsteczek jest układ ciekłokrystaliczny, w którym w obrębie fazy izotropowej wytworzyły się domeny

zbudowane z molekuł ciekłego kryształu [58,68,69]. Tempo relaksacji spin-sieć protonów wywołanej procesem OPF można opisać funkcją:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{OPF} = \frac{A_{OPF}}{\omega_L^{1/2}} \int_{\omega_{min}^{OPF}/\omega_L}^{\omega_{max}^{OPF}/\omega_L} \frac{\sqrt{x}}{1 + (x + \omega_0/\omega_L)^2} dx, \quad (1.79)$$

gdzie

$$A_{OPF} = \frac{9}{8} \frac{(\mu_0/4\pi)^2 \gamma^4 \hbar^2 k_B T \eta_{izo}^{1/2}}{(4\pi^2 K_{izo}^{3/2} r_{eff}^6)}. \quad (1.80)$$

We wzorze (1.79) $\omega_0^{OPF} \sim K_{izo}/\eta_{izo}^2$ zależy od właściwości lepkosprężystych fazy izotropowej oraz długości korelacji powiązanej z rozmiarem domen ciekłokrystalicznych.

Jak zaprezentowano powyżej dynamika molekularna ciekłych kryształów była przedmiotem wielu badań od momentu odkrycia ich własności ferroelektrycznych (Lagerwall, Gisselmann, Kuczyński, Hoffmann). Należy podkreślić, że w badaniach tych koncentrowano się głównie na metodach spektroskopii dielektrycznej. Niemniej, z badań tych nie wynika jednoznacznie, jakie procesy dynamiczne występują w fazie SmC_α^* . Co więcej, dotychczas nikt nie opisywał dynamiki molekularnej fazy SmC_α^* wykorzystując metody NMR.

1.4. Stabilizacja faz ciekłokrystalicznych polimerami

Chiralne fazy smektyczne reagują na zewnętrzne pole elektryczne znacznie szybkiej niż fazy nematyczne. W przypadku faz nematycznych wykorzystywanych w modulatorach światła reakcja ta może być rzędu 70 ms [70], podczas gdy w chiralnych fazach smektycznych czas reakcji jest rzędu od kilku do setek mikrosekund [29–31]. Istnieją również przykłady faz nematycznych o czasie odpowiedzi elektrooptycznej rzędu nanosekund, niemniej uzyskanie tak szybkiej reakcji molekuł wymaga zastosowania pola elektrycznego powyżej kilkuset V/ μm [71]. Sterowanie na tak wysokim poziomie napięć wyklucza z kolei znalezienie licznych zastosowań w przemyśle dla takich układów. Pomimo swej niekwestionowanej przewagi nad fazami nematycznymi – biorąc pod uwagę czas odpowiedzi elektrooptycznej, chiralne fazy smektyczne nie znalazły dotychczas tak wielu zastosowań w przemyśle jak fazy nematyczne. Wynika to przede wszystkim z faktu, że fazy smektyczne łatwiej ulegają uszkodzeniom mechanicznym

[72]. Stabilizacja ciekłych kryształów za pomocą polimerów jest jednym ze sposobów poprawy mechanicznych właściwości urządzeń elektrooptycznych opartych na fazach smektycznych [73].

Idea stabilizacji faz ciekłokrystalicznych metodą fotopolimeryzacji jest następująca. Spontaniczny porządek ciekłokrystaliczny jest przenoszony na zdolne do polimeryzacji molekuly. Kiedy molekuly ciekłego kryształu i monomeru znajdują się w pożądanej konfiguracji, pod wpływem światła UV inicjowana jest reakcja polimeryzacji. Uzyskana sieć polimerowa stanowi „szablon” dla fazy ciekłokrystalicznej. Ma ona za zadanie stabilizować strukturę i właściwości danej fazy. Stabilizacja fazy ciekłokrystalicznej polega również na zapobieganiu degradacji wraz z upływem czasu w wyniku zmiany temperatury, czy też pod wpływem czynników mechanicznych.

W literaturze opisano przypadki stabilizacji polimerami różnych faz ciekłokrystalicznych. W pierwszej kolejności prowadzono doświadczenia z fazami nematycznymi [74]. Następnie podjęto próby stabilizacji układów ciekłokrystalicznych zbudowanych z molekuł chiralnych, w tym z faz cholesterycznych [75], ferroelektrycznych [76], czy antyferroelektrycznych [77]. W rezultacie otrzymano materiały o złożonej budowie, których opis okazał się bardzo skomplikowany. Z czasem scharakteryzowano interakcje zachodzące pomiędzy siecią polimerową a ciekłym kryształem [73,78]. Ponadto pojawiło się kilka innowacyjnych pomysłów zastosowania polimerowo-stabilizowanych ciekłych kryształów (PSLC – *polymer stabilised liquid crystals*) [79]. O PSLCs mówi się w przypadku materiałów polimerowo-ciekłokrystalicznych wytwarzanych przy użyciu niewielkiej ilości monomeru – zazwyczaj poniżej 10% wagowych ciekłego kryształu.

Czas reakcji elektrooptycznej zarówno faz smektycznych, jak i nematycznych zależy od kilku parametrów, między innymi od: temperatury, rodzaju fazy ciekłokrystalicznej, zastosowanego napięcia, lepkości rotacyjnej materiału, kąta pochylenia molekuł, itd. [24,71]. W fazie SmC_{α}^* kąt pochylenia molekuł jest znacznie mniejszy ($5 - 10^{\circ}$) niż w pozostałych fazach smektycznych typu C (np. 30°), co determinuje szybką odpowiedź tego typu układów na pole elektryczne [29].

Przez długi czas główną przeszkodę w praktycznym wykorzystaniu fazy SmC_{α}^* w urządzeniach elektrooptycznych był stosunkowo wąski temperaturowy zakres jej występowania – zazwyczaj kilkustopniowy. W wyniku domieszkowania ciekłego kryształu chiralnymi molekułami ciekłokrystalicznymi grupie z Manchesteru udało się wydłużyć ten zakres z 2 do $21^{\circ}C$ [80]. Innym sposobem na stabilizowanie fazy ciekłokrystalicznej jest metoda fotopolimeryzacji [81]. Grupie z Kent udało się poszerzyć

w ten sposób zakres temperaturowy fazy SmC_α^* z 3 do 39°C [82]. Niezależnie Archer i współpracownicy opublikowali pracę, w której pokazali, że obecność sieci polimerowej może spowodować zmniejszenie lepkości rotacyjnej i skrócenie czasu przełączania molekuł w fazie SmC^* , której budowa jest zbliżona do fazy SmC_α^* [73]. Ten wynik uzasadnia podjęcie kolejnych prób stabilizowania fazy SmC_α^* .

2. MATERIAŁY I METODY DOŚWIADCZALNE

2.1. Budowa badanych układów

Faza SmC_α^* występuje wyłącznie w antyferroelektrycznych ciekłych kryształach. W ramach badań opisanych w niniejszej rozprawie zostały przebadane trzy substancje mezomorficzne tego rodzaju. Wzory strukturalne związków zaprezentowano w Tab. 2.1. Są to materiały o ujemnej anizotropii dielektrycznej, co oznacza, że elektryczny moment dipolowy molekuł jest zgodny z kierunkiem krótkiej osi molekularnej. Substancje te zostały pozyskane w ramach współpracy prowadzonej z Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie.

Molekuły ciekłych kryształów zaprezentowane w Tab. 2.1 składają się z rdzenia oraz dwóch łańcuchów bocznych. Aromatyczny rdzeń, który tworzy fragment centralny molekuły, składa się z trzech pierścieni benzenowych. W jednym z łańcuchów bocznych znajduje się asymetryczny atom węgla (oznaczony gwiazdką). Atom ten decyduje o chiralnej budowie cząsteczek.

Tab. 2.1. Wzory strukturalne badanych ciekłych kryształów

Oznaczenie	Wzór strukturalny
D16	
D17	
D18	

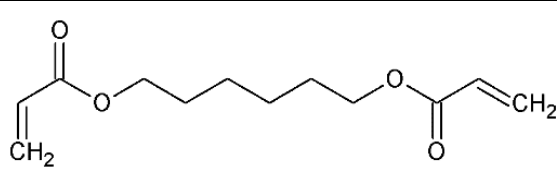
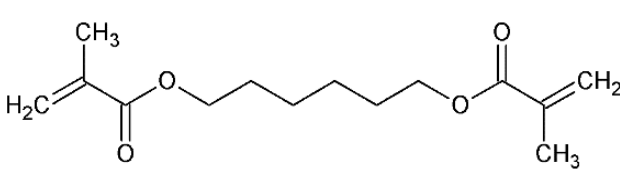
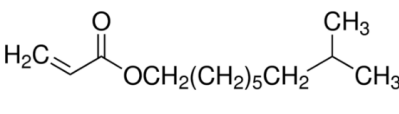
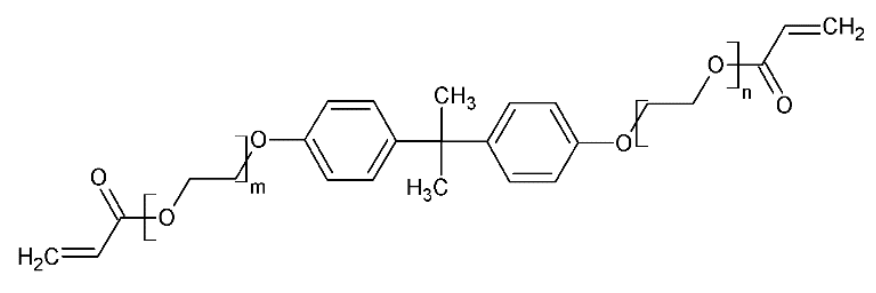
Dwa spośród trzech związków wybranych do badań posiadają atomy fluoru umiejscowione w pierścieniu benzenowym. Obecność atomów fluoru umożliwiło wykorzystanie spektroskopii ^{19}F NMR do badania tych substancji.

Poza ciekłymi kryształami do wytworzenia układów polimerowo-ciekłokrystalicznych niezbędne są polimery. Polimery są makromolekułami zbudowanymi z małowcząstkowych substratów nazywanych *monomerami*. W celu wytworzenia sieci polimerowej zostały użyte cztery różne prekursory polimerów:

- 1,6- diakrylan heksanediolu (HDDA),
- 1,6-dimetakrylan heksanediolu (HDDM),
- akrylan izodecyłu (AI),
- diakrylan etoksyłowanego bisfenolu A (bisAEA10) o długości łańcuchów oksyetylenowych $m + n = 10$,

których wzory chemiczne zamieszczono w Tab. 2.2. Trzy pierwsze z wymienionych substancji zostały zakupione w firmie Sigma Aldrich, a ostatnia – w firmie Startomer.

Tab. 2.2. Monomery wykorzystane do badań

Oznaczenie	Wzór strukturalny
HDDA	
HDDM	
AI	
bisAEA10	

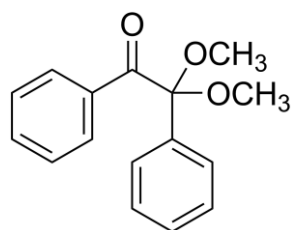
Wszystkie cząsteczki monomerów, podobnie jak molekuly ciekłych kryształów, przypominają kształtem pręty. Kształt monomeru powinien być zbliżony do kształtu molekuł ciekłego kryształu, w którym monomer ma być rozproszony, ponieważ zadaniem molekuł *gościa* (monomeru) jest m.in. „podporządkowanie się” cząsteczkom *gospodarza* (molekułom ciekłego kryształu). Po spełnieniu tego warunku możliwe jest równoległe zorientowanie cząsteczek *gościa* w stosunku do molekuł *gospodarza*.

Do badań wybrano monomery różniące się rozmiarem, sztywnością oraz polarnością. Monomer HDDM, pomimo zbliżonej budowy do HDDA, wykazuje sztywniejszą strukturę. Równomierny rozkład atomów tlenu w obrębie cząsteczek HDDA, HDDM i bisAEA10 wskazuje na bliski zeru elektryczny moment dipolowy, w przeciwieństwie do molekuly AI, gdzie silnie elektroujemne atomy tlenu rozłożone są niesymetrycznie wewnątrz cząsteczki. Molekuła bisAEA10 wyróżnia się spośród pozostałych cząsteczek przede wszystkim swoim rozmiarem. Przy wyborze monomeru sugerowano się również doniesieniami literaturowymi, z których wynikało, że zarówno HDDA, jak i AI stosowano już wcześniej do stabilizacji faz smektycznych [83,84].

Stabilizacja ciekłych kryształów za pomocą polimerów polega na fotopolimeryzacji niewielkiej ilości molekuł monomeru (od 1 do 10 wt%) rozproszonych wśród cząsteczek ciekłego kryształu [72]. W ramach badań opisanych w rozprawie doktorskiej przygotowanych zostało 12 różnych mieszanin ciekłych kryształów (D16, D17 i D18) z monomerami (5 wt%) – Tab. 2.3. Do każdej mieszaniny dodano niewielką ilością (1 wt%) fotoinicjatora – np. 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA), którego budowę zaprezentowano na Rys. 2.1. Jego obecność w składzie mieszaniny jest niezbędna do zainicjowania reakcji fotopolimeryzacji, przy czym maksimum absorpcji promieniowania elektromagnetycznego dla DMPA występuje w pobliżu 330 nm [85].

Preparatyka układów typu ciekły kryształ/polimer składała się z następujących etapów: i) sporządzenie mieszaniny ciekły kryształ/monomer/fotoinicjator/rozpuszczalnik, ii) odparowanie rozpuszczalnika i umieszczenie mieszaniny w komórce pomiarowej (w przypadku badań NMR – w szklanej probówce), iii) poddanie mieszaniny działaniu promieniowania UV w temperaturze, w której występowała faza SmC_a^* . Rozpuszczalnikiem, który wykorzystano do przygotowania próbek był chloroform.

W celu przeprowadzenia fotopolimeryzacji *in-situ* wybranych mieszanin został skonstruowany specjalny zestaw temperaturowy, który umożliwił kontrolę temperatury i przeprowadzenie syntezy struktur polimerowych bezpośrednio w komórkach pomiarowych stosowanych do badań dielektrycznych, czy elektrooptycznych.



Rys. 2.1. Wzór strukturalny fotoinicjatora DMPA

Tab. 2.3. Wykaz przygotowanych mieszanin monomerów z ciekłymi kryształami

Oznaczenie	Ciekły kryształ	Monomer	Stężenie monomeru (wt%)
MD18/HDDA	D18	HDDA	5
MD18/HDDM	D18	HDDM	5
MD18/AI	D18	AI	5
MD18/bisAEA10	D18	bisAEA10	5
MD16/HDDA	D16	HDDA	5
MD16/HDDM	D16	HDDM	5
MD16/AI	D16	AI	5
MD16/bisAEA10	D16	bisAEA10	5
MD17/HDDA	D17	HDDA	5
MD17/HDDM	D17	HDDM	5
MD17/AI	D17	AI	5
MD17/bisAEA10	D17	bisAEA10	5

Fotopolimeryzacja mieszaniny znajdującej się w standardowej komórce pomiarowej trwała 50 minut, podczas gdy w próbówce do badań NMR – 5 minut. W pierwszym przypadku reakcję polimeryzacji przeprowadzono przy użyciu lampy UV VP-60, która zapewniła gęstość mocy około 11 mW/cm², a w drugim – lampy UV o gęstości mocy 225 mW/cm². W trakcie polimeryzacji próbówka NMR była powoli obracana w celu zapewnienia równomiernego oświetlenia całej objętości materiału.

Wszystkie zsyntezowane układy typu polimer/ciekły kryształ wymieniono w Tab. 2.4.

Tab. 2.4. Wykaz otrzymanych układów polimerowo-ciekłokrystalicznych

Oznaczenie	Ciekły kryształ	Polimer
PD16/HDDA	D16	Poli-HDDA
PD16/HDDM	D16	Poli-HDDM
PD17/HDDA	D17	Poli-HDDA
PD17/AI	D17	Poli-AI

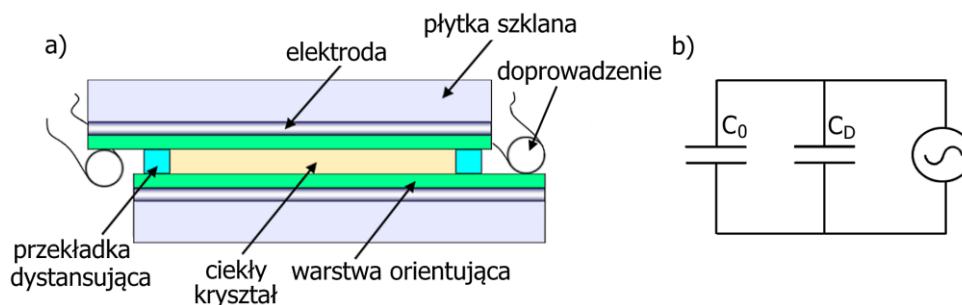
2.2. Metody badawcze

Do wyznaczenia sekwencji faz ciekłokrystalicznych w badanych układach wykorzystano m.in. metodę przepolaryzowania i spektroskopię dielektryczną. W niektórych przypadkach wykonano również pomiary przy użyciu mikroskopii polaryzacyjnej, spektroskopii NMR, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz metody elektrooptycznej. Do badania dynamiki molekularnej układów ciekłokrystalicznych wykorzystano metodę spektroskopii dielektrycznej oraz relaksometrię NMR.

W większości technik pomiarowych (z wyłączeniem NMR) materiał umieszczany był w komórkach typu „sandwich” (o grubości 10 μm) dedykowanych do badań ciekłych kryształów. Schemat komórki pomiarowej wykorzystywanej do badań właściwości elektrycznych i optycznych układów ciekłokrystalicznych przedstawiono na Rys. 2.2.

Komórka typu „sandwich” składa się z dwóch płytek szklanych odseparowanych przekładkami dystansującymi o grubości 10 μm . Płytki szklane pokryte są powierzchniami przewodzącymi wykonanymi z tlenku indu i tlenku cyny. Przewody (doprowadzenia) zostały przymocowane do powierzchni elektrod za pomocą pasty srebrnej. Warstwy orientujące mają za zadanie uporządkować długie osie molekuł ciekłokrystalicznych równoległe do powierzchni szklanych płytek. Uporządkowanie takie (zwane planarnym) uzyskuje się najczęściej poprzez zarysowanie w tym samym kierunku (równoległe do dłuższej krawędzi szklanej płytki) powierzchnie ograniczające substancję ciekłokrystaliczną. Płytki szklane pokryte są substancjami organicznymi – najczęściej poliimidami.

Napełnienie komórki substancją ciekłokrystaliczną polegało na jej podgrzaniu do temperatury cieczy izotropowej, a następnie umieszczeniu materiału w pobliżu szczeliny, która znajduje się pomiędzy płytkami szklanymi. Dzięki efektowi kapilarnemu ciecz dostawała się do wnętrza komórki wypełniając jej objętość.



Rys. 2.2. Budowa komórki pomiarowej używanej do badań właściwości elektrycznych i optycznych układów ciekłokrystalicznych (a), schemat elektryczny komórki (b); C_0 – pojemność pustej komórki pomiarowej bez doprowadzeń, C_D – pojemność doprowadzeń

Regulacja temperatury odbywała się przy użyciu piecyków mikroskopowych (Mettler FP 82 HT) i regulatorów temperatury.

Materiał do badań NMR umieszczano w szklanych probówkach o średnicy 5 mm. Ilość substancji niezbędnej do wykonania pomiaru jest znacznie większa niż w przypadku badań innymi metodami. Rozmiar próbki zależy od kształtu i wymiarów cewki nadawczo-odbiorczej spektrometru NMR, którą należy wypełnić w możliwie największym zakresie, aby uzyskać wysoki stosunek S/N (sygnału do szumu).

2.2.1. Spektroskopia dielektryczna

Wartości rzeczywistej (ε') i urojonej (ε'') części przenikalności elektrycznej w ciekłych kryształach, mieszaninach ciekłych kryształów z monomerami oraz polimerowo-stabilizowanych ciekłych kryształach zostały wyznaczone na podstawie bezpośredniego pomiaru pojemności C oraz przewodnictwa elektrycznego G płaskiego kondensatora.

Wartości ε' i ε'' przeliczane były według następujących wzorów:

$$\varepsilon' = \frac{C - C_D}{C_0}, \quad (2.1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{2\pi f C_0}, \quad (2.2)$$

gdzie f jest częstotliwością zmian elektrycznego pola pomiarowego, C_0 to pojemność pustej komórki, a C_D to pojemność doprowadzeń.

Posługując się schematem zastępczym komórki pomiarowej (Rys. 2.2b), wartości C_0 oraz C_D można wyznaczyć z układu równań postaci:

$$\begin{aligned} C_1 &= \varepsilon_1 \cdot C_0 + C_D, \\ C_2 &= \varepsilon_2 \cdot C_0 + C_D, \end{aligned} \quad (2.3)$$

gdzie $C_1 = 49,5$ pF to pojemność komórki wypełnionej powietrzem wraz z doprowadzeniami, ε_1 jest względną przenikalnością elektryczną powietrza (w przybliżeniu równą 1), C_2 to pojemność komórki wypełnionej wzorcem, ε_2 jest względną przenikalnością elektryczną wzorca. Wzorcem, który został wykorzystany do obliczeń był heksan, którego przenikalność elektryczna $\varepsilon_2 = 1,89$ [86].

Pomiary odbyły się przy użyciu zestawu składającego się z analizatora impedancji 4192A LF firmy Hewlett-Packard, piecyka mikroskopowego Mettler FP 82 HT, regulatora temperatury SRS PTC10 firmy LakeShore oraz komputera.

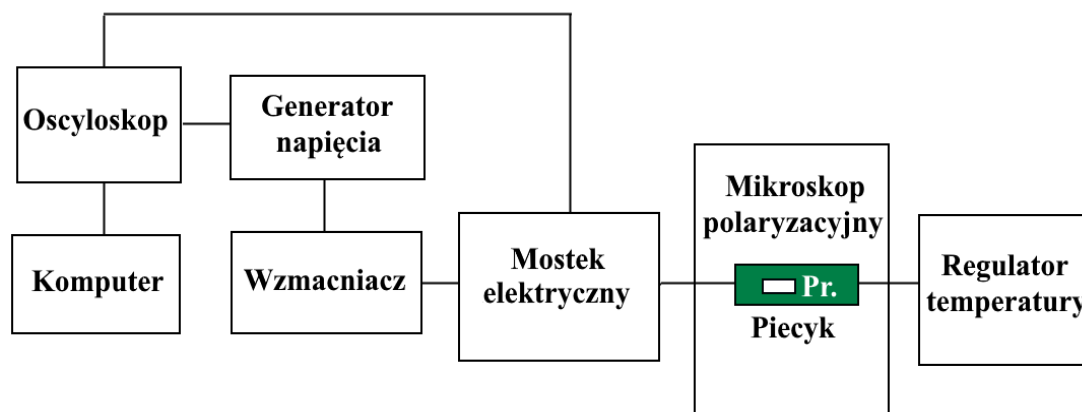
Pomiary pojemności elektrycznej przeprowadzono zarówno w cyklu ogrzewania kryształu, jak i chłodzenia z fazy izotropowej. Typowa szybkość zmian temperatury

wynosiła 3°C/min. W trakcie pomiaru do próbki przykładano sinusoidalnie zmienne napięcie o wartości 0,5 V. Przy wyznaczaniu sekwencji faz w układach ciekłokrystalicznych wykorzystano częstotliwość pomiarową 440 Hz, natomiast widma dielektryczne w funkcji temperatury (podczas chłodzenia) rejestrowano w pełnym zakresie pomiarowym tj. od 100 Hz do 10 MHz – łącznie 56 punktów pomiarowych. Matematyczną analizę widm dielektrycznych przeprowadzono przy użyciu programu OriginPro oraz w oparciu o model teoretyczny wyrażony równaniem (1.16).

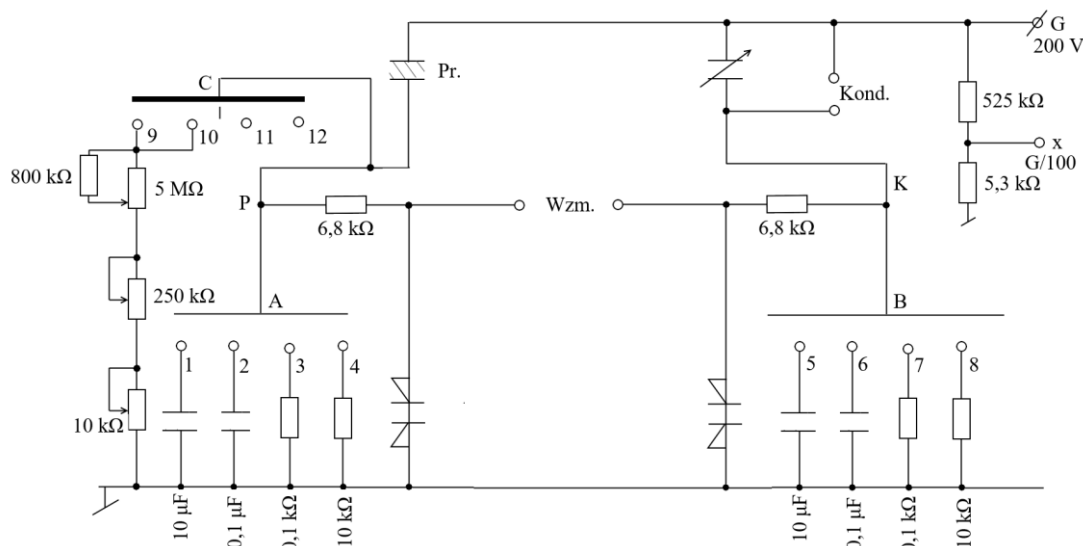
2.2.2. Metoda przepolaryzowania

Wszystkie przygotowane do badań układy ciekłokrystaliczne zostały scharakteryzowane przy użyciu metody przepolaryzowania (RCM – *Reversal Current Method*). Metoda RCM polega na pomiarze prądu indukowanego w wyniku zmiany orientacji molekuł pod wpływem liniowo narastającego napięcia (o wartości od -40 V do 40 V), którego charakter zmian jest w kolejnym etapie pomiaru odwracany na przeciwny (od 40 V do -40 V). W metodzie tej można zmieniać amplitudę przykładanego napięcia, jego częstotliwość oraz temperaturę próbki. Pomiaru przeprowadzono dla pól elektrycznych o częstotliwości 10 lub 100 Hz.

Schemat blokowy zestawu pomiarowego zaprezentowano na Rys. 2.3. Integralną część układu stanowi zmodyfikowany mostek Diamanta, Drencka i Papinsky’ego (DDP), którego schemat elektryczny przedstawiono na Rys. 2.4. W skład zestawu pomiarowego wchodzi generator napięcia wraz z wzmacniaczem, oscyloskop, piecyk mikroskopowy, regulator temperatury oraz komputer.



Rys. 2.3. Schemat blokowy układu do pomiarów prądu indukowanego – metoda przepolaryzowania (RCM)



Rys. 2.4. Schemat elektryczny zmodyfikowanego mostka Diamanta, Drencka i Papinsky'ego (DDP)

W metodzie tej komórkę pomiarową wypełnioną ciekłym kryształem można opisać za pomocą schematu zastępczego zawierającego równolegle połączone elementy – rezystor o oporze R i kondensator o pojemności C . Prąd płynący przez komórkę pomiarową $I(t)$ w wyniku przyłożonego napięcia $U(t)$ jest sumą prądów:

$$I = I_C + I_P + I_i = C \frac{dU}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \frac{U}{R}, \quad (2.4)$$

gdzie I_C oznacza prąd elektronowy, I_P – prąd przepolaryzowania powstały na skutek zmiany orientacji molekuł, I_i – prąd jonowy, a Q jest ładunkiem indukowanym przez zmianę ustawienia dipoli elektrycznych.

Prądy jonowy i elektronowy są kompensowane przez mostek elektryczny przedstawiony na Rys. 2.4, co umożliwia obserwację zjawiska przepolaryzowania.

2.2.3. Spektroskopia NMR

Widma ^{19}F NMR zostały zarejestrowane zarówno dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16, jak i układu z polimerem PD16. Rejestracja sygnału FID odbywała się po impulsie $\pi/2$ podczas ochładzania substancji z inkrementem co 2°C . Przed każdym pomiarem temperatura była stabilizowana przez 5 minut. Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru AVANCE III 500 MHz firmy Bruker wyposażonego w magnes nadprzewodzący ASCEND typu „wide-bore” (89 mm), który wytwarza pole magnetyczne B_0 o indukcji 11,74 T.

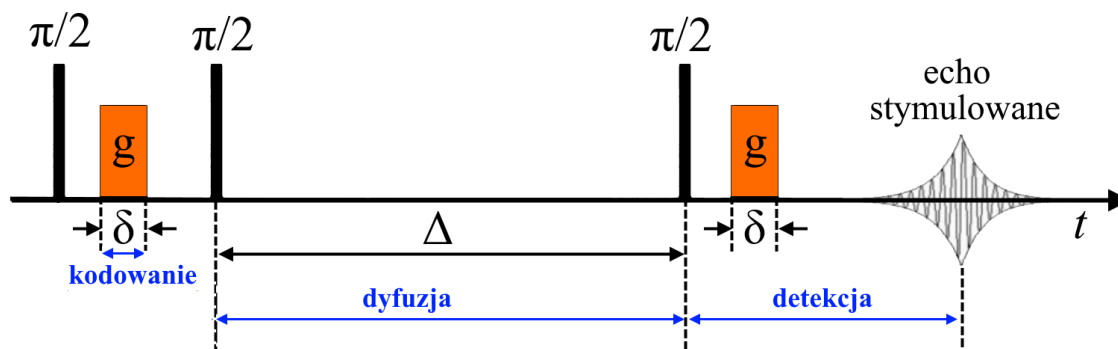
2.2.4. Dyfuzjometria NMR

Badania dyfuzji metodą NMR zostały przeprowadzone przy użyciu spektrometru AVANCE III 500 MHz firmy Bruker wyposażonego w głowicę z cewką gradientową zdolną do wytworzenia gradientu pola magnetycznego wzdłuż osi z o maksymalnej wartości 3000 Gs/cm.

Pomiary polegały na wyznaczeniu amplitudy echa spinowego w obecności gradientu pola magnetycznego, zgodnie z sekwencją pomiarową PFGSTE (*pulsed field gradient stimulated echo*), której schemat przedstawiono na Rys. 2.5.

Pierwszy impuls $\pi/2$ w sekwencji pomiarowej powoduje obrót wektora magnetyzacji na płaszczyznę detekcji, xy . Przyłożenie dodatkowego pola magnetycznego o liniowym gradiencie w kierunku osi z wymusza zróżnicowanie faz precesji momentów magnetycznych w całej objętości badanej próbki. Proces ten nazywany jest *kodowaniem fazy*, która w chwili wyłączenia gradientu zależy od jego amplitudy oraz czasu działania gradientu. Po dwóch kolejnych impulsach $\pi/2$ wszystkie elementarne wektory magnetyzacji są przeorientowane na pozycje symetryczne w płaszczyźnie xy (następuje obrót o 180°). Jeżeli w czasie Δ nie dochodzi do dyfuzji translacyjnej molekuł w objętości próbki, to w trakcie trwania drugiego impulsu gradientowego (etap tzw. *odkodowania*), kiedy faza precesji wszystkich wektorów zostaje uzgodniona (przywrócenie sytuacji sprzed pierwszego impulsu gradientowego), rejestrowany jest sygnał NMR o maksymalnej amplitudzie. Zmiana położenia spinu jądrowego na skutek procesu dyfuzji cząsteczek powoduje, że moment magnetyczny tego spinu nie wnosi wkładu do sygnału NMR i w rezultacie dochodzi do osłabienia sygnału echa stymulowanego.

Badania przeprowadzono w fazie izotropowej D16, MD16/HDDM, PD16/HDDM w temperaturze 125 i/lub 135°C. W danej temperaturze rejestrowano sygnał echa



Rys. 2.5. Schemat sekwencji pomiarowej PFGSTE (*pulsed field gradient stimulated echo*): g – wartość gradientu pola magnetycznego, δ – czas trwania impulsu pola gradientowego, Δ – czas, w którym badana jest dyfuzja

stymulowanego w funkcji gradientu pola magnetycznego. Pomiar ten był realizowany w 32 lub 64 krokach dla g w zakresie 0 – 600, 0 – 700 lub 0 – 1000 Gs/cm, podczas gdy $\Delta = 20$ ms to czas, w którym badana jest dyfuzja, a $\delta = 1$ ms to czas trwania impulsu pola gradientowego. Na podstawie opisu zaniku sygnału echa stymulowanego w funkcji gradientu pola magnetycznego, za pomocą równania Stejskala-Tarnera [87]:

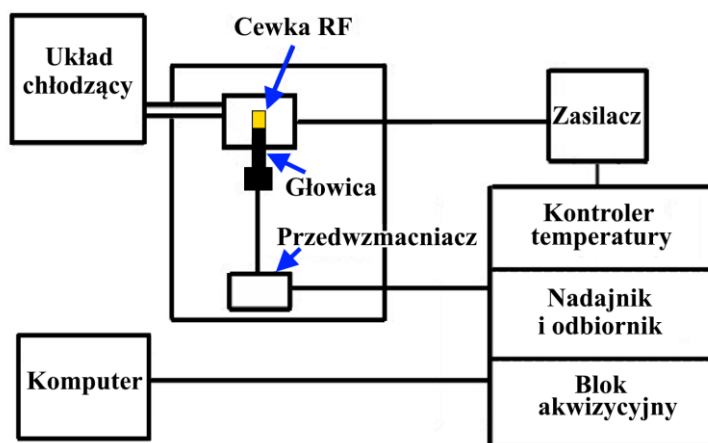
$$\frac{E_{STE}(g)}{E_{STE}(0)} = \exp \left[-\gamma^2 \delta^2 g^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right], \quad (2.5)$$

gdzie $E_{STE}(g)$ i $E_{STE}(0)$ oznaczają amplitudy sygnału echa stymulowanego (odpowiednio dla $g \neq 0$ i $g = 0$), γ to współczynnik magnetogiryczny, Δ – czas, w którym badana jest dyfuzja, δ – czas trwania impulsu pola gradientowego, wyznaczono współczynnik samodyfuzji translacyjnej D molekuł ciekłego kryształu w fazie izotropowej.

2.2.5. Relaksometria fast field cycling NMR

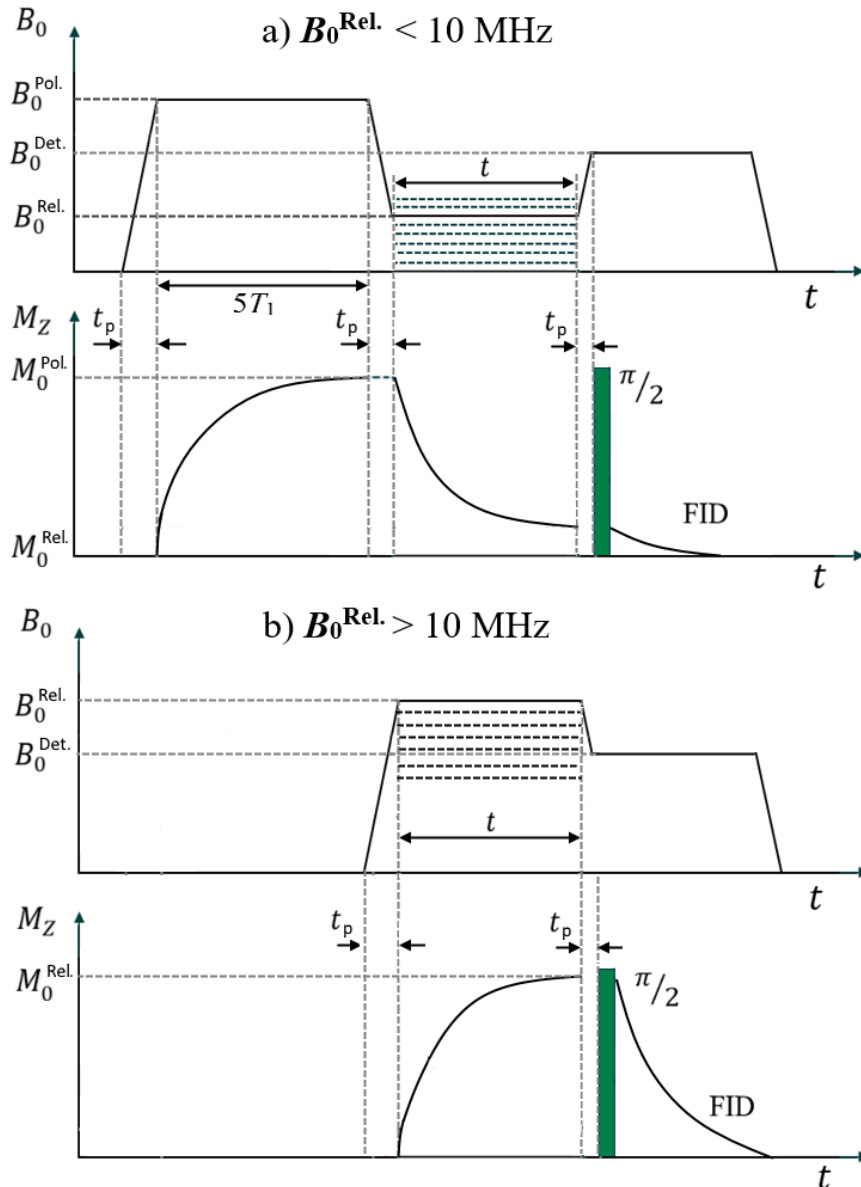
Metoda fast field cycling NMR (FFC NMR) umożliwia wyznaczenie czasów relaksacji w funkcji pola magnetycznego B_0 . Wyniki uzyskane techniką FFC NMR przedstawia się zazwyczaj w postaci zależności $1/T_1(\nu_L)$, tzw. profili relaksacji – profili NMRD (*nuclear magnetic relaxation dispersion*), które przedstawiają zmianę tempa relaksacji układu w funkcji częstotliwości Larmora, zgodnie z relacją $\nu_L = \gamma B_0/(2\pi)$, gdzie γ jest stałą dla danego rodzaju jądra.

Schemat blokowy relaksometru FFC NMR zaprezentowano na Rys. 2.6. Źródłem pola magnetycznego B_0 jest solenoid, wewnątrz którego umieszczana jest badana próbka. Zmiana natężenia prądu płynącego przez solenoid powoduje zmianę wartości indukcji pola magnetycznego B_0 . W metodzie tej wykorzystuje się trzy rodzaje stałych pól magnetycznych:



Rys. 2.6. Schemat blokowy relaksometru fast field cycling (FFC) NMR

- 1) pole polaryzacyjne $B_0^{\text{Pol.}}$ ($\nu_L = 20$ MHz) – najczęściej maksymalne pole, które może być wytworzone przez relaksometr,
- 2) pole relaksacyjne $B_0^{\text{Rel.}}$, którego wartość indukcji jest precyzyjnie ustalana w trakcie pomiaru w zakresie od 0,232 mT do 0,450 T (10 kHz – 20 MHz),
- 3) pole detekcyjne $B_0^{\text{Det.}}$ ($\nu_L = 16,8$ MHz) – stała wartość pola odpowiadająca częstotliwości detekcyjnej kanału nadawczo-odbiorczego relaksometru.



Rys. 2.7. Zasada pomiaru czasu relaksacji spin-sieć, T_1 , metodą fast field cycling NMR: sekwencja ze wstępną polaryzacją – PP (a), sekwencja bez wstępnej polaryzacji – NP (b); $B_0^{\text{Pol.}}$, $B_0^{\text{Rel.}}$, $B_0^{\text{Det.}}$ to odpowiednio pole polaryzacyjne, relaksacyjne oraz detekcyjne; $M_0^{\text{Rel.}}$ i $M_0^{\text{Pol.}}$ oznaczają równowagową wartość składowej z-towej magnetyzacji odpowiednio w polu relaksacyjnym i polaryzacyjnym; t_p – to tzw. czas przełączania

Pomiar czasu relaksacji T_1 odbywał się zgodnie ze schematem zaprezentowanym na Rys. 2.7. W zależności od zakresu częstotliwości pomiarowej stosowano sekwencję ze wstępną polaryzacją (PP – *pre-polarized*), bądź bez wstępnej polaryzacji (NP – *non-polarized*). Pierwsza z wymienionych sekwencji pozwala na pomiar wartości T_1 w zakresie częstotliwości od 10 kHz do 10 MHz, natomiast druga – w zakresie 10 MHz – 20 MHz.

W pierwszym etapie sekwencji ze wstępną polaryzacją próbka polaryzowana jest w polu magnetycznym o dużej wartości indukcji B_0^{Pol} (Rys. 2.7a). Po czasie około $5T_1$ układ elektroniczny przełącza wartość pola magnetycznego z B_0^{Pol} na B_0^{Rel} , w którym zachodzi proces relaksacji. Po określonym czasie t wartość pola magnetycznego zostaje zmieniona na poziom detekcyjny (B_0^{Det}), gdzie po impulsie $\pi/2$ dokonywany jest pomiar sygnału FID. Rejestrację sygnału NMR przeprowadza się dla różnych wartości czasu t , co wymaga wielokrotnego powtórzenia całej sekwencji pomiarowej.

W sekwencji bez wstępnej polaryzacji eksperyment wygląda analogicznie, przy czym pomija się etap polaryzacji próbki w polu B_0^{Pol} (Rys. 2.7b).

Czas potrzebny na zmianę pola magnetycznego w metodzie FFC NMR nazywany jest czasem przełączania, t_p . Maksymalna szybkość przełączania pola magnetycznego przy zachowaniu jego stabilności wynosi 12 MHz/ms.

W przypadku pojedynczego czasu relaksacji T_1 jego wartość wyznacza się z dopasowania do punktów doświadczalnych następującej funkcji:

$$M_z(t) = a \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (2.6)$$

gdzie a to stała.

Pomiary dyspersji czasów relaksacji T_1 zostały przeprowadzone przy użyciu relaksometru Spin Master 2000 firmy Stelar w zakresie częstotliwości 10 kHz – 20 MHz. Metodę FFC NMR wykorzystano do wyznaczenia czasów relaksacji spin-sieć protonów w ciekłym kryształ D16, mieszaninie MD16/HDDM i układzie spolimeryzowanym PD16/HDDM. Profile relaksacji zostały zarejestrowane w różnych temperaturach, zarówno w fazach izotropowych, jak i ciekłokrystalicznych.

2.2.6. Metoda analizy danych NMRD

Matematyczna analiza profili NMRD (*nuclear magnetic relaxation dispersion*) została przeprowadzona przy użyciu platformy obliczeniowej o nazwie *fitteia* – *Fitting Environment Interfaces for All* [69]. *Fitteia* posiada bogatą bibliotekę funkcji, które można

wykorzystać do przeanalizowania różnego rodzaju danych doświadczalnych. W bibliotece tej znajdują się m.in. modele służące do opisu relaksacji NMR, które zostały omówione w podrozdziale 1.3.2. Zastosowanie odpowiedniego modelu relaksacji pozwala na identyfikację molekularnych procesów dynamicznych zachodzących w badanych układach ciekłokrystalicznych. Skalę czasową oraz charakter tych procesów opisują takie parametry jak np. czasy korelacji i częstotliwości odcięcia, których wyznaczenie jest bezpośrednim celem analizy profili NMRD.

Platforma *fitteia* wyróżnia się na tle innych komercyjnych programów do analizy danych doświadczalnych (np. OriginPro) z uwagi na możliwość jednoczesnego dopasowanie danej funkcji do wszystkich danych eksperymentalnych zgromadzonych dla wybranej fazy ciekłokrystalicznej. W praktyce oznacza to, że w trakcie procedury dopasowania istotne parametry definiujące dany model teoretyczny (czasy korelacji, współczynniki dyfuzji, częstotliwości odcięcia, itd.) są wyznaczane jednocześnie dla wszystkich profili relaksacji zarejestrowanych w danej fazie ciekłokrystalicznej. Analiza polega więc na dopasowaniu funkcji dwóch zmiennych, którymi są częstotliwość Larmora oraz temperatura.

Charakter temperaturowych zależności niektórych parametrów opisany jest prawem Arrheniusa, a innych – zależnościami empirycznymi. Przykładem wielkości opisanych prawem Arrheniusa są czasy korelacji i stałe dyfuzji: $\tau = \tau_{\text{ref}} \exp[E(T^{-1}-T_{\text{ref}}^{-1})/R]$, $D = D_{\text{ref}} \exp[E(T^{-1}-T_{\text{ref}}^{-1})/R]$, gdzie R jest stałą gazową, a E – energią aktywacji, natomiast T_{ref} – tzw. *temperaturą referencyjną*. Przykładem parametrów wyrażonych empiryczną zależnością temperaturową są częstotliwości odcięcia $\nu_{\text{min}} = \nu_0 + \nu_1(T - T_{\text{ref}})$.

W celu wyznaczenia parametrów dopasowania stosuje się algorytmy oparte na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów [88]. Szacowanie parametrów modelu nieliniowego rozpoczyna się od doboru wartości początkowych (tzw. punktów startowych). Punkty startowe są określane w temperaturze referencyjnej (np. τ_{ref} , D_{ref}) i są dobierane tak, aby były bliskie rzeczywistym wartościom parametrów. Przykładowo, wykorzystując algorytm Gaussa-Newtona linearyzuje się człony nieliniowe przez odpowiednie podstawienie, a następnie dla każdej iteracji minimalizuje się błąd średniokwadratowy funkcji. W kolejnym kroku przeprowadza się postępowanie iteracyjne, które powtarza się do momentu osiągnięcia z zadaną dokładnością bezwzględnych wartości wszystkich poprawek na poziomie zera.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

3.1. Ciekłe kryształy

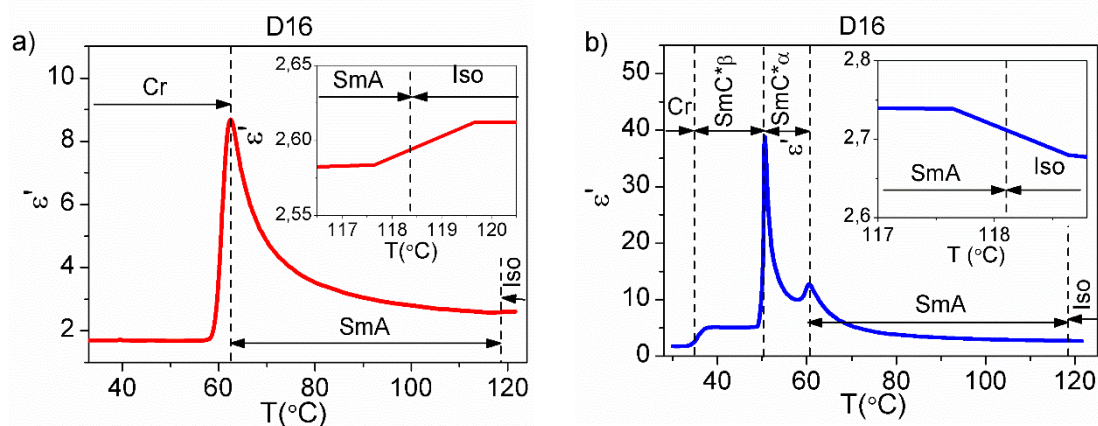
Sekwencje poszczególnych faz ciekłokrystalicznych można ustalić wykorzystując różne techniki badawcze, niemniej nie każda metoda doświadczalna umożliwia wyznaczenie zakresu temperaturowego fazy SmC_{α}^* . W ramach pracy doktorskiej wyboru odpowiedniej metody, która posłużyła do wyznaczenia zakresu fazy SmC_{α}^* dokonano na podstawie wstępnych badań przeprowadzonych dla ciekłego kryształu D16 przy użyciu: mikroskopii polaryzacyjnej (PM), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), metody elektrooptycznej (EO), spektroskopii dielektrycznej (DS) oraz metody przepolaryzowania (RCM).

Trzy pierwsze z wymienionych metod (PM, DSC i EO) nie przyniosły oczekiwanych wyników. Mikroskopia polaryzacyjna nie sprawdziła się z uwagi na duże podobieństwo tekstur zarejestrowanych dla faz smektycznych, a na podstawie termogramów DSC możliwe było ustalenie jedynie temperatur topnienia i krystalizacji ciekłego kryształu. Za pomocą metody elektrooptycznej udało się co prawda wyznaczyć zakresy temperaturowe wszystkich mezofaz w D16 [89], niemniej otrzymane wyniki nie były zgodne z wynikami uzyskanymi innymi metodami (m.in. SD i RCM). W Załączniku 1 do niniejszej rozprawy zamieszczono przykładowe tekstury „wachlarzowe” faz SmA , SmC_{α}^* i SmC_{β}^* ciekłego kryształu D16 (Rys. Z1.1), termogramy DSC zarejestrowane dla D16 (Rys. Z1.2) oraz wyniki badań tego samego ciekłego kryształu metodą elektrooptyczną (Rys. Z1.3).

Ostatecznie najbardziej powtarzalne i wiarygodne wyniki badań w zakresie określenia sekwencji faz występujących we wszystkich otrzymanych materiałach uzyskano na podstawie pomiaru stałej dielektrycznej w funkcji temperatury (spektroskopia dielektryczna) oraz prądu przepolaryzowania (metoda RCM).

Na Rys. 3.1 zaprezentowano temperaturowe zależności stałej dielektrycznej zarejestrowane zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia ciekłego kryształu D16.

Przejście z fazy SmA do fazy izotropowej (SmA/Iso), jak i przejście odwrotne Iso/SmA , zaobserwowano w temperaturze około $118^{\circ}C$. W ogólności przejścia tego typu manifestują się jedynie niewielką zmianą wartości ϵ' . Wynika to z faktu, że w fazie



Rys. 3.1. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej zarejestrowana dla ciekłego kryształu D16 ($f = 440$ Hz, $U = 0,5$ V) podczas grzania (a) i chłodzenia (b); temperatura przejścia Iso/SmA (przerywana linia) została wyznaczona przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego

izotropowej oraz w wysokotemperaturowym zakresie fazy SmA cząsteczki ciekłego kryształu nie wykonują ruchów kolektywnych, które powodują zmiany w widmach dielektrycznych widoczne przy niskich częstotliwościach.

Podczas ochładzania fazy SmA układ molekuł stopniowo zmienia swoją budowę – powstają skupiska (domeny) złożone z pochyłonych molekuł, które „rozrastają się” podczas dalszego obniżania temperatury. Wewnątrz domen dochodzi do kolektywnych fluktuacji – tzw. *modu miękkiego* związanego ze zmianą amplitudy kąta pochylenia molekuł. Mod ten powoduje wzrost wartości ϵ'' obserwowany poniżej 80°C podczas ochładzania fazy SmA – Rys. 3.1b. Częstotliwość fluktuacji krytycznie maleje w temperaturze przejścia z fazy SmA do fazy SmC_α^* (60°C).

W fazie SmC_α^* mod miękki jest wygaszany (na Rys. 3.1b w zakresie kilku stopni poniżej przejścia SmA/ SmC_α^* widoczny jest spadek wartości ϵ''), pojawiają się natomiast kolektywne fluktuacje kierunku pochylenia molekuł – tzw. *mod Goldstone'a* [20]. Istnienie modu Goldstone'a potwierdza silny wzrost przenikalności elektrycznej wraz ze spadkiem temperatury obserwowany w fazie SmC_α^* poniżej 58°C (Rys. 3.1b). Przejście z fazy SmC_α^* do fazy SmC_β^* zachodzi w temperaturze 50°C .

Komórka elementarna fazy SmC_β^* jest zbudowana z czterech warstw smektycznych (ozn. 1 – 4 na Rys. 1.4), przy czym wektory polaryzacji \mathbf{P} warstw 2 i 4 oraz 1 i 3 mają ten sam kierunek, ale przeciwne zwroty. W efekcie polaryzacja mezoskopowa, będąca sumą wektorową \mathbf{P} w komórce elementarnej, jest równa zero. W fazie tej występuje wyłącznie resztkowa polaryzacja makroskopowa, która przekłada się na niewielką przenikalność elektryczną charakterystyczną dla fazy SmC_β^* (zakres $36 - 50^\circ\text{C}$ na Rys. 3.1b).

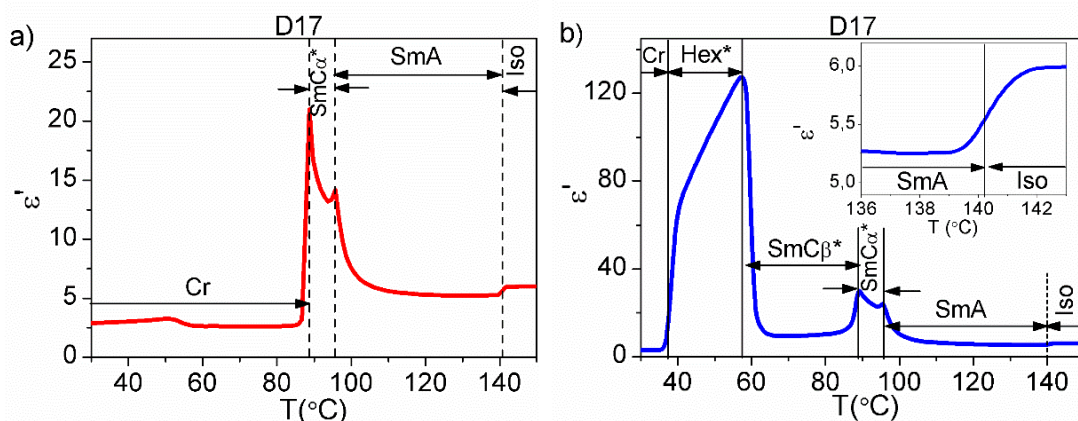
W cyklu grzania ciekłego kryształu D16 zaobserwowano jedynie fazę SmA występującą w zakresie 55 – 90°C (Rys. 3.1a). Przenikalność elektryczna molekuł w kryształach (Cr) jest mniejsza niż w fazie SmA, co wiąże się z utworzeniem sztywnej sieci krystalicznej, która ogranicza ruchy molekularne w układzie.

Poza D16 w ramach pracy doktorskiej przebadano inne ciekłe kryształy – oznaczone jako D17 i D18, których wzory strukturalne zamieszczono w Tab. 2.1.

Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej zarejestrowane dla ciekłego kryształu D17 zostały zaprezentowane na Rys. 3.2. W materiale tym faza SmC_α^* występuje w szerokim zakresie temperaturowym, zarówno w cyklu grzania, jak i chłodzenia. W cyklu chłodzenia faza SmC_α^* jest obserwowana w zakresie 88 – 96°C (Rys. 3.2b). Nieduży wzrost wartości ϵ' zachodzący w obrębie fazy SmC_α^* wynika ze zmiany kąta pochylenia molekuł i niewielkich transformacji helisy, na które wpływa temperatura układu [21,90]. W temperaturze 88°C obserwowane jest przejście SmC_α^*/SmC_β^* . Poniżej 60°C formuje się heksagonalna faza ferroelektryczna o wysokim stopniu uporządkowania (Hex^*) [91]. Układ krystalizuje w temperaturze 40°C.

W zakresie temperatur 40 – 60°C ϵ' przyjmuje duże wartości, co jest cechą charakterystyczną nie tylko fazy Hex^* , ale również fazy SmC^* . W materiale D17 faza SmC^* nie może wystąpić z uwagi na obecność fazy SmC_β^* – mezofazy te występują zamiennie w materiałach ciekłokrystalicznych, przy czym faza SmC_β^* pojawia się w układach pozbawionych zanieczyszczeń [21].

Pomiary przeprowadzone dla D17 w cyklu grzania pokazały, że po przekroczeniu temperatury topnienia, która wynosi dla tego związku 87°C, formuje się faza SmC_α^* ,



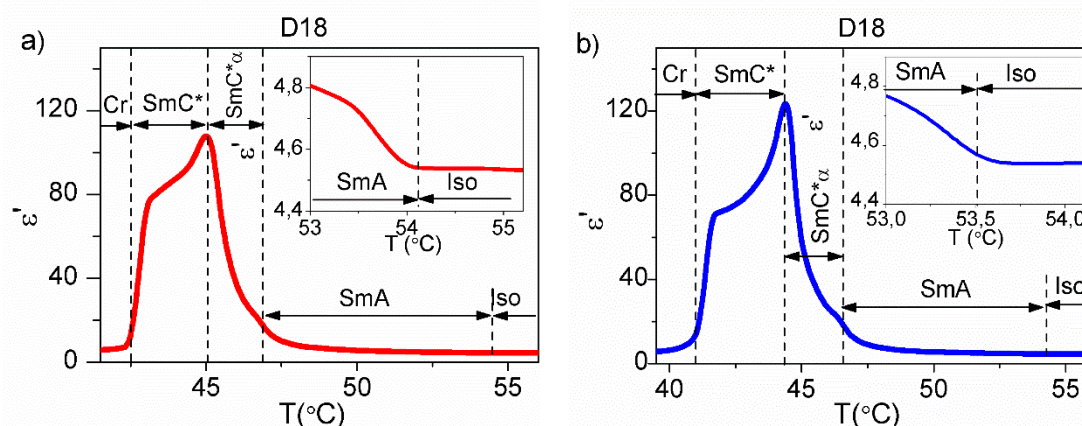
Rys. 3.2. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej zarejestrowana dla ciekłego kryształu D16 podczas grzania (a) i chłodzenia (b); temperatura przejścia Iso/SmA (przerywana linia w temperaturze około 140°C) została wyznaczona przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego

która jest obserwowana w zakresie 9°C – Rys. 3.2a. W temperaturze 96°C obserwowane jest przejście z fazy SmC_{α}^* do fazy SmA , natomiast w temperaturze około 140°C układ przechodzi w stan cieczy izotropowej.

Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej wyznaczona dla ciekłego kryształu D18 została zaprezentowana na Rys. 3.3. W odróżnieniu od ciekłego kryształu D16 i D17 faza SmC_{α}^* w D18 występuje w wyjątkowo wąskim zakresie temperaturowym, zaledwie 2°C. Sekwencja faz w D18 w niewielkim stopniu zależy od kierunku zmiany temperatury. Zarówno w cyklu grzania, jak i chłodzenia występują trzy fazy ciekłokrystaliczne: SmA , SmC_{α}^* , SmC^* . Przejścia Iso/ SmA i SmA/SmC_{α}^* wiążą się z niewielkimi zmianami ϵ' obserwowanymi odpowiednio w temperaturach 54°C i 46,7°C. Faza SmC_{α}^* występuje w zakresie od 46,7 do 44,5°C. Wyraźny pik widoczny w temperaturze 44,5°C odpowiada przejściu z fazy SmC_{α}^* do SmC^* . Topnienie i krystalizacja materiału zachodzą odpowiednio w temperaturze 42,5°C oraz 41,5°C.

Pomiary stałej dielektrycznej nie zawsze dają jednoznaczną informację o istnieniu mezofazy – np. w przypadku D18 zmiana wartości ϵ' , która zachodzi w temperaturze przejścia SmA/SmC_{α}^* jest ledwo zauważalna. Z tego względu zastosowano dodatkową metodę doświadczalną – tzw. metodę przepolaryzowania, która umożliwiła weryfikację obecności fazy SmC_{α}^* .

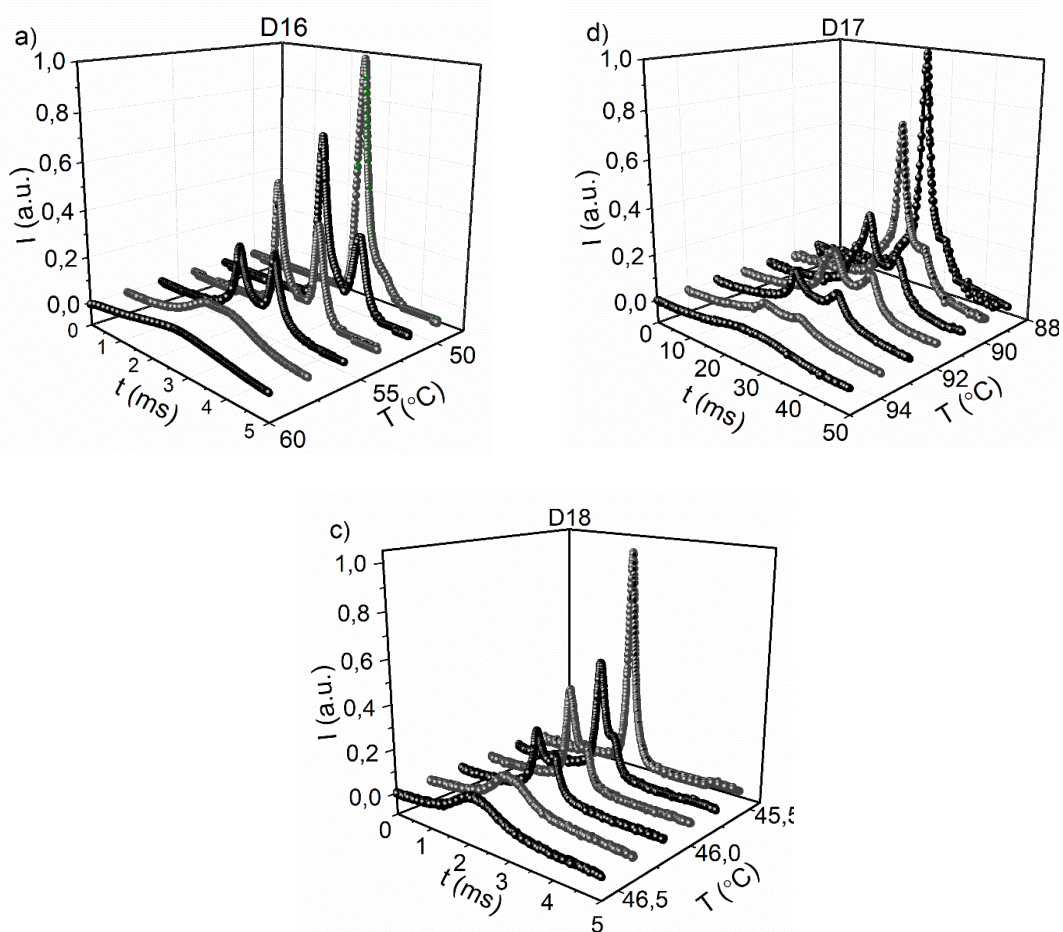
Dowodem na istnieniu fazy SmC_{α}^* w badanych substancjach jest charakterystyczna dla tej fazy zależność prądowa. Zestaw sygnałów zarejestrowanych metodą przepolaryzowania dla ciekłych kryształów D16, D17 i D18 został zaprezentowany na Rys. 3.4.



Rys. 3.3. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej zarejestrowana dla ciekłego kryształu D18 podczas grzania (a) i chłodzenia (b); temperatura przejścia Iso/ SmA (przerwana linia w temperaturze około 54°C) została wyznaczona przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego

W zakresie wysokotemperaturowym fazy SmC_α^* występują dwa piki prądowe. Wraz z obniżeniem temperatury charakter zależności $I(t)$ zmienia się, a obserwowane piki przekształcają się w jeden. Pierwszy z sygnałów zarejestrowany w wysokich temperaturach powstaje w wyniku utworzenia ciekłokrystalicznej struktury helikoidalnej, natomiast drugi odpowiada jej „rozpleceniu”. Im niższa temperatura, tym więcej molekuł przełącza się bezpośrednio (bez tworzenia helisy) pomiędzy stanem końcowym i początkowym – na Rys. 3.4 widoczny jest pojedynczy pik [92].

Dwa piki prądowe podobne do obserwowanych dla fazy SmC_α^* [93] występują również dla fazy SmC_A^* [10], fazy smektycznej de Vriesa (SmA^*) [94] oraz SmC^* o krótkim skoku śruby [95]. Niemniej z uwagi na różnice wartości stałej dielektrycznej, mezofazy te można łatwo odróżnić. Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że do identyfikacji fazy SmC_α^* należy wykorzystać dwie komplementarne metody doświadczalne, tj. metodę przepolaryzowania oraz spektroskopię dielektryczną.



Rys. 3.4. Zależności prądu przepolaryzowania zarejestrowane w fazie SmC_α^* w trakcie chłodzenia ciekłych kryształów: D16 (a), D17 (b), D18 (c) ($f = 100 \text{ Hz}$ $U_{p-p} = 80 \text{ V}$)

3.2. Mieszaniny monomer/ciekły kryształ

W celu przygotowania mieszanin monomer/ciekły kryształ wykorzystano ciekłe kryształy D16, D17 i D18 oraz monomery HDDA, HDDM, AI i bisAEA10. Budowę chemiczną monomerów zaprezentowano w Tab. 2.2. W rezultacie powstało kilkanaście mieszanin, które zestawiono w Tab. 2.3.

Wprowadzenie molekuł monomeru do systemu zbudowanego z cząsteczek ciekłokrystalicznych wywołało szereg zmian w temperaturowych zależnościach przenikalności elektrycznej. Zależności stałej dielektrycznej wyznaczone w funkcji temperatury dla wszystkich przygotowanych mieszanin zaprezentowano na Rys. 3.5 – Rys. 3.7.

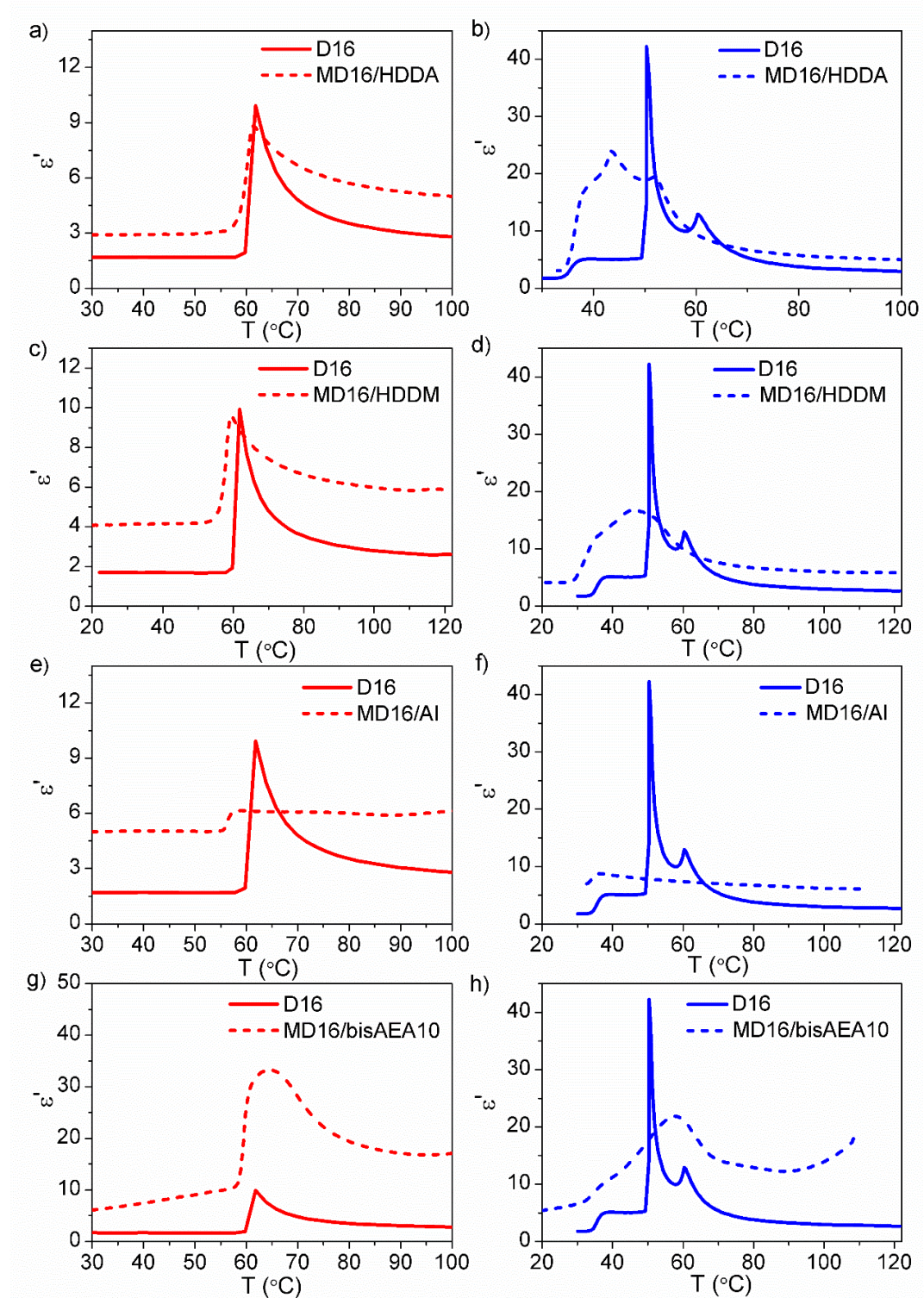
W obecności monomeru zaobserwowano zmianę zakresu występowania faz ciekłokrystalicznych takich, jak SmC^* , czy SmC_α^* . O istnieniu tych faz świadczy duża wartość ϵ' w stosunku do kryształu, czy fazy izotropowej – w tym znaczeniu fazy SmC^* i SmC_α^* będą nazywane fazami ferroelektrycznymi. Niezależnie od rodzaju mieszaniny wprowadzenie monomeru spowodowało przesunięcie faz ferroelektrycznych w kierunku niższych temperatur w stosunku do danego ciekłego kryształu (pomijając fazę Hex^*). Dla mieszanin z udziałem D16 i D18 wartość przenikalności elektrycznej faz SmC^* i SmC_α^* jest mniejsza niż dla czystych ciekłych kryształów (Rys. 3.5 i Rys. 3.7).

Fazy ferroelektryczne nie występują natomiast w układzie MD16/AI podczas grzania i chłodzenia (Rys. 3.5 (e, f)) oraz w pozostałych mieszaninach zawierających D16 podczas ogrzewania układu (Rys. 3.5(a, c, g)). Ponadto faz o właściwościach ferroelektrycznych nie zaobserwowano w cyklu grzania w mieszaninach MD17/HDDA, MD17/HDDM i MD17/bisAEA10 (Rys. 3.6(a, c, g)).

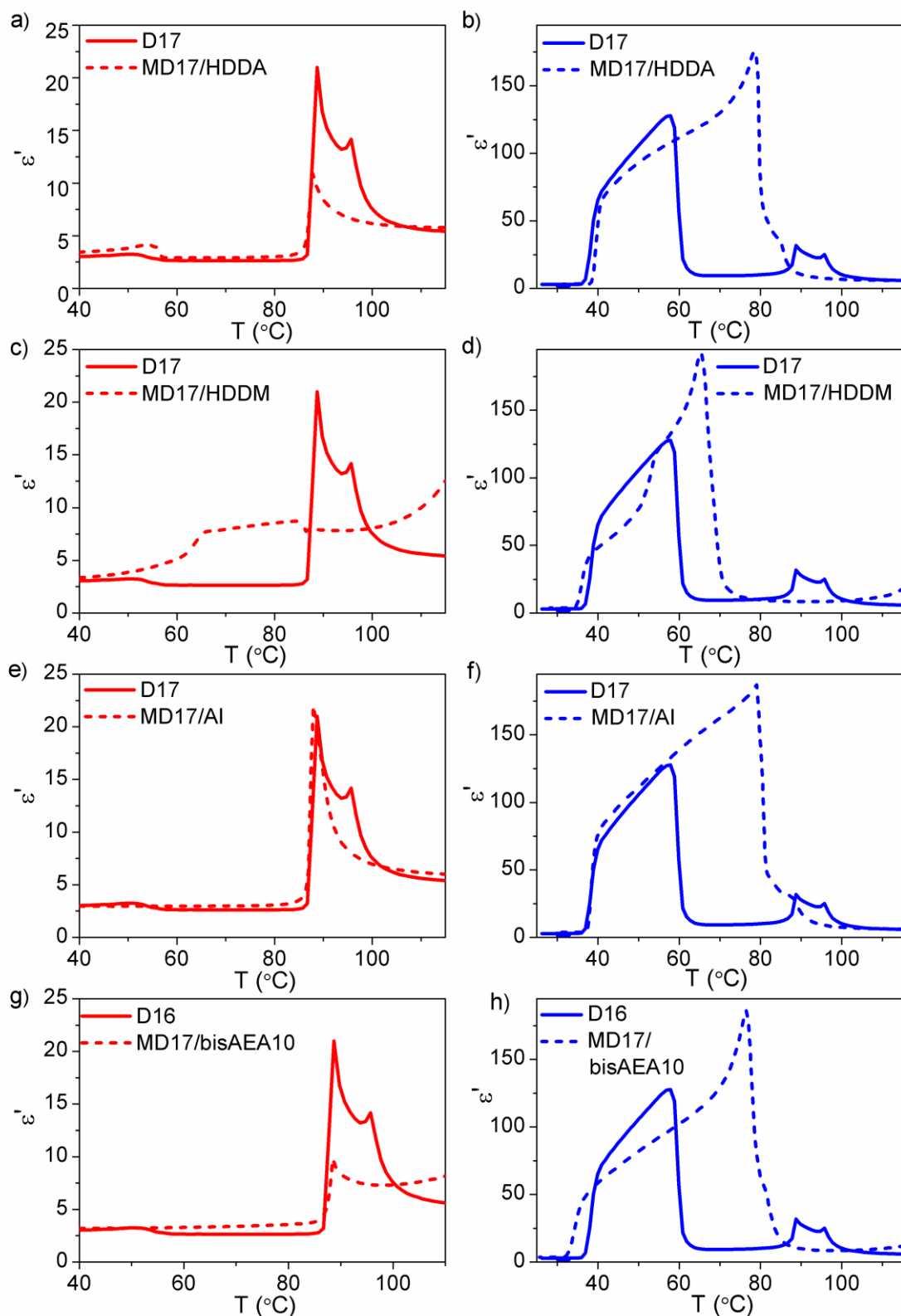
W mieszaninach z udziałem D17 i D16 w miejscu fazy SmC^* wystąpiła faza SmC_β^* . Obecność SmC^* wywołało silny wzrost wartości ϵ' widoczny dla każdej z mieszanin z D17 poniżej 80°C (Rys. 3.6(b, d, f, h)) oraz dla mieszanin MD16/HDDM, MD16/HDDM, MD16/bisAEA10 poniżej 50°C (Rys. 3.5(b, d, h)).

We wszystkich mieszaninach typu MD16 i MD18 większość przejść fazowych zachodzi w zakresie kilku stopni Celsjusza i nie wiążą się z gwałtownymi zmianami ϵ' (Rys. 3.7, Rys. 3.5). Podobne efekty obserwuje się w materiałach ciekłokrystalicznych, które uległy zanieczyszczeniu. W tym przypadku nie doszło do przypadkowego zanieczyszczenia próbki, ale wprowadzenie monomeru do układu stało się przyczyną powstania

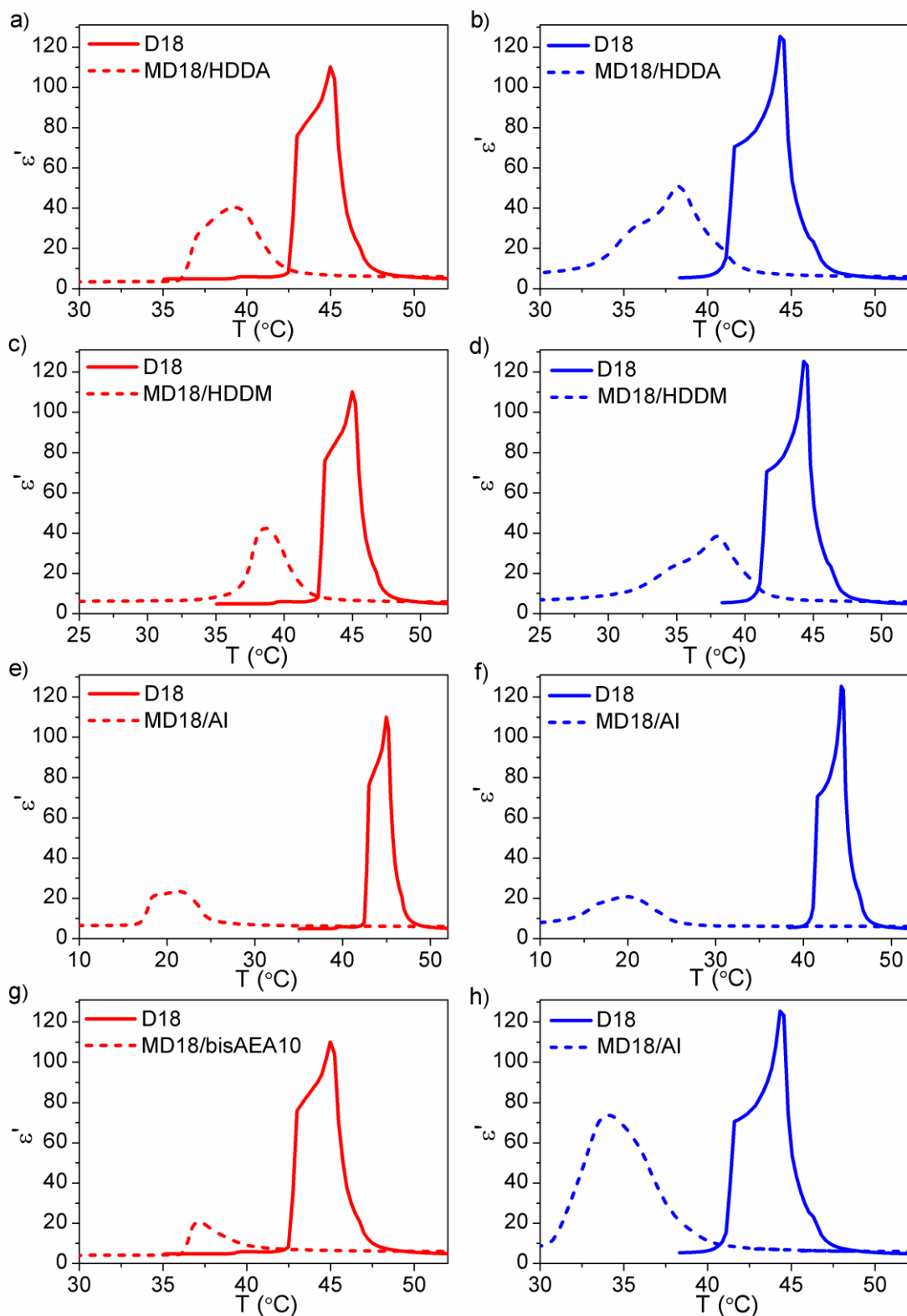
oddziaływań pomiędzy molekułami ciekłego kryształu i monomeru, które z kolei doprowadziły do poszerzenia zakresu temperaturowego przejść fazowych.



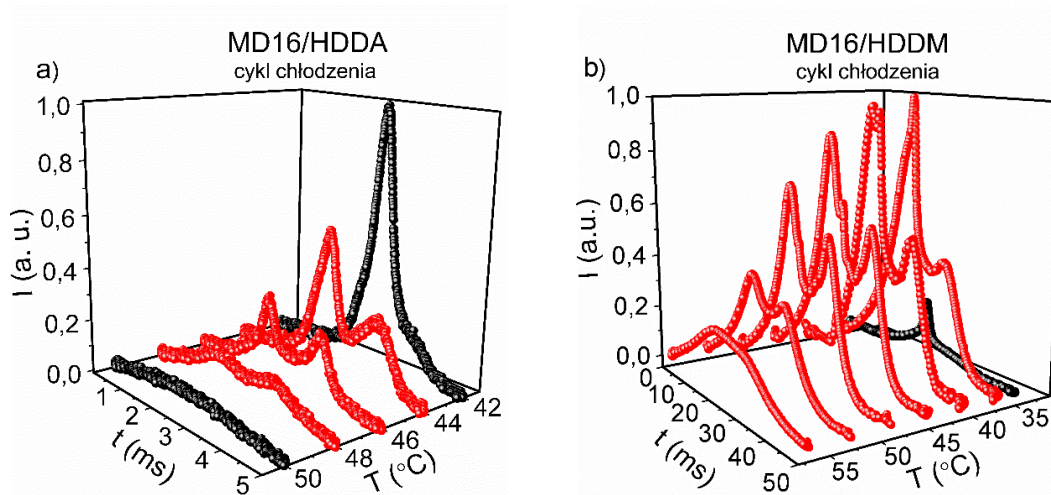
Rys. 3.5. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej wyznaczone dla mieszanin: MD16/HDDA (a, b), MD16/HDDM (c, d), MD16/AI (e, f), MD16/bisAEA10 (g, h), w odniesieniu do czystego ciekłego kryształu D16, podczas grzania (kolor czerwony) i chłodzenia układu (kolor niebieski)



Rys. 3.6. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej wyznaczone dla mieszanin: MD17/HDDA (a, b), MD17/HDDM (c, d), MD17/AI (e, f), MD17/bisAEA10 (g, h), w odniesieniu do czystego ciekłego kryształu D17, podczas grzania (kolor czerwony) i chłodzenia układu (kolor niebieski)



Rys. 3.7. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej wyznaczone dla mieszanin: MD18/HDDA (a, b), MD18/HDDM (c, d), MD18/AI (e, f), MD18/bisAEA10 (g, h), w odniesieniu do czystego ciekłego kryształu D18, podczas grzania (kolor czerwony) i chłodzenia układu (kolor niebieski)



Rys. 3.8. Zależności prądu przepolaryzowania w fazach ferroelektrycznych zarejestrowane w trakcie chłodzenia mieszanin: MD16/HDDA (a), MD16/HDDM (b); temperaturowy zakres fazy SmC_{α}^* wyróżniono kolorem czerwonym

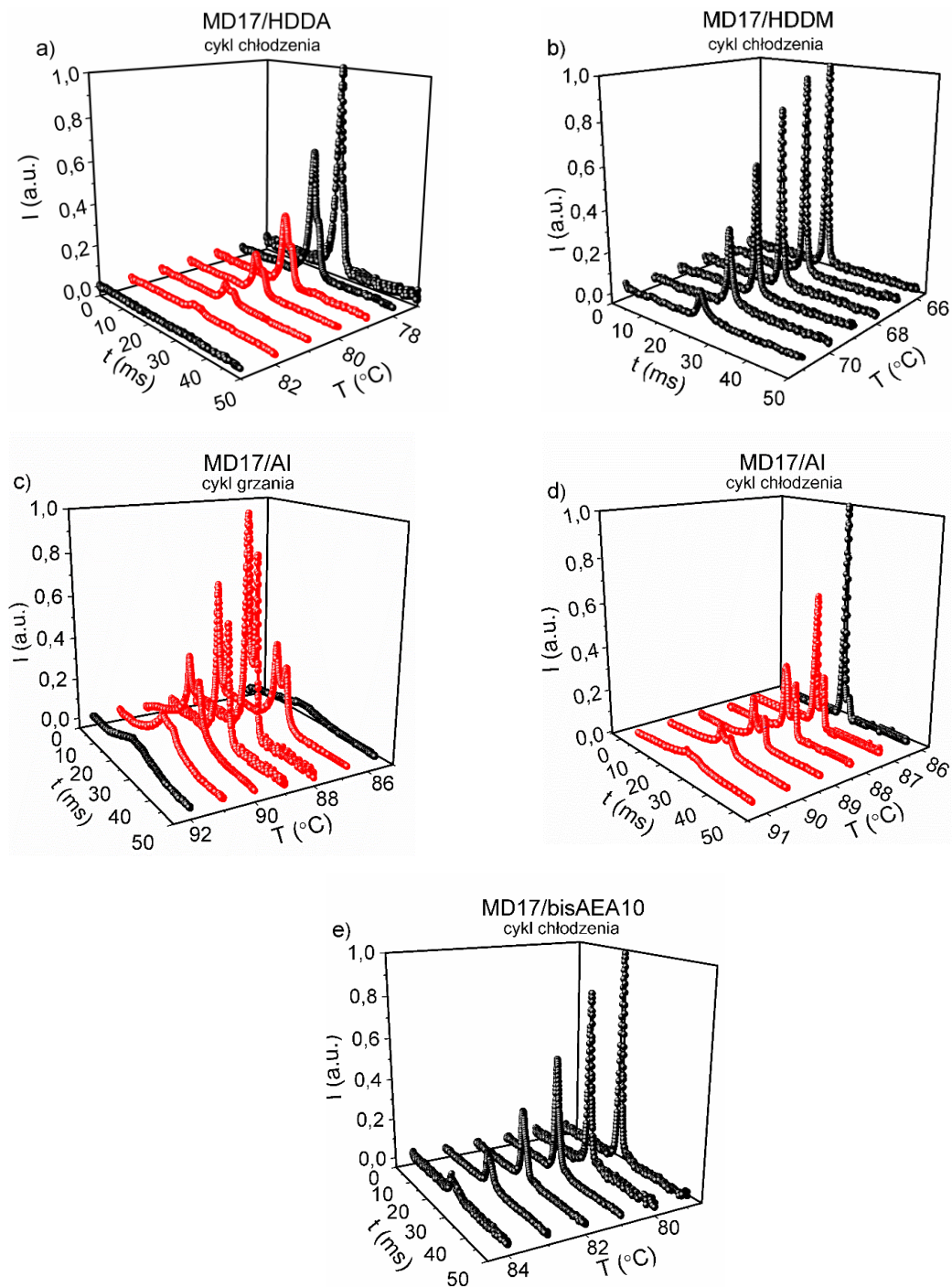
Badania mieszaniny MD18/AI zostały zakończone na etapie pomiarów dielektrycznych, ponieważ wynika z nich, że w tym materiale fazy ferroelektryczne występują w temperaturach pokojowych (Rys. 3.7(e i f)). Przeprowadzenie fotopolimeryzacji takiego układu wymagałoby zastosowania dodatkowego chłodzenia, którego użycie skomplikowałoby proces pomiarów.

Na podstawie badań dielektrycznych ustalono, że fazy ferroelektryczne występują w większości analizowanych układów, jednak rozróżnienie fazy SmC^* od SmC_{α}^* nie jest możliwe. Weryfikację obecności SmC_{α}^* w przygotowanych mieszaninach umożliwiła metoda przepolaryzowania. Pomiar prądu przepolaryzowania przeprowadzono w funkcji temperatury dla każdej z mieszanin, a wyniki pomiarów zaprezentowano na Rys. 3.8 – Rys. 3.10.

Z badań mieszaniny MD16/HDDA metodą przepolaryzowania wynika, że faza SmC_{α}^* występuje w zakresie 44 – 48°C (4°C – Rys. 3.8a), podczas gdy w ciekłym kryształ D16 faza ta występowała w zakresie 50 – 60°C (10°C – Rys. 3.1b). Oznacza to, że zakres fazy SmC_{α}^* uległ zwężeniu i przesunięciu w kierunku niższych temperatur.

W mieszaninie MD16/HDDM zakres temperaturowy fazy SmC_{α}^* jest wyjątkowo szeroki i wynosi 19°C (zakres 36 – 55°C na Rys. 3.8a). Zakres fazy SmC_{α}^* został poszerzony o 10°C w stosunku do niedomieszkowanego ciekłego kryształu D16.

Z badań metodą przepolaryzowania przeprowadzonych dla mieszanin z udziałem D17 wynika, że w MD17/HDDA faza SmC_{α}^* występuje w trakcie chłodzenia w zakresie 78 – 82°C (Rys. 3.9a), natomiast w MD17/AI – zarówno w trakcie grzania, jak i chłodzenia. Podczas ogrzewania układu MD17/AI fazę tę zaobserwowano w zakresie



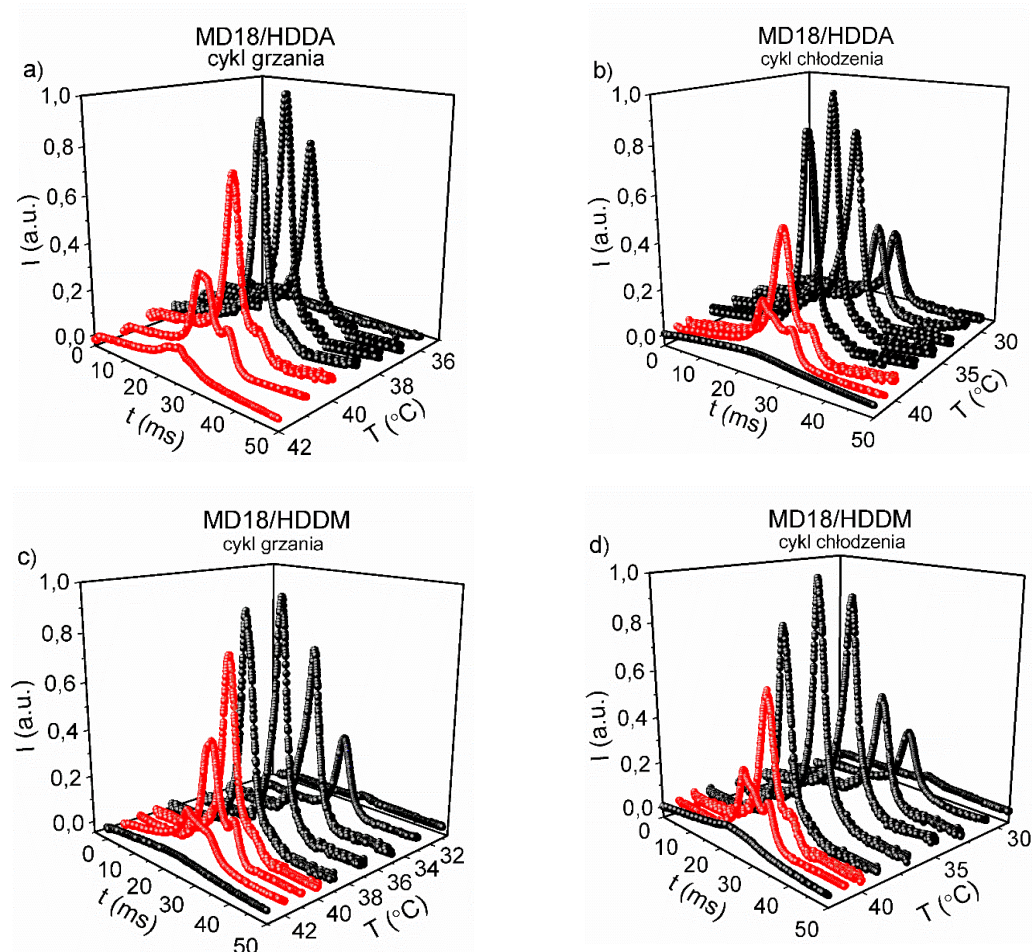
Rys. 3.9. Zależności prądu przepolaryzowania w fazach ferroelektrycznych zarejestrowane w trakcie chłodzenia mieszanin: MD17/HDDA (a), MD17/HDDM (b), MD17/AI (c, d), MD17/bisAEA (e) ($f = 10$ Hz $U_{p-p} = 80$ V); temperaturowy zakres fazy SmC_{α}^* wyróżniono kolorem czerwonym

86 – 91°C (Rys. 3.9c), a w cyklu chłodzenia – w zakresie 87 – 91°C (Rys. 3.9d). W stosunku do ciepłego kryształu D17 zakres fazy SmC_{α}^* w mieszaninie uległ zwężeniu i przesunięciu w kierunku niższych temperatur.

Obecność monomeru nie wpłynęła na szerokość fazy SmC_a^* w układach D18/HDDA i D18/HDDM. W mieszaninach tych faza SmC_a^* występuje w zakresie około $2,0^\circ C$ – Rys. 3.10.

Podczas pomiarów metodą przepolaryzowania przeprowadzanych dla mieszanin ciekłych kryształów D16 i D18 z monomerem bisAEA10 dochodziło do przebicia elektrycznego próbek przy napięciu progowym 40 V. Przyłożenie napięcia o tej samej amplitudzie nie wywoływało przebicia niedomieszkowanych ciekłych kryształów D16 i D18. Przyjmując, że wytrzymałość elektryczna próbki, to największa wartość natężenia pola elektrycznego, jaka może istnieć w dielektryku bez wywołania przebicia, można stwierdzić, że obecność monomeru zmniejszyła wytrzymałość elektryczną układu.

W Tab. 3.1 zestawiono zakresy temperaturowe fazy SmC_a^* wyznaczone we wszystkich badanych mieszaninach monomer/ciekły kryształ.



Rys. 3.10. Zależności prądu przepolaryzowania w fazach ferroelektrycznych zarejestrowane w trakcie chłodzenia mieszanin: MD18/HDDA (a, b), MD18/HDDM (c, d) ($f = 10$ Hz $U_{p-p} = 80$ V); temperaturowy zakres fazy SmC_a^* wyróżniono kolorem czerwonym

Tab. 3.1. Zakres temperaturowy fazy SmC_{α}^* w badanych mieszaninach

Nazwa mieszaniny	Cykl grzania		Cykl chłodzenia	
	Zakres temperaturowy (°C)	Szerokość fazy (°C)	Zakres temperaturowy (°C)	Szerokość fazy (°C)
MD18/HDDA	40,0 – 42,0	2,0	41,0 – 40,0	1,0
MD18/HDDM	40,0 – 42,0	2,0	41,0 – 40,0	1,0
MD16/HDDA	–	–	48,0 – 44,0	4,0
MD16/HDDM	–	–	55,0 – 36,0	19,0
MD17/HDDA	–	–	82,0 – 78,0	4,0
MD17/AI	86,0 – 91,0	5,0	91,0 – 87,0	4,0

3.3. Ciekłe kryształy modyfikowane polimerami

W wyniku fotopolimeryzacji mieszanin: MD16/HDDA, MD16/HDDM, MD17/HDDA i MD17/AI, w których faza SmC_{α}^* występowała w zakresie 4 lub 19°C, otrzymano następujące układy polimerowo-ciekłokrystaliczne: PD16/HDDA, PD16/HDDM, PD17/HDDA, PD17/AI. Wykorzystując metodę dielektryczną oraz przepolaryzowania nowe materiały zostały przebadane pod kątem obecności fazy SmC_{α}^* .

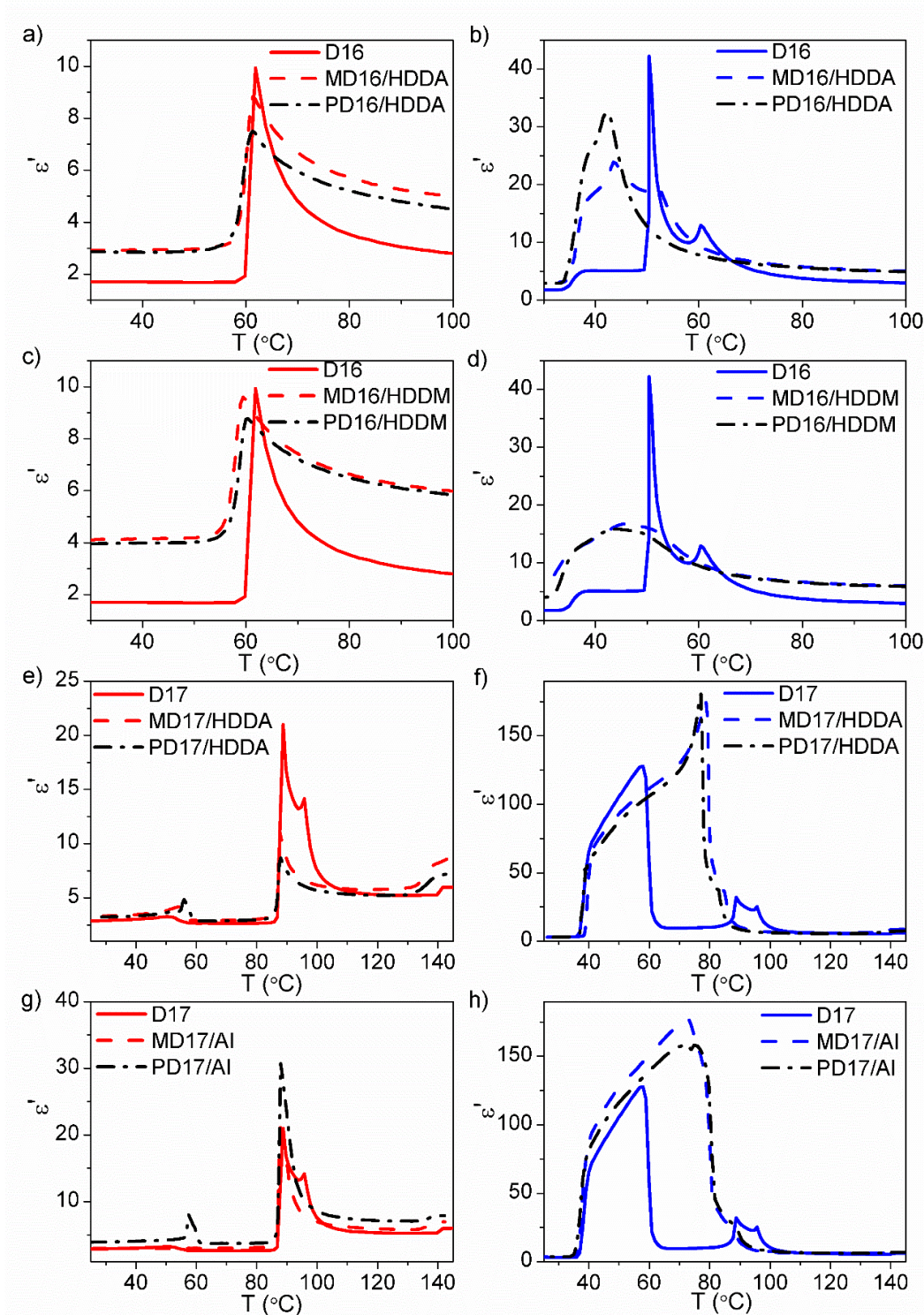
Wyznaczone dla każdego z układów typu polimer/ciekły kryształ zależności temperaturowe stałej dielektrycznej w odniesieniu do mieszaniny i ciekłego kryształu zaprezentowano na Rys. 3.11.

Z pomiarów przeprowadzonych podczas ogrzewania materiałów wynika, że temperatura topnienia kryształu nieznacznie zależy od rodzaju układu ciekłokrystalicznego – Rys. 3.11(a, c, e, g).

W ciekłym kryształach D16 i D17 występują dwie fazy smektyczne typu C^* : faza SmC_{α}^* oraz sąsiadująca z nią (od strony niskich temperatur) faza SmC_{β}^* charakteryzująca się niewielką wartością ϵ' . W mieszaninach zamiast fazy SmC_{β}^* występuje faza SmC^* – Rys. 3.11(b, d, f, h).

Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej wyznaczone dla D16, MD16/HDDA i PD16 znacząco różnią się od siebie – Rys. 3.11a. Molekuły HDDA, niezależnie od tego, czy są odseparowane od siebie, czy połączone w łańcuchy polimerowe silnie oddziałują z molekułami ciekłego kryształu D16. Oddziaływanie to jest na tyle silne, że modyfikuje kolektywną dynamikę molekuł ciekłokrystalicznych. Fazy ferroelektryczne w układzie spolimeryzowanym PD16/HDDA występują w niższych temperaturach i w węższym zakresie temperaturowym niż w mieszaninie MD16/HDDA i ciekłym kryształach D16. Stała dielektryczna przyjmuje większe wartości dla układu polimerowo-ciekłokrystalicznego niż dla mieszaniny.

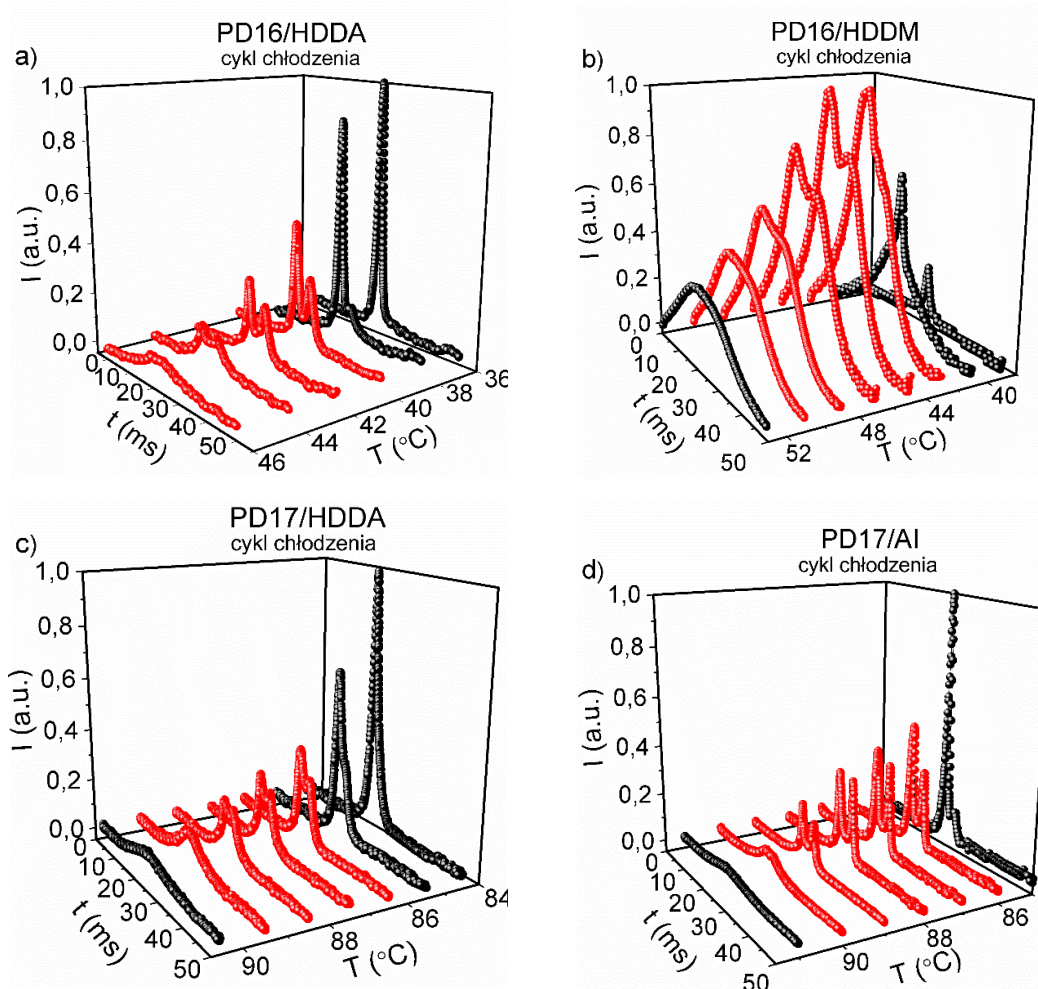
Fotopolimeryzacja pozostałych mieszanin wpłynęła jedynie nieznacznie na zależności stałej dielektrycznej od temperatury – Rys. 3.11(e – h).



Rys. 3.11. Temperaturowe zależności stałej dielektrycznej dla ciekłych kryształów, mieszanin monomer/ciekły kryształ i układów polimerowo-ciekłokrystalicznych zarejestrowane podczas grzania (a, c, e, g) i chłodzenia (b, d, f, h)

Dla układów polimerowo-ciekłokrystalicznych poza stałą dielektryczną został zmierzony prąd przepolaryzowania. Wyniki pomiarów zaprezentowano na Rys. 3.12.

Faza SmC_a^* występuje w każdym z układów typu polimer/ciekły kryształ. Zakresy temperaturowe fazy SmC_a^* zostały zaprezentowane w Tab. 3.2.



Rys. 3.12. Zależności prądu przepolaryzowania zarejestrowane podczas chłodzenia układów PD16/HDDA (a), PD16/HDDM (b), PD17/HDDM (c), PD17/AI (d) ($f = 10$ Hz oraz $U_{p-p} = 80$ V); fazę SmC_a^* wyróżniono kolorem czerwonym

Tab. 3.2. Zakresy temperaturowe fazy SmC_a^* w układach typu ciekły kryształ/polimer

Nazwa układu	Cykl grzania		Cykl chłodzenia	
	Zakres temperaturowy (°C)	Szerokość fazy (°C)	Zakres temperaturowy (°C)	Szerokość fazy (°C)
PD16/HDDA	–	–	46,0 – 40,0	6,0
PD16/HDDM	–	–	50,0 – 42,0	8,0
PD17/HDDA	–	–	89,0 – 85,0	5,0
PD17/AI	88,0 – 90,0	2,0	90,0 – 86,0	4,0

Jak wynika z przeprowadzonych badań, w przypadku PD16/HDDA i PD17/HDDA polimeryzacja spowodowała poszerzenie zakresu temperaturowego fazy SmC_{α}^* o odpowiednio 2 i 1°C w stosunku do mieszanin MD16/HDDA i MD17/HDDA. Ponadto przeprowadzenie fotopolimeryzacji spowodowało zwężenie zakresu temperaturowego fazy SmC_{α}^* występującej w trakcie grzania w PD17/AI z 4 na 2°C oraz w trakcie chłodzenia w PD16/HDDM z 19 na 8°C. W Tab. Z1.1 (Załącznik 1) zestawiono zakresy temperaturowe fazy SmC_{α}^* w ciekłych kryształach, mieszaninach monomer/ciekły kryształ oraz układach polimer/ciekły kryształ.

Dwa piki prądowe zaobserwowane w fazie SmC_{α}^* materiału MD16/HDDM (Rys. 3.8b) są lepiej odseparowane od siebie niż analogiczne piki widoczne w tej samej fazie układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16/HDDM (Rys. 3.12b). Oznacza to, że nici polimerowe modyfikują reakcję molekuł ciekłokrystalicznych na pole elektryczne. Obecność sieci polimerowej wprowadza dodatkowe oddziaływania wpływające w największym stopniu na te molekuły ciekłokrystaliczne, które znajdują się w pobliżu matrycy polimerowej, a w znacznie mniejszym na molekuły oddalone od matrycy. Prowadzi to, do poszerzenia obserwowanych pików prądowych w stosunku do mieszaniny i czystego ciekłego kryształu.

Kierując się szerokim zakresem temperaturowym występowania fazy SmC_{α}^* szczegółowe badania dynamiki molekularnej zostały przeprowadzone wyłącznie dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16/HDDM i układ polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16/HDDM. W dalszej części dysertacji oznaczenia mieszaniny MD16/HDDM i układu polimer/ciekły kryształ PD16/HDDM zostały skrócone odpowiednio do postaci: MD16 i PD16.

3.4. Badanie dynamiki ruchów molekularnych

3.4.1. Spektroskopia NMR

Początkowo pomiary NMR w funkcji temperatury były ukierunkowane na rejestrację widm 1H NMR. Jednak z uwagi na niewystarczającą rozdzielczość linii oraz złożoność sygnałów protonowych (przykładowe wyniki zamieszczono w Załączniku 1), pomiary te nie przyniosły zamierzonego efektu. Wykorzystanie spektroskopii ^{19}F NMR²

² W praktyce przeprowadzenie pomiarów NMR z wykorzystaniem jąder atomu fluoru nie było proste z uwagi na niewielki stosunek S/N (sygnału do szumu) wynikający z małej zawartości spinów ^{19}F

dostarczyło ostatecznie oczekiwanych wyników, które umożliwiły wyznaczenie parametru porządku w fazach SmA i SmC_a^{*}, zarówno w czystym ciekłym kryształ D16, jak i w układach ciekłokrystalicznych zmodyfikowanych cząsteczkami monomeru lub polimeru. Ponadto na podstawie analizy widm fluorowych udało się wyznaczyć kąt pochylenia molekuł w fazie SmC_a^{*} w D16 oraz wykazać, że silne pole magnetyczne (rzędu 12 T) nie niszczy uporządkowania molekularnego w mezofazach związku D16.

Na Rys. 3.13 przedstawiono widma ¹⁹F NMR zarejestrowane podczas ochładzania ciekłego kryształu D16 z fazy izotropowej do krystalicznej.

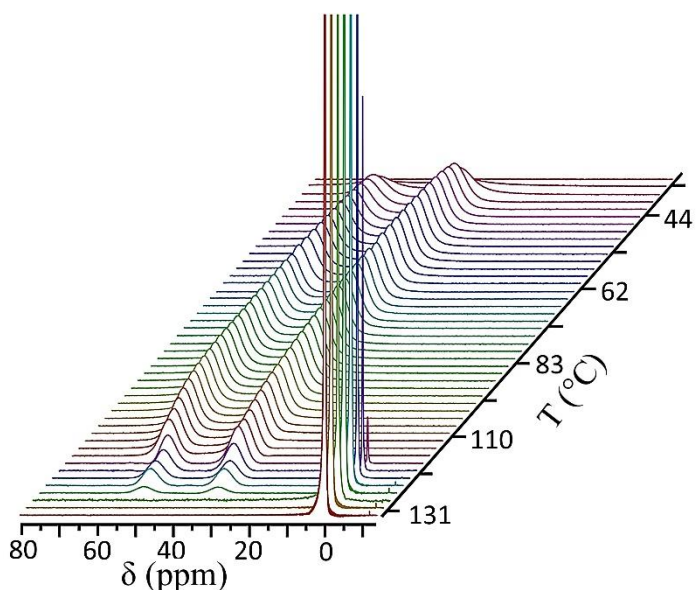
W fazie izotropowej oddziaływania dipolowe w układzie spinów jądrowych są uśredniane z uwagi na szybką dynamikę molekuł i w efekcie w widmie ¹⁹F NMR widoczna jest jedynie wąska linia o dużej intensywności (np. sygnał w temperaturze 131°C na Rys. 3.13). Wraz z obniżaniem temperatury w widmie uwidacznia się charakterystyczny dublet linii, który świadczy o obecności uporządkowanej fazy smektycznej. W fazie tej oddziaływania dipolowe pomiędzy poszczególnymi momentami magnetycznymi jąder atomowych nie są już tak efektywnie uśredniane jak w fazie izotropowej, a spowolniona dynamika oraz lokalne uporządkowanie cząsteczek ciekłokrystalicznych wpływa na zmianę kształtu oraz położenie sygnałów rezonansowych na skali przesunięcia chemicznego. Obserwowany dublet powstaje w wyniku tzw. *pośredniego oddziaływania dipolowego* pomiędzy jądrem atomu fluoru i sąsiadującymi z nim protonami w pierścieniu benzenowym (Tab. 2.1). Sprzężenie to odbywa się za pośrednictwem elektronów wiążących, które uczestniczą w wiązaniach chemicznych. Podobne dublety w widmach ¹⁹F NMR obserwowano dla ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych ciekłych kryształów bananopodobnych [96] i prętopodobnych [97].

Na Rys. 3.13 w zakresie kilku stopni Celsjusza widoczna jest również koegzystencja fazy izotropowej oraz smektycznej, o czym świadczy jednoczesny udział w widmie ¹⁹F NMR dubletu linii (SmA) oraz wąskiej składowej (ISO), której intensywność ostatecznie zanika w temperaturze 119°C.

W fazach ciekłokrystalicznych odległość pomiędzy liniami tworzącymi dublet można wyrazić przez tzw. *stałą sprzężenia spin-spin* ¹⁹F-¹H, J_{FH}, której wartość wyznaczono przemnażając odległość pomiędzy liniami w dublecie (wyrażoną w ppm)

w badanych próbkach – zaledwie jeden atom fluoru przypada na cząsteczkę ciekłego kryształu D16 (Tab. 2.1).

przez częstotliwość rezonansową spektrometru. Temperaturową zależność stałej J_{FH} przedstawiono na Rys. 3.14.

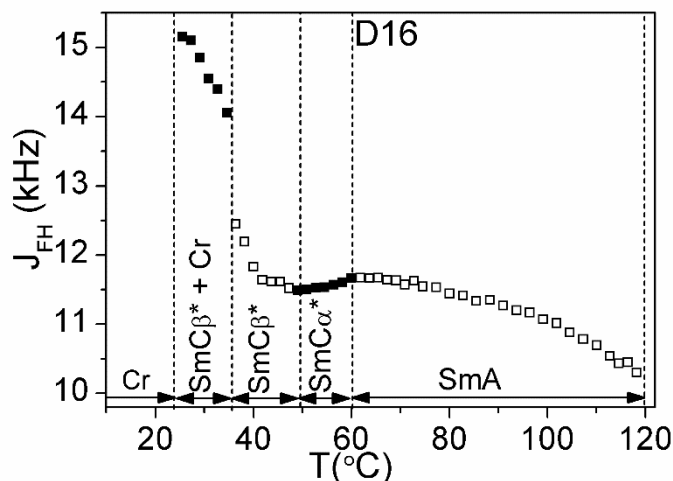


Rys. 3.13. Widma ^{19}F NMR zarejestrowane podczas ochładzania ciekłego kryształu D16 z fazy izotropowej do krystalicznej

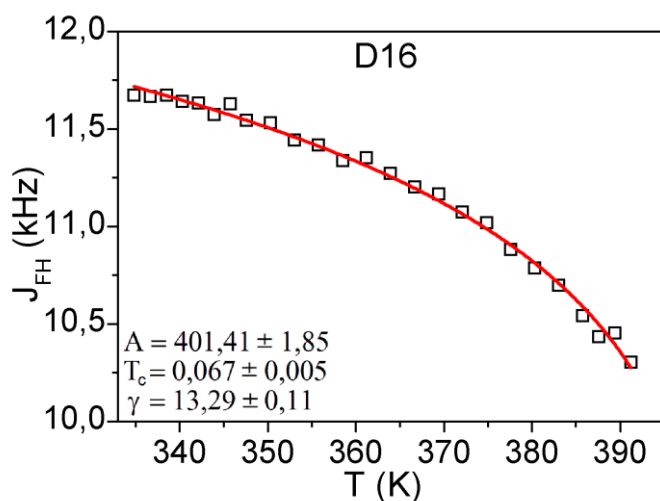
Jak wynika z rysunku, rodzaj fazy ciekłokrystalicznej determinuje charakter zmian obserwowany na wykresie $J_{FH}(T)$. W zakresie fazy SmA ($60 - 119^{\circ}\text{C}$) wartość stałej J_{FH} stopniowo wzrasta wraz z obniżaniem temperatury. Po przejściu do fazy SmC_{α}^* widoczna jest tendencja spadkowa, przy czym ponowny wzrost wartości stałej J_{FH} podczas ochładzania układu widoczny jest w zakresie fazy SmC_{β}^* (poniżej 50°C). Skokowa zmiana wartości stałej z 12,5 do 14,0 kHz w temperaturze 36°C świadczy o inicjacji procesu krystalizacji w badanej próbce.

Temperatury przejść fazowych wyznaczone z badań spektroskopowych ^{19}F NMR (pionowe linie na Rys. 3.14) są zgodne z temperaturami wyznaczonymi innymi metodami, np. za pomocą spektroskopii dielektrycznej (Rys. 3.1b). Zgodność otrzymanych wyników potwierdza, że silne pole magnetyczne, w którym przeprowadzono pomiary ^{19}F NMR nie niszczy uporządkowania molekularnego faz ciekłokrystalicznych w D16.

Zakładając, że rozszczepienie linii rezonansowych w fazie SmA jest wprost proporcjonalne do parametru porządku S wyznaczono wartości tego parametru na podstawie zależności J_{FH} . Podobne założenie przy ustalaniu wartości parametru porządku było przyjęte dla widm ^2H NMR w fazach jednoosiowych (np. SmA) [68].



Rys. 3.14. Temperaturowa zależność stałej sprzężenia spin-spin ^{19}F - ^1H , J_{FH} , wyznaczona dla ciekłego kryształu D16



Rys. 3.15. Temperaturowa zależność J_{FH} w fazie SmA ciekłego kryształu D16 (kwadraty); linie ciągłe są wynikiem najlepszego dopasowania funkcji (3.1) do danych doświadczalnych

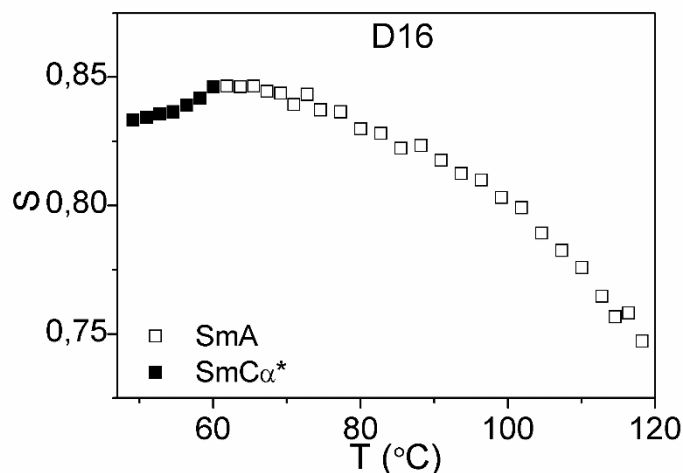
Wyznaczenie temperaturowej zależności parametru porządku w SmA umożliwia tzw. *funkcja Hallera* [98]:

$$S(T) \propto J_{\text{FH}}(T) = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\gamma, \quad (3.1)$$

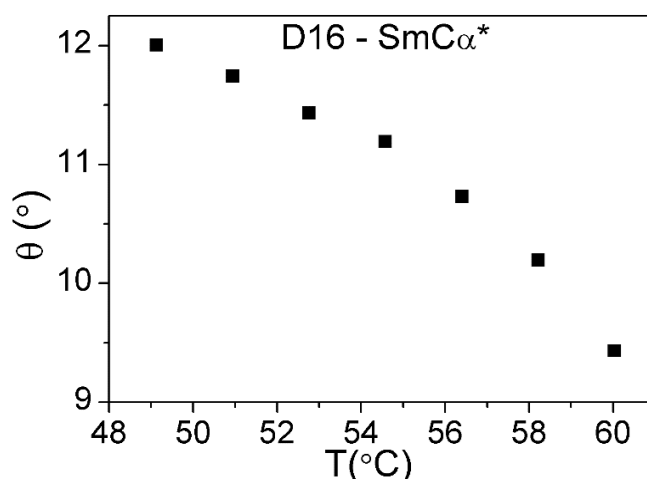
gdzie A , T_c i γ są parametrami dopasowania. Korzystając z powyższego wzoru wykonano dopasowanie do określonej wcześniej w fazie SmA zależności $J_{\text{FH}}(T)$. Wynik najlepszego dopasowania funkcji (3.1) do zmierzonych wartości $J_{\text{FH}}(T)$ zaprezentowano na Rys. 3.15.

Po podzieleniu stałej J_{FH} przez parametr A dla każdej z temperatur pomiarowych otrzymano temperaturową zależność parametru porządku $S(T)$ w fazach SmA i SmC_α^* , które zaprezentowano na Rys. 3.16. Jak wynika z przebiegu zależności $S(T)$, wartość parametru porządku w fazie SmA rośnie wraz z obniżeniem temperatury

(otwarte symbole), natomiast w fazie SmC_{α}^* widoczna jest tendencja odwrotna (pełne symbole).



Rys. 3.16. Temperaturowa zależność parametru porządku S wyznaczona dla ciekłego kryształu D16 w fazie SmA (puste kwadraty) i SmC_{α}^* (pełne kwadraty) na podstawie rozczepienia linii w widmie ^{19}F NMR przy użyciu funkcji Hallera – równanie (3.1)



Rys. 3.17. Temperaturowa zależność kąta pochylenia molekuł θ w fazie SmC_{α}^* w ciekłym kryształ D16

Wartości kąta pochylenia molekuł w warstwach smektycznych w fazie helikoidalnej zostały oszacowane na podstawie następującej zależności [33,99]:

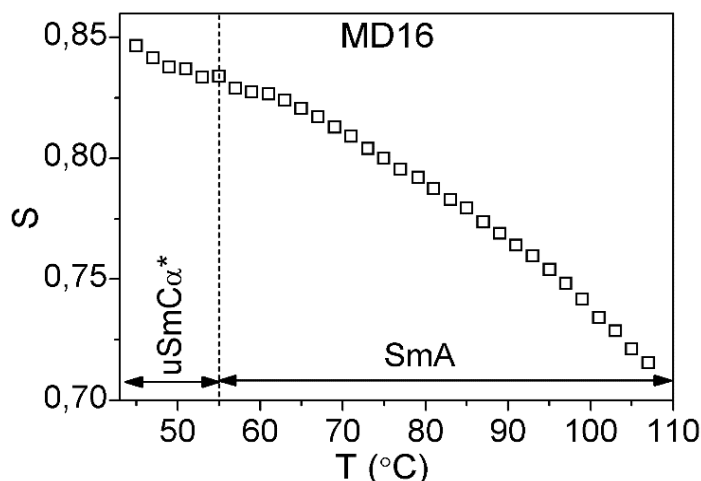
$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{2 \frac{S^{est.SmA}}{S^{SmC_{\alpha}^*}} + 1}{3}}, \quad (3.2)$$

gdzie $S^{est.SmA}$ oznacza wartość parametru porządku estymowaną z fazy SmA do fazy SmC_{α}^* zgodnie z równaniem (3.1).

Temperaturową zależność kąta pochylenia molekuł w fazie SmC_{α}^* zaprezentowano na Rys. 3.17. W całym zakresie temperaturowym występowania fazy SmC_{α}^*

wartość kąta θ rośnie wraz ze spadkiem temperatury, tj. od wartości $9,4^\circ$ w temperaturze 60°C do $12,0^\circ$ dla $T = 50^\circ\text{C}$.

Temperaturową zależność parametru porządku w mieszaninie MD16 ciekłego kryształu z monomerem wyznaczono w analogiczny sposób, jak dla czystego D16. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 3.18. Jak wynika z rysunku, w przypadku



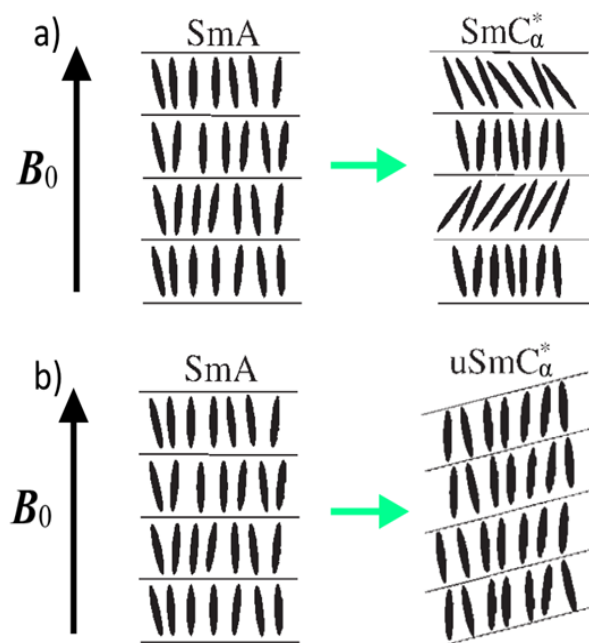
Rys. 3.18. Temperaturowa zależność parametru porządku S dla mieszaniny MD16

MD16 zależność $S(T)$ wykazuje inny charakter niż to wcześniej zaobserwowano w D16. Wraz ze spadkiem temperatury widoczny jest wzrost wartości parametru porządku w całym zakresie istnienia mezofaz. Oznacza to, że w układzie tym nie formuje się struktura helikoidalna³, ponieważ przejście z fazy SmA do fazy helikoidalnej powinno wiązać się z redukcją wartości parametru porządku [33]. Przyczyną nieutworzenia struktury helikoidalnej przez molekuly ciekłokrystaliczne w układzie MD16 są obecność „gościa” (monomeru) i silnego zewnętrznego pola magnetycznego ($\sim 12\text{ T}$), w którym umieszczona była próbka w trakcie spektroskopowych badań NMR. Modyfikacja fazy ciekłokrystalicznej polega wówczas na „rozwinęciu” struktury śrubowej, a tym samym uformowaniu tzw. „rozwinętej” fazy SmC_α^* (uSmC_α^* – *unwound* SmC_α^*). Warto podkreślić, że metoda przepolaryzowania daje dowód na istnienie struktury helikoidalnej w fazie SmC_α^* MD16 i PD16 w nieobecności pola \mathbf{B}_0 . W zależności $I_P(t)$ zarejestrowanej w fazie SmC_α^* występują dwa piki (Rys. 3.8b i Rys. 3.12b), odpowiadających odbudowaniu i niszczeniu struktury helikoidalnej w wyniku zmiany napięcia przyłożonego do próbki. Różnice pomiędzy przejściami $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ oraz $\text{uSmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ przedstawiono w sposób poglądowy na Rys. 3.19. W fazie uSmC_α^* molekuly w

³ Obecność fazy SmC_α^* w MD16 została potwierdzona metodą przepolaryzowania (RCM).

warstwach są pochylone względem normalnej do warstw, a kierunek direktora jest zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 . Z uwagi na obecność struktury śrubowej parametr porządku w fazie SmC_α^* ma mniejszą wartość niż w fazie $uSmC_\alpha^*$. Wzrost wartości parametru S wraz z obniżeniem temperatury (obserwowany dla MD16) wiąże się ze zmianą energii termicznej cząsteczek. W literaturze przedmiotu opisano przypadki innych faz smektycznych posiadających strukturę helikoidalną, w których na skutek działania silnego pola magnetycznego nie dochodzi do wytworzenia struktury śrubowej [33].

Widma ^{19}F NMR, które zostały zarejestrowane dla układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16 znacząco różnią się od widm omawianych wcześniej dla ciekłego kryształu D16 i mieszaniny MD16. Na Rys. 3.20 zestawiono kilka przykładowych widm zarejestrowanych dla PD16, w których widoczne są zróżnicowane pod

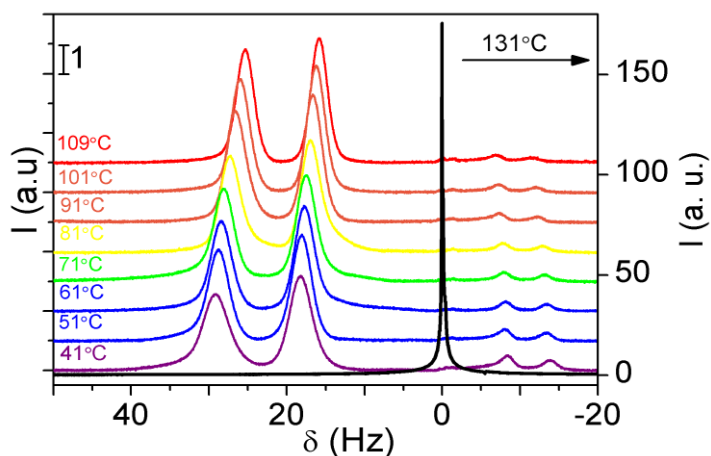


Rys. 3.19. Schemat ilustrujący zmianę ustawienia molekuł ciekłokrystalicznych zachodzącą podczas przejścia SmA/SmC_α^* (a) oraz $SmA/uSmC_\alpha^*$ (b)

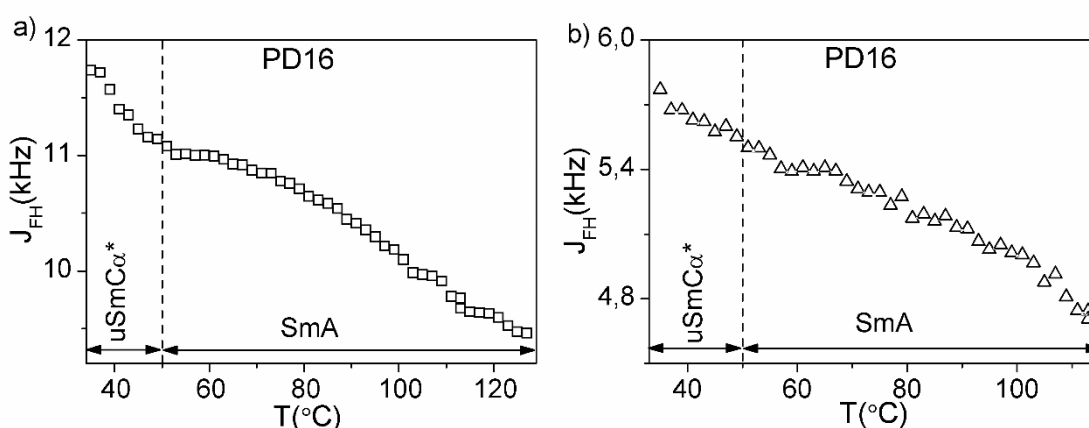
względem intensywności dwa dublety linii. Dublet składający się z sygnałów o mniejszej intensywności można odnieść do atomów fluoru należących do molekuł znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie nici polimerowych. Inne otoczenie chemiczne cząsteczek ciekłego kryształu znajdujących się w obecności sieci polimerowej determinuje wyraźne przesunięcie sygnałów na skali częstotliwości, natomiast mniejsza liczebność ciekłokrystalicznych cząsteczek w sąsiedztwie polimeru w stosunku do pozostałych molekuł D16 tłumaczy mniejszą intensywność linii rezonansowych. Z uwagi na opisane

pochodzenie dwóch dubletów linii NMR dalszej analizie poddano jedynie dublet o większej intensywności sygnałów.

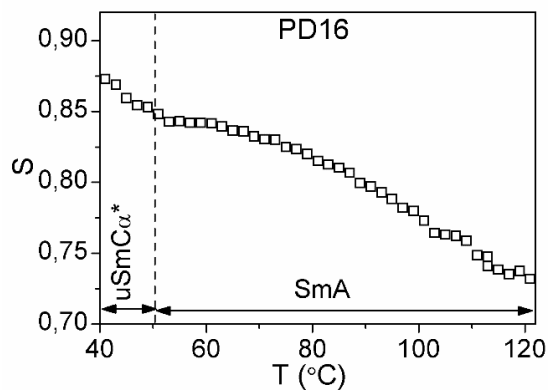
Na Rys. 3.21 i Rys. 3.22 przedstawiono temperaturowe zależności odpowiednio stałej sprzężenia J_{FH} oraz parametru porządku S w fazach ciekłokrystalicznych w PD16. Jak wynika z Rys. 3.22, wraz z obniżeniem temperatury w całym zakresie temperaturowym występowania mezofaz obserwowany jest stopniowy wzrost parametru porządku. Tendencja ta może świadczyć o obniżeniu (w stosunku do D16) tzw. krytycznego pola magnetycznego w wyniku obecności nici polimerowej w sąsiedztwie ciekłokrystalicznych molekuł. Przekroczenie pewnej krytycznej wartości pola magnetycznego powoduje wytworzenie fazy $uSmC_{\alpha}^*$ w miejscu SmC_{α}^* .



Rys. 3.20. Przykładowe widma ^{19}F NMR zarejestrowane podczas ochładzania układu PD16 z fazy izotropowej do krystalicznej



Rys. 3.21. Temperaturowe zależności stałej sprzężenia spin-spin ^{19}F - ^1H , J_{FH} , dla układu typu polimer/ciekły kryształ (PD16) wyznaczone z rozszczepienia linii rezonansowych w dublecie o dużej (a) i małej (b) intensywności sygnału (Rys. 3.20)



Rys. 3.22. Temperaturowa zależność parametru porządku S wyznaczona dla układu typu ciekły kryształ/polimer (PD16)

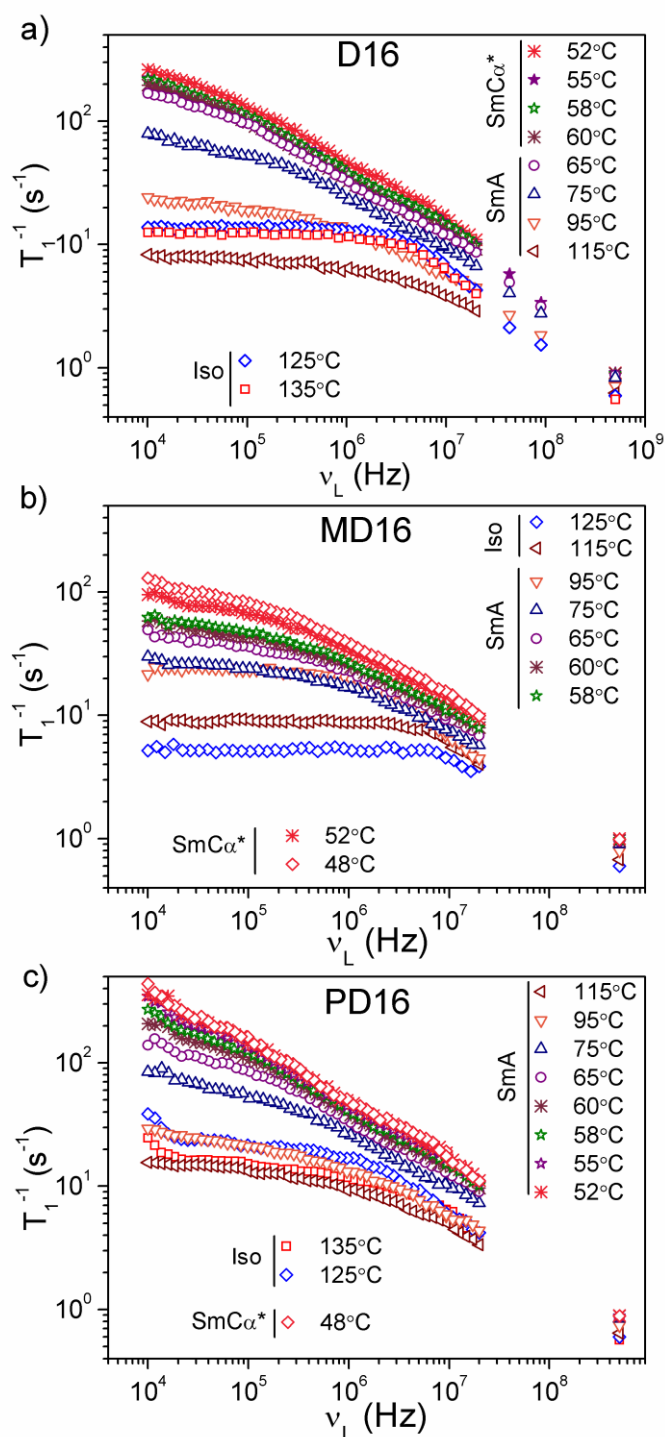
3.4.2. Relaksacja i dyfuzjometria NMR

W celu określania złożonej dynamiki ruchów molekularnych w D16, MD16 i PD16, przeprowadzono pomiary czasów relaksacji spin-sieć protonów, T_1 . Pomiary wykonano w szerokim zakresie częstotliwości Larmora, ν_L , tj. od 10 kHz aż do 500 MHz, przy czym w zakresie częstotliwości 10 kHz – 20 MHz zastosowano technikę fast field cycling NMR (opisaną w podrozdziale 2.2.5), natomiast w wyższym zakresie częstotliwości pomiary przeprowadzono korzystając z klasycznych spektrometrów NMR ze stałą wartością pola magnetycznego⁴. Wyznaczenie czasów relaksacji T_1 w tak szerokim zakresie częstotliwości Larmora umożliwiło opisanie zarówno lokalnej, jak i kolektywnej dynamiki ciekłokrystalicznych molekuł. Wszystkie profile relaksacji 1H NMRD zarejestrowane w badanych układach zestawiono na Rys. 3.23. Pomiary przeprowadzono w różnych temperaturach, zarówno w fazie izotropowej, jak i w fazach ciekłokrystalicznych.

Analizę danych NMRD przeprowadzono zgodnie z założeniem, że głównym mechanizmem relaksacji spin-sieć w badanych układach jest zmienne w czasie bezpośrednio oddziaływanie dipolowe występujące pomiędzy momentami magnetycznymi protonów. Modulacja tego oddziaływania jest spowodowana różnego rodzaju ruchami, które w danej temperaturze wykonują cząsteczki ciekłego kryształu lub

⁴ Pomiary T_1 dla częstotliwości rezonansowej protonów równej 500 MHz zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, natomiast dla 43,4 i 90,0 MHz, tzw. metodą odrostu od odwrócenia (inversion recovery) – podczas dwóch krótkoterminowych wyjazdów naukowych do *Instituto Superior Técnico* w Lizbonie zrealizowanych w roku 2017 i 2018 w ramach akcji COST-STSM-CA15209.

ich fragmenty. Szczegółowa analiza profili relaksacji została przeprowadzona w oparciu o modele relaksacji NMR opisane w podrozdziale 1.3.2 i pozwoliła ustalić rodzaj oraz efektywność poszczególnych ruchów molekularnych w procesie magnetycznej relaksacji jądrowej.



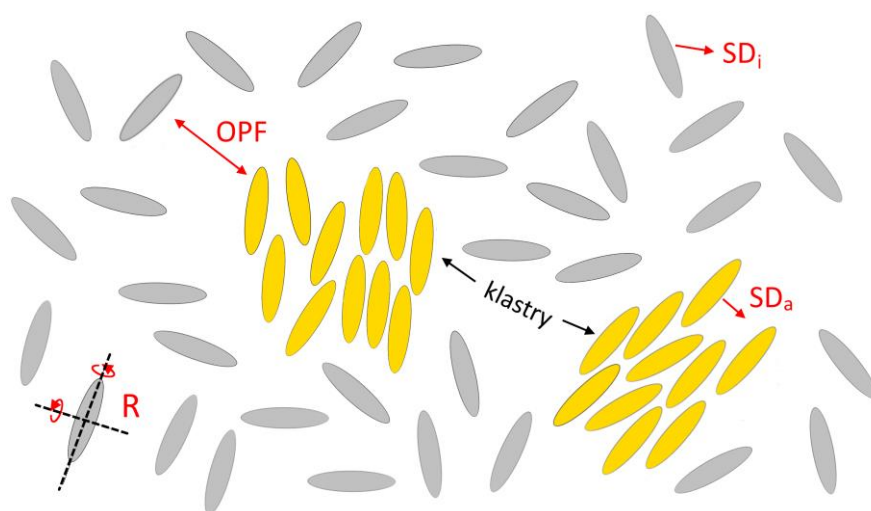
Rys. 3.23. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów wyznaczone dla ciekłego kryształu D16 (a), mieszaniny MD16 (b) oraz układu polimer/ciekły kryształ PD16 (c) w wybranych temperaturach w fazie izotropowej (Iso) i fazach ciekłokrystalicznych (SmA, SmC $_{\alpha^*}$)

A. Czysty ciekły kryształ D16

Faza izotropowa

Pomiary czasów relaksacji spin-sieć przeprowadzone dla ciekłego kryształu D16 w fazie izotropowej dostarczyły informacji nie tylko o molekularnych procesach dynamicznych dających wkład do relaksacji protonów, ale pozwoliły na zidentyfikowanie pewnego rodzaju uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych, które zaobserwowano w tej fazie.

Na Rys. 3.24 zaproponowano heterogeniczny model samoorganizacji molekuł w fazie izotropowej D16, gdzie żółtym kolorem oznaczono skupiska (klastry) uporządkowanych molekuł, a szarym – molekuły tworzące ośrodek o właściwościach izotropowych.



Rys. 3.24. Heterogeniczny model samoorganizacji molekuł ciekłego kryształu w fazie izotropowej D16 z uwzględnieniem następujących molekularnych procesów dynamicznych: R – rotacje/reorientacje, SD_i i SD_a – samodyfuzja translacyjna, odpowiednio w ośrodku izotropowym i anizotropowym (klastrach), OPF – fluktuacje parametru porządku

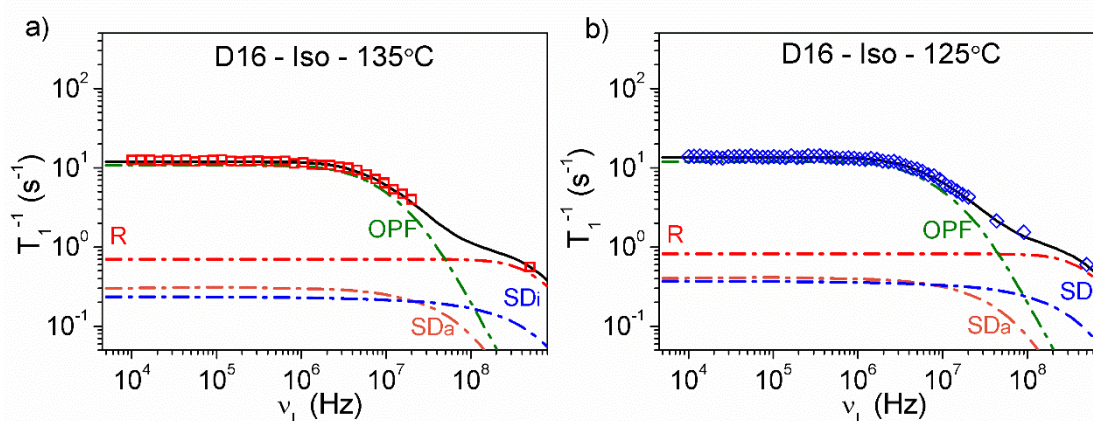
Zgodnie z zaproponowanym modelem wypadkowe tempo relaksacji spin-sieć protonów w fazie izotropowej D16 zostało wyrażone w następujący sposób:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Iso}^{D16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + 0,8 \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_i} + 0,2 \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_a} + 0,2 \left(\frac{1}{T_1}\right)_{OPF}, \quad (3.3)$$

gdzie poszczególne człony sumy odnoszą się do: rotacji/reorientacji molekuł (R), samodyfuzji translacyjnej w obszarach izotropowych (SD_i), samodyfuzji translacyjnej w klastrach (SD_a), fluktuacji parametru porządku (OPF). Czynniki 0,2 i 0,8 występujące w wzorze (3.3) wynikają z przeprowadzonych pomiarów dyfuzji molekuł, na podstawie

których ustalono, że około 20% molekuł ciekłokrystalicznych tworzy klastry, a pozostałe 80% wchodzi w skład ośrodka o właściwościach izotropowych.

Wyniki dopasowania wzoru (3.3) do danych eksperymentalnych w temperaturze 125 i 135°C przedstawiono na Rys. 3.25 (linie ciągłe), natomiast otrzymane parametry dopasowania zestawiono w Tab. A1 (Załącznik 2). Liniami przerywanymi oznaczono poszczególne wkłady do magnetycznej relaksacji jądrowej pochodzące od różnych procesów dynamicznych: R – rotacje molekuł wokół długiej/krótkiej osi molekularnej, SD_i i SD_a – samodyfuzja translacyjna odpowiednio w ośrodku izotropowym i anizotropowym, OPF – fluktuacje parametru porządku.



Rys. 3.25. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie izotropowej D16 (punkty); linie ciągłe są wynikiem najlepszego dopasowania wzoru (3.3) do danych eksperymentalnych, natomiast linie przerywane oznaczają poszczególne wkłady do wypadkowej relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzja translacyjna w klastrach, SD_i – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach izotropowych, OPF – fluktuacje parametru porządku)

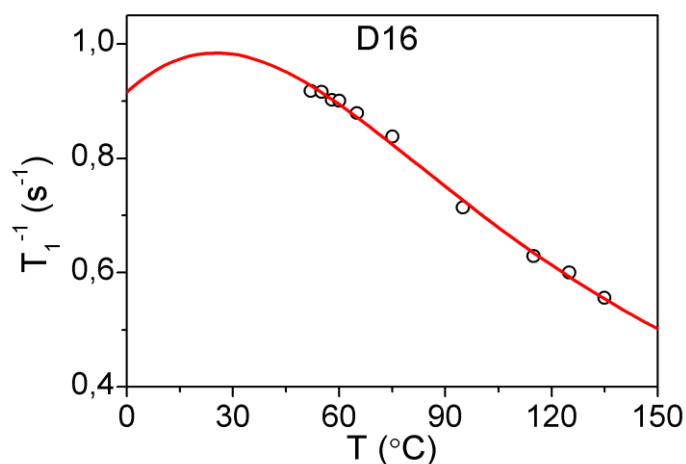
Z uwagi na fakt, że częstą przyczyną efektywnej relaksacji protonów w zakresie wysokich częstotliwości Larmora ($\nu_L > 10^8$ Hz) są szybkie rotacje grup metylowych, przeprowadzono dodatkowe temperaturowe pomiary czasów relaksacji T_1 w ciekłym kryształ D16 przy częstotliwości rezonansowej 500 MHz ($B_0 \sim 12$ T). Zakładając, że wkład do relaksacji układu w tym zakresie częstotliwości pochodzi głównie od aktywowanych termicznie rotacji grup CH₃, do opisu temperaturowej zależności $T_1^{-1}(T)$ zastosowano teorię BPP – wzór (1.62). Wynik najlepszego dopasowania równania (1.62) do danych doświadczalnych zaprezentowano na Rys. 3.26⁵. Przejście fazowe nie powodują zmian nachylenia, czy też nieciągłości w zależności czasu relaksacji T_1 od

⁵ Przyjęto, że temperaturowa zależność czasu korelacji dla rotacji grup metylowych spełnia prawo Arrheniusa

temperatury. Stanowi to argument za tym, że pomiary temperaturowe dla wybranych częstości rezonansowych nie są metodą, która może dostarczyć informacji na temat złożonej dynamiki molekularnej w tych układach. Stwierdzenie to, ma status hipotezy, której potwierdzenie wymaga dalszych badań.

Zgodnie z teorią BPP parametr A_R we wzorze (1.62) silnie zależy od odległości międzyprotonowej, r . Na podstawie wartości parametru A_R otrzymanej z dopasowania została wyznaczona odległość protonów w grupie metylowej: $r = 3,04 \cdot 10^{-10}$ m. Według danych literaturowych rzeczywista odległość pomiędzy protonami w grupie CH_3 jest dużo mniejsza i wynosi $1,79 \cdot 10^{-10}$ m [100]. Znacząca różnica w wyznaczonej odległości r świadczy o tym, że uwzględnienie przy opisie relaksacji spin-sieć protonów w ciekłym kryształ D16 w zakresie wysokich częstości wkładu pochodzącego od rotacji grup metylowych nie jest wystarczające i należy rozpatrzyć alternatywny proces dynamiczny.

Na podstawie przeprowadzonej analizy danych eksperymentalnych ustalono, że dominujący wkład do relaksacji układu w zakresie częstości $\nu_L > 100$ MHz pochodzi od rotacji elipsoidalnych cząsteczek ciekłokrystalicznych wokół ich krótkiej (x) i długiej osi (z) molekularnej. Tego rodzaju dynamikę molekuł zakłada model Nordio wyrażony wzorami (1.63)-(1.67). Wynik dopasowania modelu teoretycznego do danych doświadczalnych zaprezentowano na Rys. 3.25 (czerwona linia przerywana).



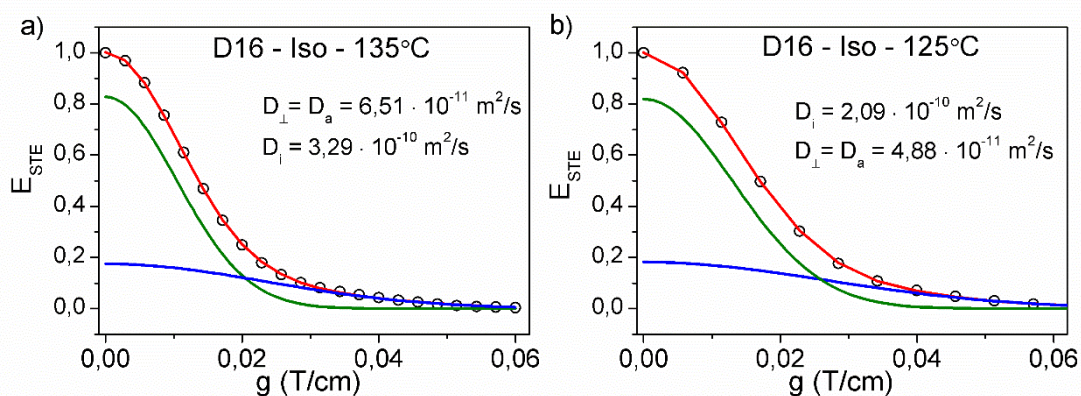
Rys. 3.26. Temperaturowa zależność tempa relaksacji spin-sieć protonów wyznaczona w cyklu chłodzenia dla D16 przy częstości rezonansowej równej 500 MHz; linia ciągła jest wynikiem dopasowania modelu BPP – wzoru (1.62), do punktów eksperymentalnych (parametry dopasowania:

$$E_a = 11,5 \text{ kJ/mol}, A_R = 2,17 \cdot 10^9 \text{ s}^{-2})$$

Funkcja gęstości spektralnej we wzorze (1.65) w modelu Nordio zależy m.in. od współczynników geometrycznych molekuly ciekłokrystalicznej: $A_0 = 5,82 \cdot 10^{57}$ m,

$A_1 = 4,60 \cdot 10^{57}$ m, $A_2 = 1,01 \cdot 10^{58}$ m, które zostały obliczone zgodnie ze wzorem (1.67). Do tego celu pomocny okazał się program napisany w języku C (Załącznik 3). Ponadto parametrami opisującymi rotacje molekuł w fazie izotropowej D16 są energie aktywacji i czasy korelacji dla rotacji molekuł wokół krótkiej (E_x , τ_x) i długiej (E_z , τ_z) osi molekularnej. Rotacja cząsteczek wzdłuż osi z jest ułatwiona w stosunku do rotacji wokół osi x z uwagi na większą swobodę ruchu prętopodobnych molekuł w tym kierunku. W efekcie krótsze czasy korelacji i mniejsze energie aktywacji odpowiadają rotacjom wokół osi długiej. Przykładowo dla $T = 125^\circ\text{C}$, $\tau_z = 7,04 \cdot 10^{-12}$ s, $E_z = 17$ kJ/mol, natomiast w tej samej temperaturze $\tau_x = 9,52 \cdot 10^{-10}$ s, $E_x = 22$ kJ/mol.

Poza rotacjami relaksacja protonów w fazie izotropowej D16 wywołana jest również przez samodyfuzję translacyjną ciekłokrystalicznych cząsteczek. Na Rys. 3.27 przedstawiono zanik amplitudy sygnału echa stymulowanego w funkcji gradientu pola magnetycznego – metoda PFGSTE NMR (podrozdział 2.2.4). W oparciu o wzór (2.5) wykonano dopasowanie funkcji do danych doświadczalnych, gdzie kolorem zielonym oznaczono składową związaną z dyfuzją w ośrodku izotropowym (szybszy proces dyfuzji: $D_i = 2,09 \cdot 10^{-10}$ m²/s dla $T = 125^\circ\text{C}$), a kolorem niebieskim – składową dyfuzji w ośrodku anizotropowym (wolniejszy proces: $D_a = 4,88 \cdot 10^{-11}$ m²/s dla $T = 125^\circ\text{C}$). Z bezpośrednich pomiarów współczynnika dyfuzji wynika, że około 80% cząsteczek D16 jest zaangażowanych w dynamikę translacyjną w ośrodku izotropowym (SD_i), podczas gdy pozostałe 20% molekuł skupione jest w obrębie klastrów (SD_a).



Rys. 3.27. Zanik amplitudy sygnału echa stymulowanego, E_{STE} , w funkcji gradientu pola magnetycznego, g , obserwowany w fazie izotropowej D16 w temperaturach 135°C (a) i 125°C (b); stała dyfuzji D_i i zielona krzywa odnoszą się do dyfuzji translacyjnej w obszarach próbki o właściwościach izotropowych, natomiast stała D_a i niebieska krzywa – do procesu dyfuzji w obszarach o właściwościach anizotropowych (klastrach); D_\perp to współczynnik dyfuzji w kierunku prostopadłym do direktora

Do opisu tempa relaksacji protonów wywołanej procesem SD_i wykorzystano model Torrey'a – wzór (1.70). W modelu tym szybkość relaksacji podłużnej zależy m.in. od średnicy molekuly d oraz gęstości spinów n , stałej dyfuzji D_i i energii aktywacji E_i . W przypadku cząsteczki D16, $d \approx 5 \text{ \AA}$, natomiast $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Wartość n można obliczyć korzystając z następującego wzoru: $n = \rho N_A / MN_s$, przyjmując, że gęstość badanej substancji $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$, masa cząsteczkowa D16 $M = 551,72 \text{ g/mol}$, liczba spinów jądrowych $N_s = 44$, a N_A jest liczbą Avogadro. Wartość stałej dyfuzji D_i wyznaczono wcześniej metodą PFGSTE NMR. Energia aktywacji dla procesu SD_i została obliczona przy założeniu, że charakter zmian temperaturowej zależności współczynnika dyfuzji opisuje prawo Arrheniusa. Wynik dopasowania modelu Torrey'a do danych empirycznych przedstawiono na Rys. 3.25 (niebieska linia przerywana).

Relaksację NMR wywołaną dyfuzją molekuł w obrębie klastrów (SD_a) opisano z kolei modelem Žumer i Vilfan – wzór (1.71). Wkład ten wyróżniony jest na Rys. 3.25 pomarańczową linią przerywaną, a parametrami dopasowania jest energia aktywacji dla procesu SD_a oraz współczynnik dyfuzji w kierunku prostopadłym do direktora D_{\perp} . W przypadku dopasowania zaprezentowanego na Rys. 3.25 stała dyfuzji D_{\perp} jest tożsama ze stałą dyfuzji D_a , która została wyznaczona doświadczalnie (Rys. 3.27).

W zakresie niskich częstotliwości Larmora relaksację spin-sieć w fazie izotropowej D16 wywołują przede wszystkim fluktuacje parametru porządku (OPF). Model relaksacji podłużnej opisujący proces OPF jest wyrażony wzorami (1.79) i (1.80). Proces ten należy rozumieć jako przeskoki molekuł pomiędzy obszarami różniącymi się stopniem uporządkowania, który w tym konkretnym przypadku polega na ciągłym „przyłączaniu” i „odłączaniu się” molekuł ciekłego kryształu do/od klastrów. Wkład do relaksacji protonów opisujący proces OPF został oznaczony na Rys. 3.25 przerywaną linią w kolorze zielonym, gdzie parametrami dopasowania są: czynnik A_{OPF} oraz górna (ν_{\max}^{OPF}) i dolna (ν_{\min}^{OPF}) częstotliwość odcięcia. Parametr ν_{\min}^{OPF} zależy od właściwości lepkością fazy izotropowej oraz od rozmiaru klastrów ciekłokrystalicznych – im mniejsza dolna częstotliwość odcięcia, tym większy jest rozmiar klastrów.

Faza SmA

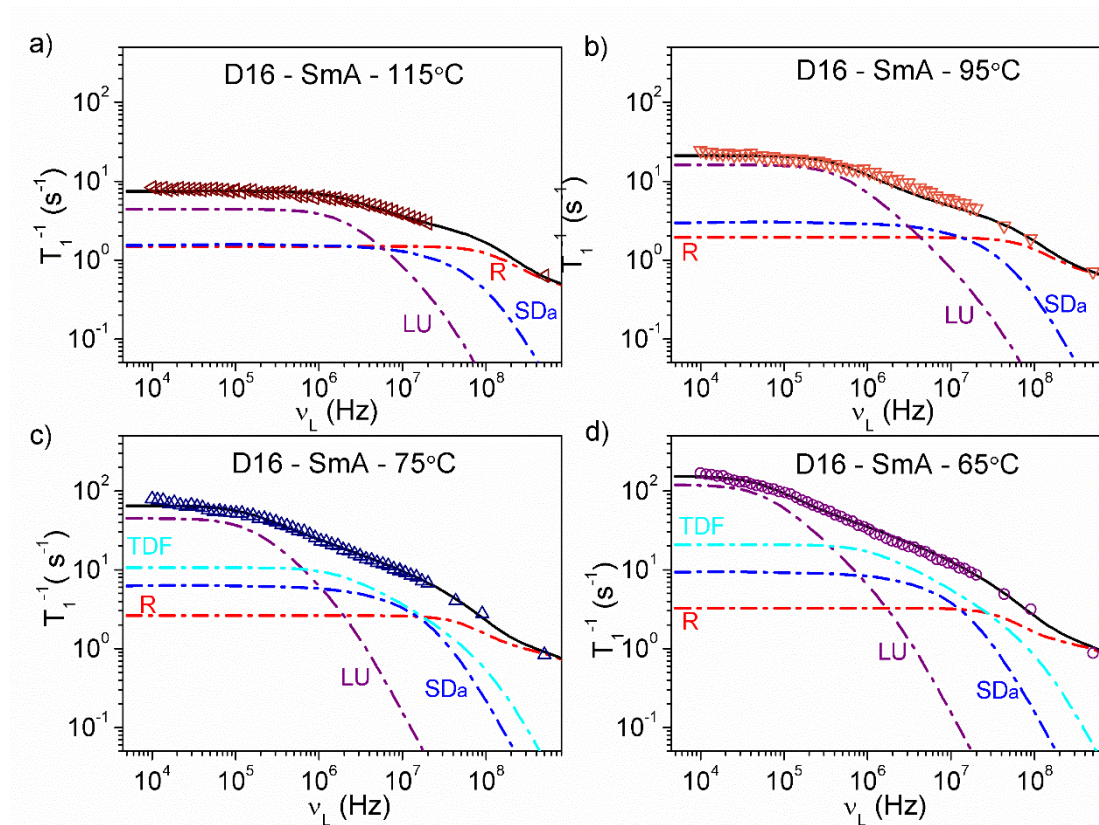
Analiza profili relaksacji NMRD zarejestrowanych w fazie SmA D16 pozwoliła zaobserwować i zidentyfikować lokalne oraz kolektywne procesy dynamiczne

występujące w tej fazie ciekłokrystalicznej oraz zaproponować następujące wkłady do opisu wypadkowej relaksacji spin-sieć protonów:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SmA}^{D16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SDa} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{LU}, \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SmA}^{D16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SDa} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{LU} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{TDF}. \quad (3.5)$$

Wzór (3.4) sprawdza się w wysokotemperaturowym zakresie fazy SmA, natomiast wyrażenie (3.5) – w zakresie niskotemperaturowym. Wyniki analizy zależności dyspersyjnych tempa relaksacji czasów T_1 przedstawiono na Rys. 3.28, a parametry dopasowania wzorów (3.4) i (3.5) do danych eksperymentalnych znajdują się w Tab. A2 (Załącznik 2).



Rys. 3.28. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmA ciekłego kryształu D16 wyznaczone w temperaturze 115°C (a), 95°C (b), 75°C (c) i 65°C (d); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.4) i (3.5) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach anizotropowych, LU – „falowanie” warstw smektycznych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek

W całym zakresie temperaturowym fazy SmA przyczynki do relaksacji protonów pochodzą od lokalnych procesów dynamicznych takich, jak rotacje (R) i samodyfuzja translacyjna (SD_a) molekuł ciekłego kryształu. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku fazy izotropowej, dominujący wkład do relaksacji układu w zakresie wysokich częstotliwości Larmora ($\nu_L > 4 \cdot 10^7$ Hz) pochodzi od rotacji molekuł wokół ich krótkich i długich osi (R). Relaksację podłużną wywołaną tego typu rotacjami opisano modelem Nordio – wzór (1.63). Zgodnie z tym podejściem tempo relaksacji spin-sieć protonów w fazach ciekłokrystalicznych zależy od parametru porządku S , którego wartości zostały wcześniej wyznaczone na podstawie badań spektroskopowych ¹⁹F NMR (Rys. 3.16).

Teoria, która opisuje magnetyczną relaksację jądrową wywołaną samodyfuzją translacyjną molekuł w ośrodku anizotropowym została opracowana przez Žumer i Vilfan – wzór (1.71). Relaksacja podłużna opisana tym modelem zależy od stałych dyfuzji. Z uwagi na krótki czas zaniku sygnału swobodnej precesji (FID) w fazach ciekłokrystalicznych D16 (rzędu kilku ms), który jest porównywalny z czasem narostu i czasem trwania impulsu gradientowego w metodzie PFGSTE NMR, techniki tej nie udało się wykorzystać do wyznaczenia współczynników dyfuzji w fazach ciekłokrystalicznych. Bazując na stałych dyfuzji wyznaczonych empirycznie w fazie izotropowej, wartości współczynników dyfuzji w stanie ciekłokrystalicznym zostały ostatecznie oszacowane na podstawie modelu Chu i Moroi [101]:

$$D_{\parallel} = D^{iso} [1 + 2S(1 - \rho)/(2\rho + 1)], \quad (3.6)$$

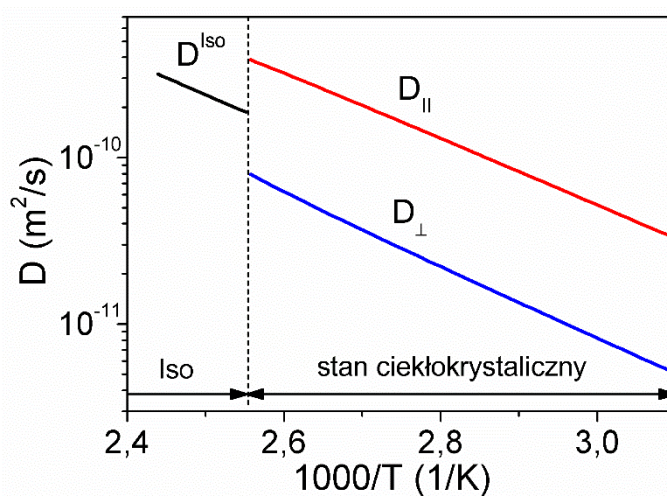
$$D_{\perp} = D^{iso} [1 - S(1 - \rho)/(2\rho + 1)], \quad (3.7)$$

gdzie D_{\perp} oraz D_{\parallel} oznaczają stałe dyfuzji w fazie ciekłokrystalicznej w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (równoległym i prostopadłym do direktora), D^{iso} jest współczynnikiem dyfuzji molekuł w fazie izotropowej, $\rho = \pi d/4l$, gdzie w przypadku ciekłego kryształu D16 $d = 5 \text{ \AA}$ i $l = 35 \text{ \AA}$ oznaczają odpowiednio średnicę i długość cząsteczki.

Przyjmując, że energia aktywacji procesu SD_a w fazach ciekłokrystalicznych jest porównywalna z energią aktywacji wyznaczoną w fazie izotropowej dla dyfuzji molekuł w klastrach, oszacowano wartości stałych dyfuzji D_{\perp} i D_{\parallel} w fazach ciekłokrystalicznych D16. Wyniki obliczeń zaprezentowano na Rys. 3.29.

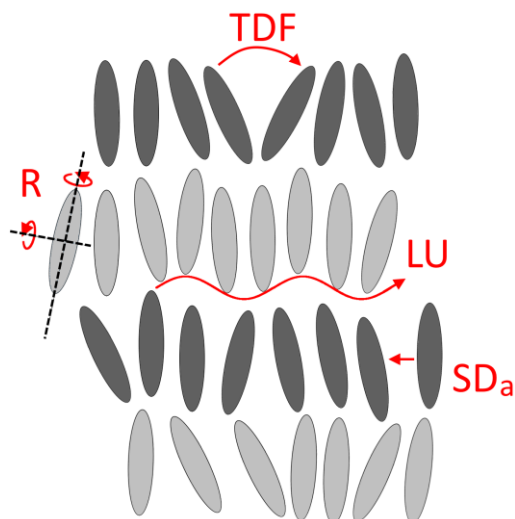
W kolejnym etapie analizy profili relaksacji NMRD założono, że dyfuzja prętopodobnych molekuł w fazach ciekłokrystalicznych traktowana jest w badanych

układach jako lokalny proces o zbliżonej charakterystyce temperaturowej (Rys. 3.29). Głównym celem powyższego założenia było oszacowanie rzędu wielkości współczynników dyfuzji w fazach ciekłokrystalicznych. Informacja ta znacząco upraszcza sposób opisu relaksacji podłużnej wywołanej procesem SD_a w każdym z układów ciekłokrystalicznych i pozwala na zredukowanie liczby parametrów dopasowania modeli teoretycznych do danych doświadczalnych. Weryfikacja przyjętych założeń jest celem dalszych badań, które wykraczają poza ramy niniejszej dysertacji. W przyszłości planowane jest wykonanie pomiarów współczynników dyfuzji w fazach ciekłokrystalicznych na Politechnice w Darmstadt (Niemcy) przy użyciu nadprzewodzących magnesów ze stałym gradientem pola magnetycznego rzędu 60 T/m.



Rys. 3.29. Temperaturowe zależności współczynników dyfuzji w fazach ciekłokrystalicznych oszacowane na podstawie stałych dyfuzji w fazie izotropowej zgodnie z modelem Chu i Moroi – wzory (3.6) i (3.7)

W fazie SmA ciekłego kryształu D16 oprócz lokalnej dynamiki cząsteczek można zaobserwować kolektywne fluktuacje molekuł. Jednym z takich procesów są tzw. „falowania” warstw smektycznych (LU – *layer undulations*), które w sposób poglądowy przedstawiono na Rys. 3.30. Model, który opisuje relaksację NMR wywołaną procesem LU można wyrazić za pomocą zależności (1.72)-(1.76), przy czym odpowiednia składowa wynikająca z dopasowania modelu teoretycznego do punktów eksperymentalnych została wyróżniona na Rys. 3.28 kolorem fioletowym. Jak wynika z przebiegu krzywej, zasadniczy wkład do wypadkowej relaksacji protonów w fazie SmA D16 pochodzący od procesu LU widoczny jest w zakresie niskich częstotliwości Larmora (poniżej 1 MHz).



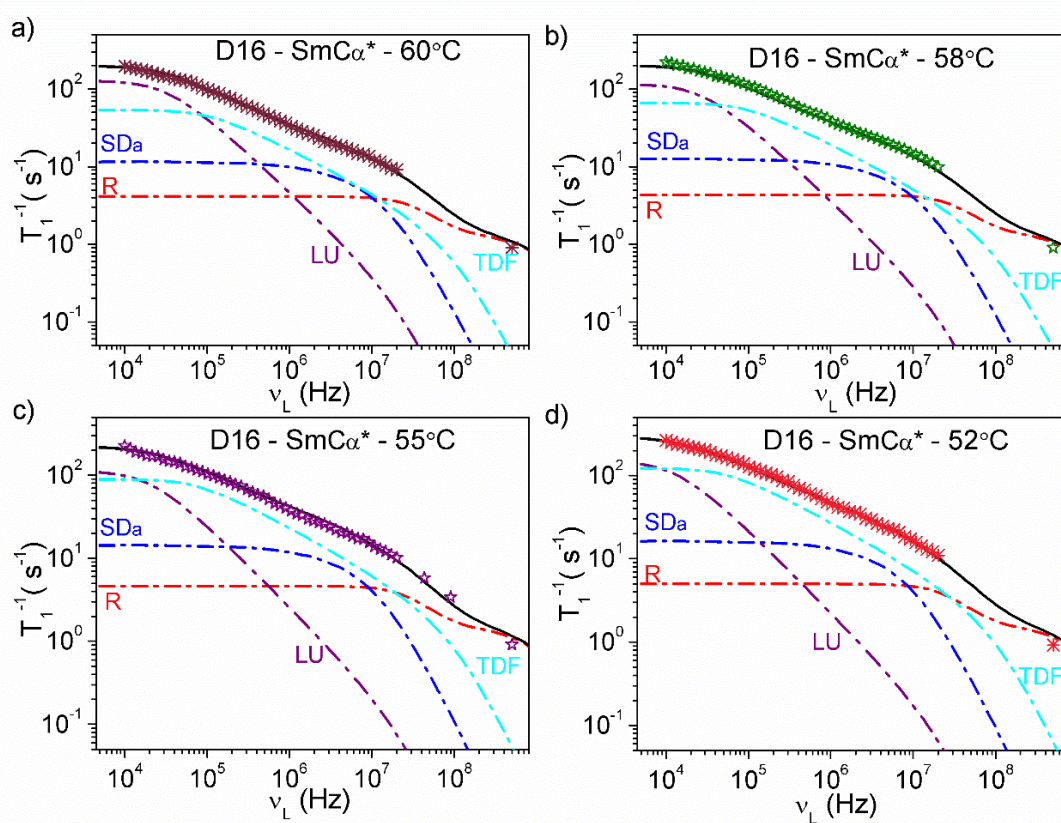
Rys. 3.30. Poglądowy rysunek przedstawiający molekularne procesy dynamiczne w fazach ciekłokrystalicznych: R i SD_a – procesy lokalne (odpowiednio rotacje i dyfuzja molekuł), LU i TDF – procesy kolektywne (odpowiednio „falowanie warstw smektycznych” i fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)

Jednym z parametrów, który charakteryzuje proces LU jest dolna częstotliwość odcięcia ν_{\min}^{LU} – wzór (1.76). Wielkość ta zależy od właściwości lepkością mezofazy oraz jest powiązana z domeną o największym rozmiarze, w obrębie której dochodzi do kolektywnych fluktuacji molekuł – zmniejszenie rozmiaru domen ciekłokrystalicznych skutkuje wzrostem wartości ν_{\min}^{LU} . Wiedząc, że poniżej ν_{\min}^{LU} funkcja $(1/T_1)_{\text{LU}}$ jest niezależna od częstości pomiarowej ν_L , można zaobserwować, że wraz z obniżeniem temperatury charakterystyczna częstotliwość odcięcia ν_{\min}^{LU} wyraźnie przesuwa się w kierunku niskich częstotliwości Larmora. Może to świadczyć o coraz większym zasięgu tego rodzaju kolektywnych drgań molekularnych.

W fazie SmA średni kąt θ pochylenia molekuł w warstwach (względem normalnej do warstw) jest równy 0° . Warunek ten może być również spełniony, gdy w obrębie warstw wystąpią domeny zbudowane z pochyłonych molekuł. W takim układzie poza procesem LU należy uwzględnić kolejny kolektywny proces dynamiczny polegający na zmianie kierunku pochylenia cząsteczek w warstwach (TDF – *tilting direction fluctuations*). Fluktuacje te zostały zaobserwowane w fazie SmA ciekłego kryształu D16, w zakresie kilkunastu stopni powyżej przejścia z fazy SmA do fazy SmC_a^* , w której prętopodobne cząsteczki są już pochyłone w całej objętości badanej próbki. Wkład do wypadkowej relaksacji protonów pochodzący od procesu TDF – zależność (1.72), zaznaczono na Rys. 3.28 kolorem cyjanowym.

Faza SmC_α^*

Analizując relaksację podłużną w fazie SmC_α^* ciekłego kryształu D16 zidentyfikowano następujące procesy dynamiczne: w zakresie wysokich częstotliwości Larmora – lokalne procesy R i SD_a oraz kolektywny proces TDF, natomiast w zakresie niskich częstotliwości – kolektywny proces LU. Wszystkie wymienione procesy molekularne znajdują swoje odzwierciedlenie w poszczególnych wkładach do relaksacji protonów, które przedstawiono na Rys. 3.31 w postaci linii przerywanych. Ciągłe linie na rysunku są wynikiem dopasowania wyrażenia (3.5) do punktów eksperymentalnych. Parametry dopasowania zamieszono w Tab. A3 (Załącznik 2).



Rys. 3.31. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmC_α^* ciekłego kryształu D16 wyznaczone w temperaturze 60°C (a), 58°C (b), 55°C (c) i 52°C (d); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.5) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach anizotropowych, LU – „falowanie” warstw smektycznych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)

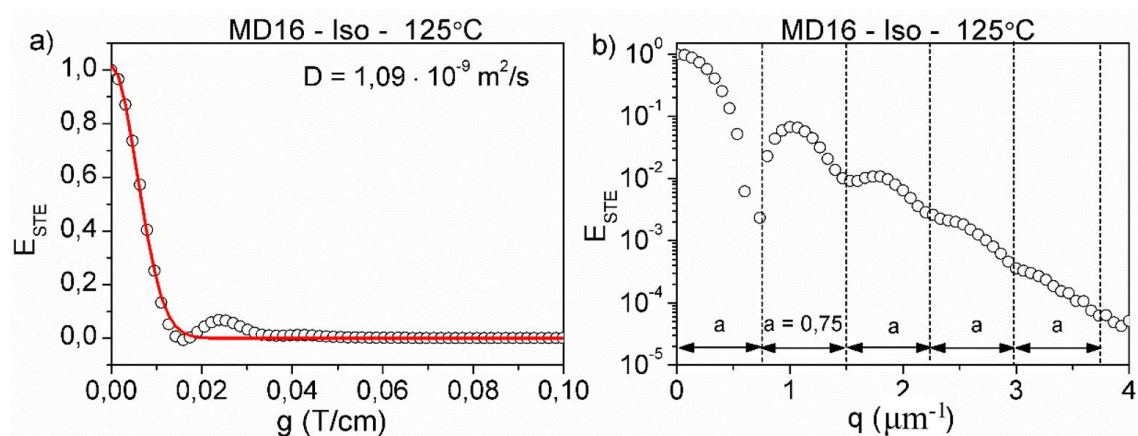
Zarówno procesy TDF, jak i LU odnoszą się do fluktuacji, które zależą od budowy fazy ciekłokrystalicznej (np. sposobu ustawienia molekuł w warstwach smektycznych). W porównaniu do fazy SmA , w fazie SmC_α^* proces LU ma dominujący wkład do

relaksacji spin-sieć w zakresie niższych częstotliwości Larmora ($\nu_L < 6 \cdot 10^4$ Hz). Proces TDF występuje w całym zakresie temperaturowym fazy SmC_α^* . Przejście z fazy SmA do SmC_α^* wiąże się z przesunięciem dolnej częstotliwości odcięcia dla TDF, ν_{\min}^{TDF} , w kierunku niższych wartości, co wskazuje na wzrost maksymalnego zasięgu tych fluktuacji. Ponadto wkład do relaksacji podłużnej układu związany z procesem TDF w fazie SmC_α^* jest większy niż w fazie SmA . Jednym z parametrów, które mogą wpłynąć na szybkość relaksacji wywołanej procesem TDF w fazach smektycznych typu C i C^* jest kąt pochylenia molekuł w warstwach smektycznych θ . Jak już wcześniej przedstawiono na Rys. 3.17, temperaturową zależność kąta θ w fazie SmC_α^* D16 wyznaczono na podstawie badań spektroskopowych ^{19}F NMR.

B. Mieszanka MD16 ciekłego kryształu z monomerem

Faza izotropowa

Domieszkowanie czystego ciekłego kryształu D16 molekułami monomeru HDDM znacząco wpłynęło na dynamikę mieszaniny MD16. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów współczynnika dyfuzji metodą PFGSTE NMR wykazano charakterystyczne zmiany w samoorganizacji molekuł ciekłego kryształu w fazie izotropowej. Pomiarzy zostały wykonane na jądrach izotopu ^{19}F , co pozwoliło wyeliminować wpływ monomeru na sygnał NMR, który w tym przypadku pochodził wyłącznie od cząsteczek ciekłokrystalicznych – na molekułę D16 przypada jeden atom fluoru. Wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowano na Rys. 3.32a.



Rys. 3.32. Zanik amplitudy echa spinowego, E_{STE} , w funkcji gradientu pola magnetycznego, g , (a) oraz w funkcji wektora falowego sieci odwrotnej, q , (b) w mieszaninie MD16 ciekłego kryształu D16 z monomerem HDDM; czerwona linia oznacza dopasowanie wzoru (2.5) do punktów doświadczalnych; D – stała dyfuzji odnosząca się do czerwonej krzywej

Dla fazy izotropowej w ciekłym kryształach D16 zależność $E_{STE}(g)$ ma postać funkcji dwueksponencjalnej (Rys. 3.27), podczas gdy dla mieszaniny MD16 – funkcji oscylującej, która zanika w sposób eksponencjalny (Rys. 3.32a). Zgodnie z literaturą przedmiotu powodem pojawienia się takich oscylacji mogą być np. prądy konwekcyjne, które występują w próbce na skutek powstałych gradientów temperatury. Takie efekty obserwowane były wcześniej w układach o małej lepkości, np. w mentonie rozpuszczonym w acetonie, czy strychninie rozpuszczonej w $CDCl_3$ [102]. Z drugiej strony oscylacje, o których mowa były obserwowane w różnego rodzaju układach porowatych, emulsjach, czy zawiesinach [103–106]. W przypadku tych substancji sugerowano, że charakterystyczne oscylacje $E_{STE}(g)$ świadczą o obecności w układzie struktury periodycznej, na której „rozpraszają się” dyfundujące molekuly. Jeżeli parametr a zostanie zdefiniowany, jako odległość pomiędzy minimami na wykresie $E_{STE}(q)$, gdzie $q = (2\pi)^{-1}\gamma\delta g$ (q jest wektorem falowym sieci odwrotnej, γ to współczynnik magnetogiryczny badanego jądra atomowego, δ oznacza czas trwania impulsu gradientowego), to $1/a$ oznacza średnią odległość pomiędzy obiektami, na których molekuly ulegają rozproszeniu.

Na Rys. 3.32b została zaprezentowana zależność $E_{STE}(q)$ dla fazy izotropowej MD16. Odległość pomiędzy minimami $a = 0,75 \mu\text{m}^{-1}$. Wynika z tego, że średnia odległość pomiędzy centrami rozpraszania molekuł ciekłego kryształu wynosi $1/a = 1,33 \mu\text{m}$.

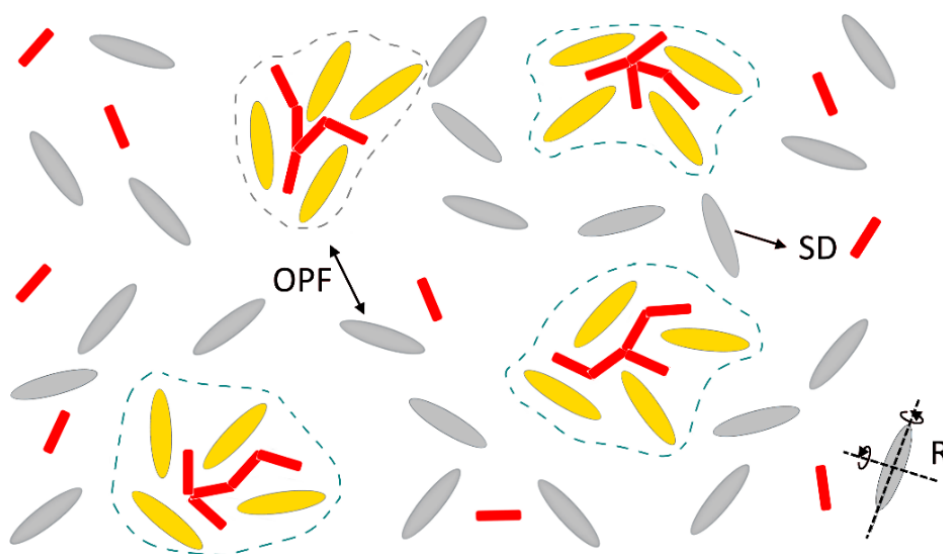
W celu wyznaczenia odległości x , jaką jest w stanie przebyć molekula w kontrolowanym w trakcie pomiaru czasie dyfuzji Δ , można posłużyć się równaniem Einsteina-Smoluchowskiego [107]:

$$\langle x \rangle^2 = 2D\Delta. \quad (3.8)$$

Zakładając, że wartość współczynnika dyfuzji, D , molekuł ciekłego kryształu w fazie izotropowej mieszaniny MD16 dla $T = 125^\circ\text{C}$ jest rzędu $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ (Rys. 3.32a), a czas, w którym dokonywany jest pomiar dyfuzji $\Delta = 20 \text{ms}$, maksymalna odległość jaką może wówczas przebyć molekula D16 wynosi około $6,3 \mu\text{m}$. Liczbę rozproszeń molekuly ciekłego kryształu można oszacować po uwzględnieniu odległości pomiędzy przeszkodami ($1/a = 1,33 \mu\text{m}$). Z powyższych szacunków wynika, że w badanym układzie molekula D16 w czasie Δ może prawie pięciokrotnie ulec rozproszeniu na napotkanych przeszkodach.

Obiekty, na których mogą rozprasać się molekuly ciekłego kryształu w fazie izotropowej mieszaniny MD16 schematycznie zwizualizowano na Rys. 3.33. Przyjmując,

że na reaktywność cząsteczek monomeru może mieć wpływ wysoka temperatura (np. 125°C) [108], oraz że w trakcie pomiaru współczynnika dyfuzji próbka przebywała w niej przez około 40 minut, nie można wykluczyć, iż w badanym układzie dochodzi do aktywowanej termicznej częściowej polimeryzacji, w wyniku której mogą formować się fragmenty sieci polimerowej – czerwone linie na Rys. 3.33. Molekuły ciekłego kryształu otaczające fragmenty powstałych nici polimerowych (cząsteczki oznaczone kolorem żółtym) mogą wówczas z nimi oddziaływać i tym samym tworzyć większe obiekty, na których rozpraszają się pozostałe molekuły D16 ośrodka izotropowego (oznaczone szarym kolorem).



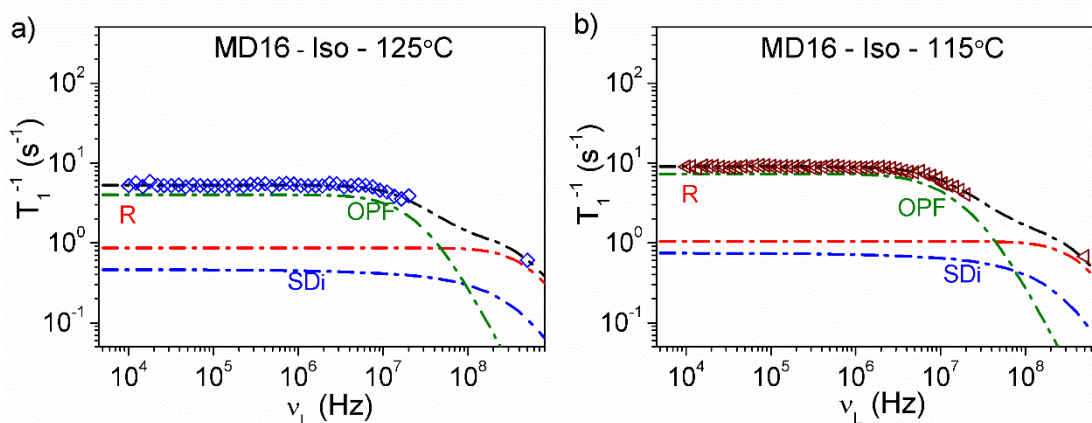
Rys. 3.33. Molekularne procesy dynamiczne w fazie izotropowej MD16: kolorami szarym i żółtym zaznaczono molekuły ciekłego kryształu, a czerwonym cząsteczki monomeru

Mając na uwadze powyższe założenia, tempo relaksacji spin-sieć protonów w fazie izotropowej mieszaniny MD16 wyrażono następującą zależnością:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{ISO}^{MD16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_i} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{OPF} \quad (3.9)$$

gdzie poszczególne człony sumy oznaczają: rotacje cząsteczek (R), dla których tempo relaksacji spin-sieć wyrażone jest modelem Nordio – wzory (1.63)-(1.67), samodyfuzję translacyjną (SD_i) opisaną modelem Torrey'a – wzór (1.70) oraz proces OPF, rozumiany jako oddalanie/zbliżanie się molekuł ciekłokrystalicznych od/do fragmentów sieci polimerowej, gdzie tempo relaksacji opisuje wzór (1.79).

Wyniki dopasowania wzoru (3.9) do punktów doświadczalnych zaprezentowano na Rys. 3.34, a parametry obliczeń zamieszczono w Tab. B1 (Załącznik 2).



Rys. 3.34. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie izotropowej mieszaniny MD16 (punkty) wyznaczone w temperaturze 125°C (a) i 115°C (b); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.9) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_i – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach izotropowych, OPF – fluktuacje parametru porządku)

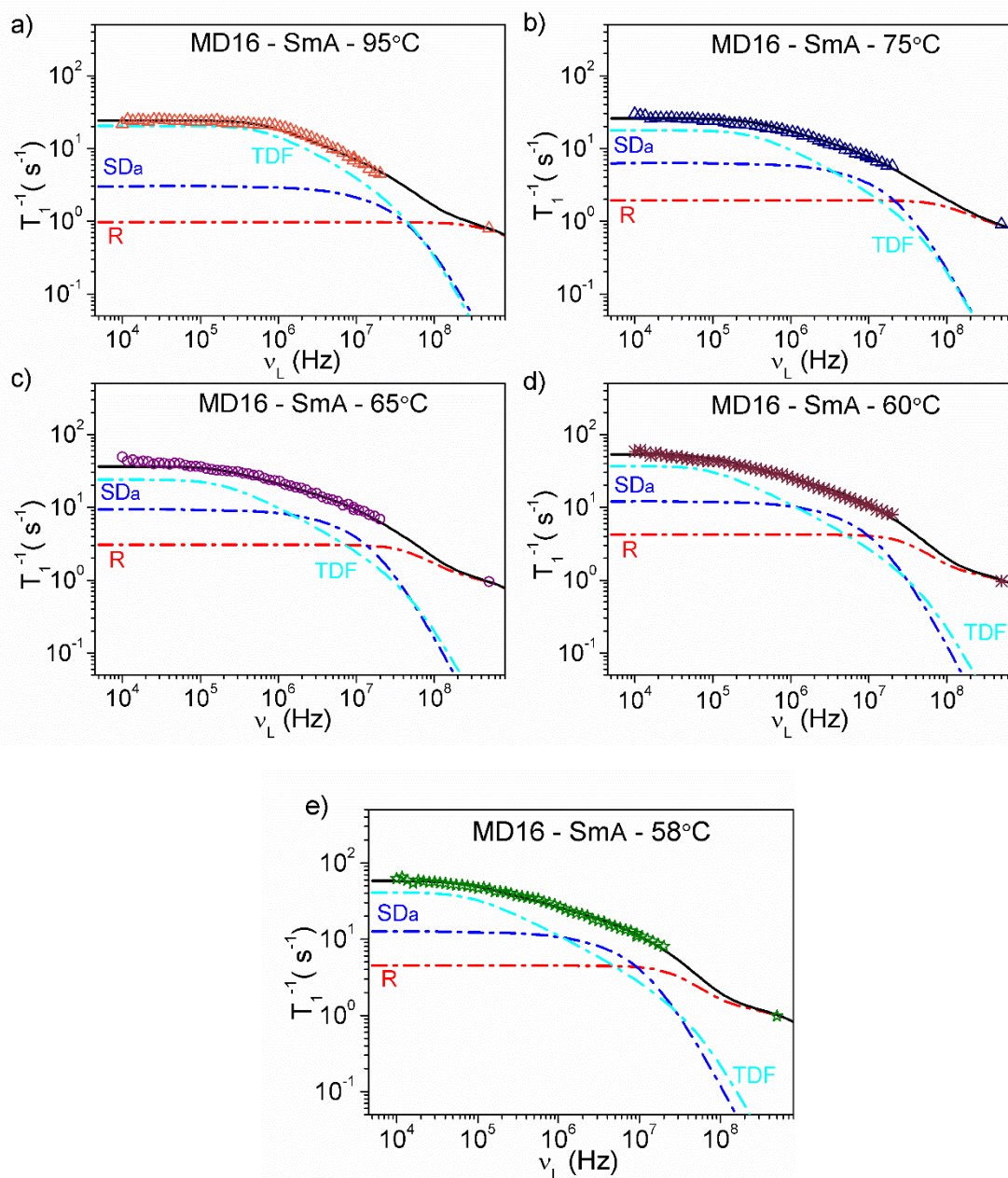
Faza SmA

Dla mieszaniny MD16 w fazie SmA zaproponowano następującą zależność opisującą wypadkową relaksację spin-sieć protonów:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SmA}^{MD16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SDa} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{TDF}, \quad (3.10)$$

gdzie poszczególne wkłady odnoszą się do rotacji i samodyfuzji translacyjnej cząsteczek ciekłokrystalicznych (odpowiednio człony R i SD_a) oraz do procesu TDF. Parametry dopasowania wyrażenia (3.10) do danych doświadczalnych znajdują się w Tab. B2 (Załącznik 2), przy czym dla rotacji zastosowano wzory (1.63)-(1.67), dla samodyfuzji translacyjnej – zależność (1.71), a dla procesu TDF – wzór (1.72). W fazie SmA mieszaniny MD16 występuje wyłącznie proces TDF (Rys. 3.35). Oznacza to, że w układzie tym proces LU jest blokowany przez molekuly monomeru, co może wynikać z dipolowych własności cząsteczek ciekłego kryształu D16 (Tab. 2.1) i monomeru HDDM (Tab. 2.2) – molekula ciekłego kryształu D16 składa się z aromatycznego rdzenia (część polarna) oraz dwóch łańcuchów alifatycznych (fragmenty niepolarne), natomiast cząsteczka HDDM przypomina budową łańcuch alifatyczny, a symetryczny rozkład atomów tlenów wskazuje, że moment dipolowy tej molekuly jest bliski zeru. W takim układzie polarne rdzenie cząsteczek ciekłokrystalicznych będą ze sobą oddziaływać, a molekuly monomeru najprawdopodobniej ustawią się w pobliżu niepolarnych łańcuchów bocznych tych cząsteczek. Takie ustawienie molekuł monomeru może

blokować proces LU polegający na „falowaniu” warstw molekuł i wywoływać proces TDF. Niemniej potwierdzenie powyższych założeń wymaga dalszych badań, na przykład przy użyciu symulacji komputerowych za pomocą pakietów do obliczeń kwantowo-mechanicznych, typu Gaussian.

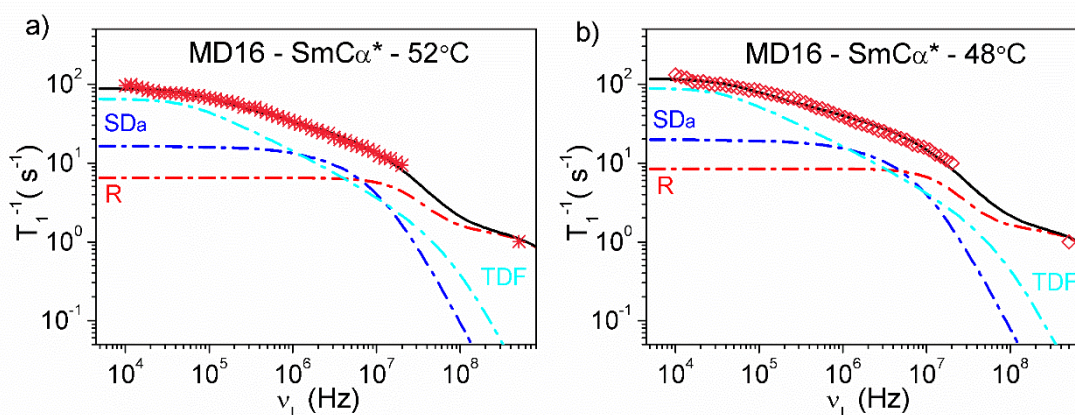


Rys. 3.35. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmA mieszaniny MD16 wyznaczone w temperaturach 95°C (a), 75°C (b), 65°C (c), 60°C (d) i 58°C (e); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.10) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach anizotropowych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)

Faza SmC_α^*

Relaksacja spin-sieć protonów w fazie SmC_α^* w mieszaninie MD16 (Rys. 3.36) jest powodowana tymi samymi molekularnymi procesami dynamicznymi, co w fazie SmA.

W fazie SmC_α^* występują zarówno szybkie lokalne procesy takie, jak R, czy SD_a oraz znacznie wolniejsze kolektywne fluktuacje – proces TDF. Do opisu relaksacji spin-sieć wykorzystano w tym przypadku analogiczne wyrażenie jak dla fazy SmA – tj. wzór (3.10). Parametry dopasowania zastosowanego modelu do danych doświadczalnych zostały zebrane w Tab. B3 (Załącznik 2).



Rys. 3.36. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmC_α^* mieszaniny MD16 wyznaczone w temperaturze 52°C (a) i 48°C (b); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.10) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzja translacyjna, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)

C. Układ polimerowo-ciekłokrystaliczny PD16

Faza izotropowa

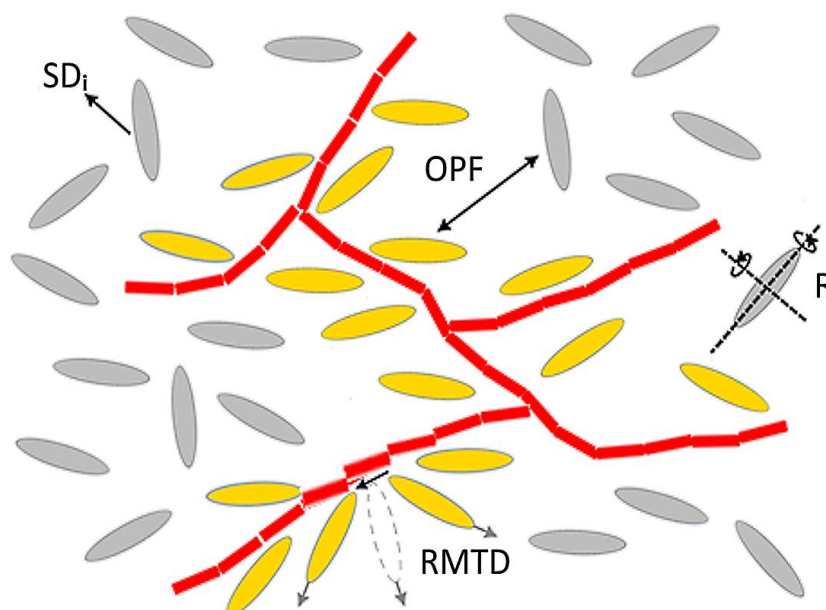
Na podstawie analizy danych doświadczalnych ^1H NMRD zgromadzonych w fazie izotropowej dla układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16 zaobserwowano cztery molekularne procesy dynamiczne, które schematycznie zilustrowano na Rys. 3.37.

Zgodnie z przyjętym modelem, do opisu relaksacji spin-sieć protonów wykorzystano następujące wyrażenie:

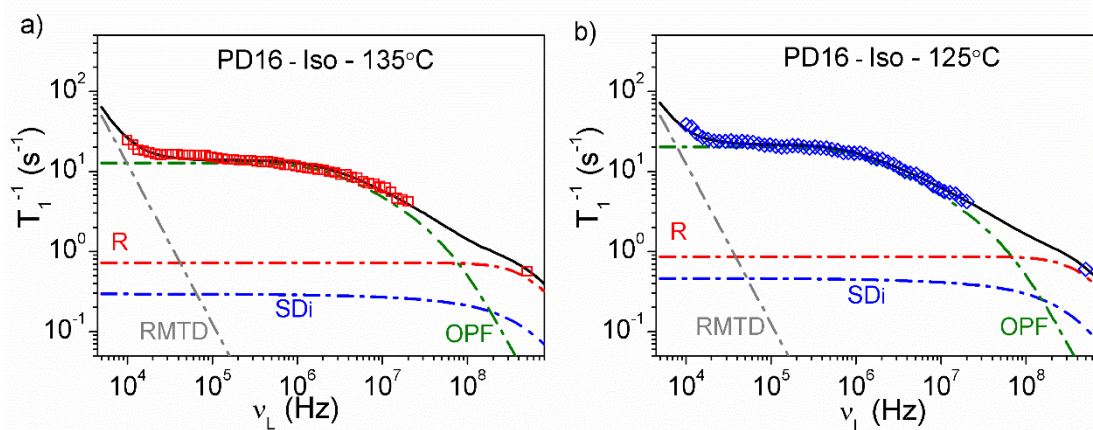
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{ISO}}^{\text{PD16}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{SD}_i} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{OPF}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{RMTD}}, \quad (3.11)$$

gdzie R oznacza rotacje molekuł, SD_i – samodyfuzję translacyjną w ośrodku o właściwościach izotropowych, OPF – fluktuacje parametru porządku, RMTD – rotacje wywołane dyfuzją translacyjną. Wynik dopasowania równania (3.11) do danych

doświadczalnych został przedstawiony na Rys. 3.38, a parametry dopasowania zestawiono w Tab. C1 (Załącznik 2).



Rys. 3.37. Molekularne procesy dynamiczne obserwowane w fazie izotropowej PD16: R – rotacje molekuł, SD_i – samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach izotropowych, OPF – fluktuacje parametru porządku, RMTD – rotacje wywołane dyfuzją translacyjną; kolorem szarym i żółtym zaznaczono molekuły ciekłego kryształu, a czerwonym – sieć polimerową



Rys. 3.38. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie izotropowej PD16 wyznaczone w temperaturze 135°C (a) i 125°C (b); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.11) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_i – samodyfuzję translacyjną, OPF – fluktuacje parametru porządku, RMTD – rotacje wywołane dyfuzją translacyjną)

Podobnie jak w przypadku D16 i MD16, w fazie izotropowej układu PD16 zaobserwowano takie procesy dynamiczne, jak: rotacje (R), samodyfuzję translacyjną o charakterze izotropowym (SD_i) oraz fluktuacje parametru porządku (OPF).

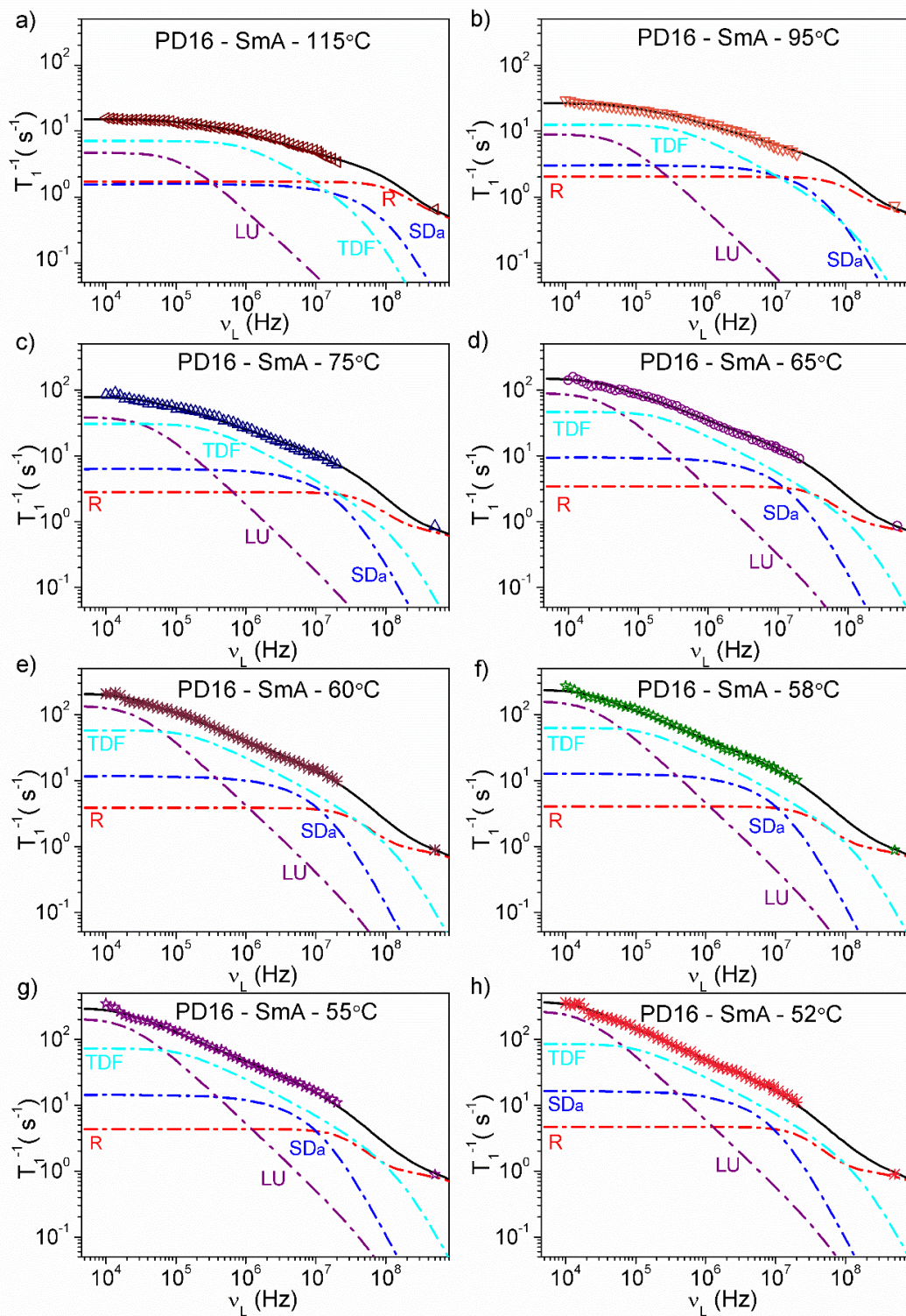
Modyfikacja wyrażenia (3.11) w stosunku do wzoru (3.9) zastosowanego w fazie izotropowej mieszaniny polega na uwzględnieniu procesu RMTD. Proces ten występuje na skutek oddziaływania matrycy polimerowej z molekułami ciekłego kryształu. Powolne fluktuacje molekuł wywołane procesem RMTD wnoszą istotny wkład do relaksacji układu szczególnie przy niskich częstotliwościach Larmora i są przyczyną wyraźnego wzrostu tempa relaksacji protonów w zakresie częstotliwości poniżej $2 \cdot 10^4$ Hz. Proces RMTD dotyczy jedynie molekuł ciekłokrystalicznych znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie sieci polimerowej – cząsteczki zaznaczone żółtym kolorem na Rys. 3.37. Rotacje tych molekuł są wymuszane na skutek przemieszczania się cząsteczek wzdłuż nieregularnej powierzchni matrycy polimerowej.

Fazy SmA i SmC_a*

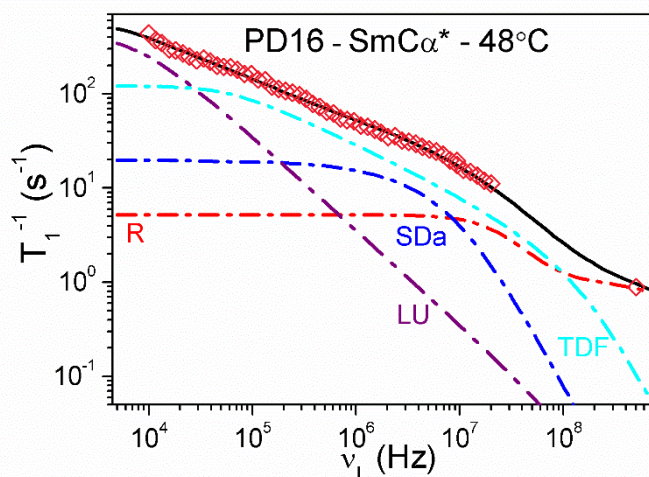
W wyniku obniżenia temperatury i przejścia układu z fazy izotropowej do ciekłokrystalicznej proces RMTD nie powoduje już tak wyraźnego wzrostu tempa relaksacji spin-sieć protonów w zakresie niskich częstotliwości Larmora, jak to było obserwowane w fazie izotropowej (Rys. 3.39 i Rys. 3.40).

W fazie izotropowej oddziaływanie sieci polimerowej z molekułami ciekłego kryształu ma charakter lokalny, ponieważ sieć polimerowa oddziałuje na poszczególne molekuły ciekłego kryształu znajdujące się w jej bezpośrednim otoczeniu. Obniżenie temperatury skutkuje pojawieniem się silnych oddziaływań pomiędzy molekułami ciekłokrystalicznymi. W takim układzie należy raczej rozważać oddziaływanie sieci polimerowej nie z pojedynczymi molekułami, a z grupami oddziałujących ze sobą cząsteczek ciekłego kryształu. Sieć polimerowa może wówczas powodować spowolnienie procesu RMTD w fazie izotropowej i przesunięcie obserwowanego procesu relaksacji w kierunku niższych częstotliwości. Wyniki eksperymentalne przedstawione na Rys. 3.39 wydają się potwierdzać tę hipotezę, gdzie na podstawie zależności dyspersyjnych tempa relaksacji protonów wkład pochodzący od procesu RMTD staje się zaniedbywalny w zakresie niskich częstotliwości Larmora. Z tego względu do opisu relaksacji spin-sieć protonów w fazach SmA i SmC_a* zaproponowano następujące wyrażenie:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{SmA}^{PD16} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_R + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{SD_a} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{LU} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{TDF}. \quad (3.12)$$



Rys. 3.39. Zależności dyspersyjne tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmA układu PD16 wyznaczone w temperaturach 115°C (a), 95°C (b), 75°C (c), 65°C (d), 60°C (e), 58°C (f), 55°C (g) i 52°C (h); linie ciągłe – wynik dopasowania zależności (3.12) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzję translacyjną w ośrodku o właściwościach anizotropowych, LU – „falowanie” warstw smektycznych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)



Rys. 3.40. Przykładowa zależność dyspersyjna tempa relaksacji spin-sieć protonów w fazie SmC_α^* układu PD16 wyznaczona w temperaturze 48°C ; linie ciągłe – wynik dopasowania wzoru (3.12) do punktów doświadczalnych, linie przerywane – poszczególne wkłady do relaksacji układu (R – rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzję translacyjną w ośrodku o właściwościach anizotropowych, LU – „falowanie” warstw smektycznych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek)

gdzie R oznacza rotacje molekuł, SD_a – samodyfuzję translacyjną w ośrodku o właściwościach anizotropowych, LU – „falowanie” warstw smektycznych, TDF – fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek. Otrzymane parametry dopasowania wzoru (3.12) do punktów doświadczalnych zostały przedstawione w Tab. C2 i Tab. C3 (Załącznik 2).

Jak wynika z Rys. 3.39 i Rys. 3.40 w fazach ciekłokrystalicznych w układzie PD16 niezależnie od temperatury i w zakresie niskich częstotliwości Larmora dominujący wkład do relaksacji układu pochodzi od „falowania” warstw smektycznych. Ten proces dynamiczny nie występował w mieszaninie ciekłego kryształu z monomerem, ale był aktywny w czystym ciekłym kryształ. Niezależnie od analizowanego układu ciekłokrystalicznego, wraz z obniżeniem temperatury dolna częstotliwość odcięcia dla procesu LU przesuwają się w kierunku mniejszych wartości ν_L (poniżej ν_{\min}^{LU} tempo relaksacji nie zależy od ν_L). W fazie SmC_α^* dolna częstotliwość odcięcia nie jest już widoczna w oknie pomiarowym ($\nu_{\min}^{\text{LU}} < 10 \text{ kHz}$).

Poza procesem LU w fazach ciekłokrystalicznych PD16 zaobserwowano również inny rodzaj kolektywnych fluktuacji molekularnych – proces TDF. Jak wynika z przebiegu profili relaksacji zamieszczonych na Rys. 3.39, proces ten odgrywa istotną rolę w relaksacji układu w zakresie wyższych częstotliwości Larmora. Ponadto wraz

z obniżeniem temperatury poszerza się zakres częstotliwości, w którym proces TDF wnosi dominujący wkład do relaksacji protonów.

Analiza profili ^1H NMRD, która została przeprowadzona dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu spolimeryzowanego PD16 pozwoliła na wyznaczenie ważnych parametrów fizycznych, takich jak m.in. molekularne czasy korelacji, energie aktywacji poszczególnych procesów, częstotliwości odcięcia, czy stałe dyfuzji.

W kolejnym fragmencie dysertacji zostaną porównane i omówione temperaturowe zależności wybranych parametrów fizycznych, które zostały wyznaczone dla zbadanych układów ciekłokrystalicznych na podstawie przeprowadzonej analizy wyników NMRD.

D. Temperaturowe zależności rotacyjnych czasów korelacji

Temperaturowe zależności czasów korelacji dla rotacji wokół krótkiej (τ_x) i długiej (τ_z) osi molekularnej zaprezentowano na Rys. 3.41 (zobacz również Załącznik 2 – Rys. Z2.1 i Rys. Z2.2). Rotacyjne czasy korelacji (punkty na rysunku) zostały wyznaczone na podstawie analizy dyspersyjnych zależności tempa relaksacji spin-sieć protonów, $1/T_1$, przeprowadzonej wcześniej dla czystego kryształu D16, mieszaniny MD16 oraz układu z polimerem PD16. Linie ciągłe na rysunku są wynikiem symulacji danych empirycznych zgodnie z prawem Arrheniusa.

Jak wynika z rysunku, zakresy temperaturowe mezofaz znacząco różnią się od siebie w zależności od badanego układu ciekłokrystalicznego. Z uwagi na czytelność wykresów temperatury przejść fazowych dla danego układu zamieszczono w Tab. 3.3.

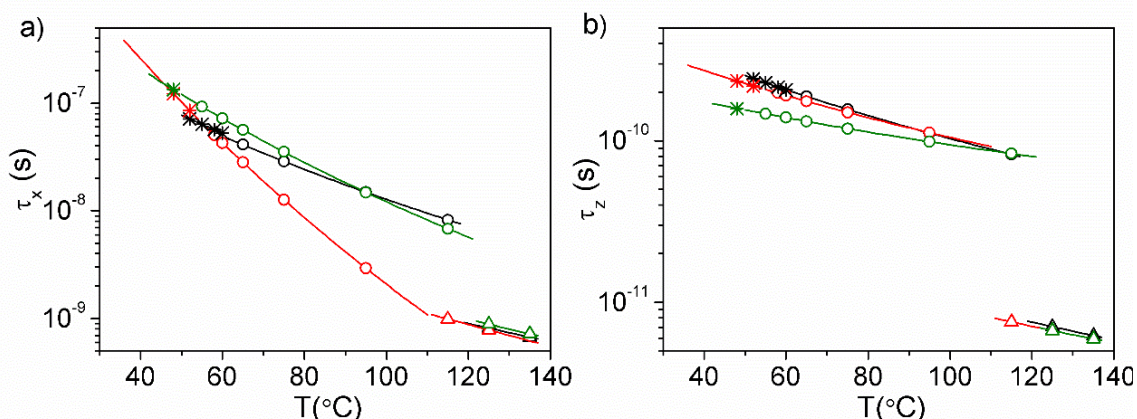
Tab. 3.3. Sekwencje fazowe ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu polimer-ciekły kryształ PD16

Układ	Sekwencja faz
D16	Iso 119°C SmA 60°C SmC $_{\alpha}^*$ 50°C SmC $_{\beta}^*$ 36°C Cr
MD16	Iso 105°C SmA 55°C SmC $_{\alpha}^*$ 36°C Cr
PD16	Iso 122°C SmA 50°C SmC $_{\alpha}^*$ 42°C Cr

Czas korelacji jest miarą ruchliwości rotacyjnej molekuł. Dla szybkiej dyfuzji rotacyjnej cząsteczek ciekłego kryształu czasy pomiędzy kolejnymi przeskokami molekuł są krótsze, niż w przypadku procesu wolniejszego. Z przeprowadzonej analizy wynika, że czasy korelacji wyznaczone w danej temperaturze dla rotacji wokół krótkiej osi molekularnej są dłuższe ($7 \cdot 10^{-10} \text{ s} < \tau_x < 4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$) w stosunku do czasów korelacji wyznaczonych dla rotacji wokół osi długiej ($6 \cdot 10^{-12} \text{ s} < \tau_z < 3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$), co jest zgodne

z przewidywaniami, iż rotacja molekuł prętopodobnych wokół ich krótkich osi jest znacznie bardziej utrudniona, niż rotacja wokół długich osi molekularnych.

Przejście z fazy izotropowej do stanu ciekłokrystalicznego wiąże się z uporządkowaniem molekuł charakterystycznym dla danej fazy. W fazach smektycznych elipsoidalne molekuly tworzą warstwy, a ich długie osie ustawione są średnio równoległe do normalnej do warstw smektycznych. Jak wynika z przeprowadzonej analizy, w takim układzie wzrasta bariera energetyczna dla dyfuzji rotacyjnej. Energia aktywacji, E_x , dla rotacji molekuł wokół długich osi w fazach smektycznych MD16 wynosi około 78 kJ/mol, podczas gdy w układzie z polimerem PD16 – 46 kJ/mol, a dla czystego ciekłego kryształu – 22 kJ/mol. Krótsze czasy korelacji τ_z oraz mniejszą energię aktywacji E_z wyznaczoną w fazie SmA w układzie PD16, niż w D16 i MD16 można powiązać z obecnością domen ciekłokrystalicznych. W PD16 molekuly w domenach oddziałują z mniejszą liczbą cząsteczek, niż ma to miejsce w układzie niedomieszkowanym i w mieszaninie. Wypadkowy potencjał działający na każdą z cząsteczek zostaje dzięki temu zmniejszony, co jest bezpośrednio związane z obniżeniem energii aktywacji.



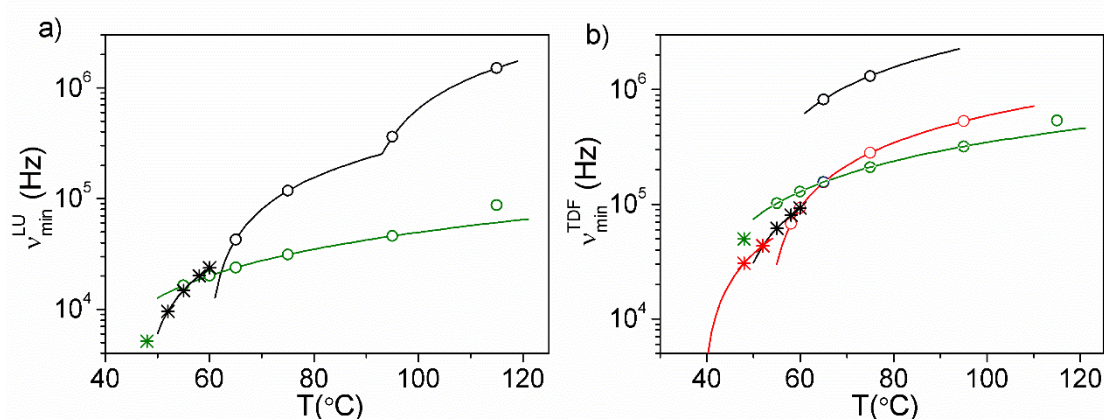
Rys. 3.41. Temperaturowe zależności czasów korelacji wyznaczone dla rotacji cząsteczek ciekłego kryształu wokół krótkiej (a) i długiej (b) osi molekularnej; punkty w kolorze czarnym, czerwonym i zielonym odnoszą się odpowiednio do układu D16, MD16 i PD16, przy czym trójkąty oznaczają zakres temperaturowy fazy izotropowej, kółka – fazy SmA, a gwiazdki – fazy SmC_α^* ; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na podstawie prawa Arrheniusa

Charakter zależności $\tau_x(T)$ oraz $\tau_z(T)$ nie ulega zmianie przy przejściu z fazy SmA do SmC_α^* . Z uwagi na wzrost lepkości układów podczas obniżenia temperatury najdłuższe czasy korelacji występują w fazach SmC_α^* . Zarówno czasy korelacji, jak i współczynniki dyfuzji wyznaczone dla badanych układów, przyjmują wartości tego samego rzędu, co w podobnych układach ciekłokrystalicznych [61,109,110].

E. Temperaturowe zależności częstotliwości odcięcia ν_{\min}

Obecność fluktuacji o kolektywnym charakterze jest cechą charakterystyczną faz ciekłokrystalicznych. Dolną częstotliwość odcięcia ν_{\min} wyznaczono w wyniku dopasowania odpowiedniego modelu magnetycznej relaksacji jądrowej do danych empirycznych. Parametr ten jest wyrażony wzorem (1.76) dla procesu LU i TDF, a jego wartość zależy od właściwości lepko-sprężystych ośrodka oraz od maksymalnej wartości długości korelacji – im większy jest zasięg kolektywnych fluktuacji molekuł, tym mniejsza częstotliwość odcięcia, ν_{\min} .

Na Rys. 3.42 przedstawiono temperaturowe zależności dolnych częstotliwości odcięcia dla procesów LU i TDF (zobacz również Załącznik 2 – Rys. Z2.3 i Rys. Z2.4). Jak wynika z wykresów, częstotliwość odcięcia maleje wraz z obniżaniem temperatury w całym zakresie istnienia mezofaz. Obecność domieszki w postaci monomeru w MD16, jak również obecność sieci polimerowej w PD16, powoduje wzrost lepkości tych układów w stosunku do czystego ciekłego kryształu D16. Wielkość ν_{\min} jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości fazy, stąd w fazie SmA zarówno dla mieszaniny MD16, jak i układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16 dolna częstotliwość odcięcia przyjmuje mniejsze wartości niż w fazie SmA ciekłego kryształu D16.



Rys. 3.42. Temperaturowe zależności dolnych częstotliwości odcięcia dla procesów LU (a) i TDF (b); punkty w kolorze czarnym, czerwonym i zielonym odnoszą się odpowiednio do układu D16, MD16 i PD16, przy czym kółka oznaczają zakres temperaturowy fazy SmA, a gwiazdki – fazy SmC_α^* ; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na podstawie empirycznej zależności $\nu_{\min} = \nu_0 + \nu_1(T - T_{\text{ref}})$, gdzie ν_0 i ν_1 są parametrami dopasowania odpowiedniego modelu do danych doświadczalnych, a T_{ref} – temperaturą referencyjną

Przejścia pomiędzy fazami ciekłokrystalicznymi dla każdej z badanych substancji wiążą się ze skokową zmianą wartości dolnej częstotliwości odcięcia. Po przejściu z fazy SmA do SmC_α^* wszystkie molekuły pochylają się i maleje grubość warstw

smektycznych. Układ w fazie SmC_α^* staje się bardziej „upakowany”, dzięki czemu kolektywne drgania molekuł mogą rozchodzić się na większe odległości.

Z Rys. 3.42 wynika, że największy skok wartości $\nu^{\text{TDF}}_{\text{min}}$ obserwowany jest w przejściu $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ dla czystego ciekłego kryształu D16. Ochładzanie układu z fazy izotropowej powoduje, że w zakresie niskotemperaturowym SmA (przed przejściem do SmC_α^*) molekuly zaczynają się pochylać. Pochylone molekuly tworzą domeny o stosunkowo niedużym rozmiarze, co determinuje fluktuacje TDF i dużą wartość częstotliwości odcięcia $\nu^{\text{TDF}}_{\text{min}}$ w porównaniu do wartości wyznaczonej dla SmA MD16 lub PD16. Po przejściu do fazy SmC_α^* sytuacja się zmienia i molekuly nie są już pochylone w niewielkich obszarach, ale w całej objętości próbki. Skutkuje to wzrostem zasięgu kolektywnych fluktuacji TDF, co powoduje spadek wartości $\nu^{\text{TDF}}_{\text{min}}$.

Mniejszy skok wartości $\nu^{\text{TDF}}_{\text{min}}$ w przejściu $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ zaobserwowano dla mieszaniny MD16 i układu spolimeryzowanego PD16. W układach tych obecność monomeru, czy polimeru powoduje pojawienie się w SmA domen ciekłokrystalicznych o większym rozmiarze, niż w SmA D16. Przejście do SmC_α^* wiąże się jedynie z ujednoczeniem kierunku pochylenia molekuł, co nieznacznie wpływa na zasięg kolektywnych fluktuacji cząsteczek.

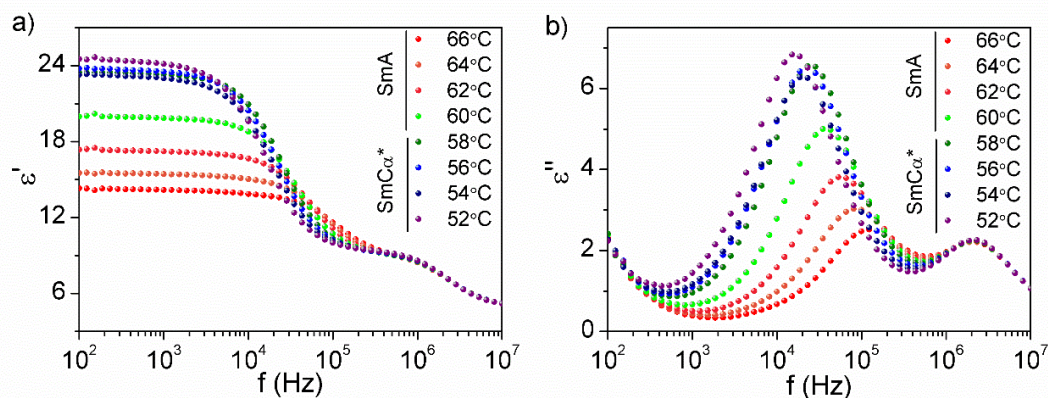
3.4.3. Relaksacja dielektryczna

Spektroskopia dielektryczna, podobnie jak relaksometria NMR, posłużyła do opisu dynamiki cząsteczek w następujących układach: ciekły kryształ D16, mieszanina MD16 i układ typu polimer/ciekły kryształ PD16. Pomiary relaksacji dielektrycznej dostarczyły cennych informacji o ruchach dipolowych molekuł uczestniczących w złożonych kolektywnych procesach dynamicznych.

A. Ciekły kryształ D16

Właściwości dielektryczne badanych materiałów określono na podstawie analizy widm dielektrycznych wyznaczonych w funkcji temperatury podczas ochładzania układów. Przykładowe widma dielektryczne ciekłego kryształu D16 przedstawiono na Rys. 3.43.

Wartości rzeczywistej (ϵ') i urojonej (ϵ'') części przenikalności elektrycznej zostały określone na podstawie wzorów (2.1) i (2.2), przy czym w trakcie pomiaru wyznaczano wartości przewodnictwa elektrycznego G oraz pojemności C płaskiego kondensatora wypełnionego badanym materiałem.



Rys. 3.43. Przykładowe widma dielektryczne wyznaczone w fazach SmA i SmC $_{\alpha}^*$ ciekłego kryształu D16: część rzeczywista przenikalności elektrycznej (a), część urojona przenikalności elektrycznej (b)

Analizę danych eksperymentalnych przeprowadzono w oparciu o formalizm zaproponowany przez K. Cole i R. H. Cole:

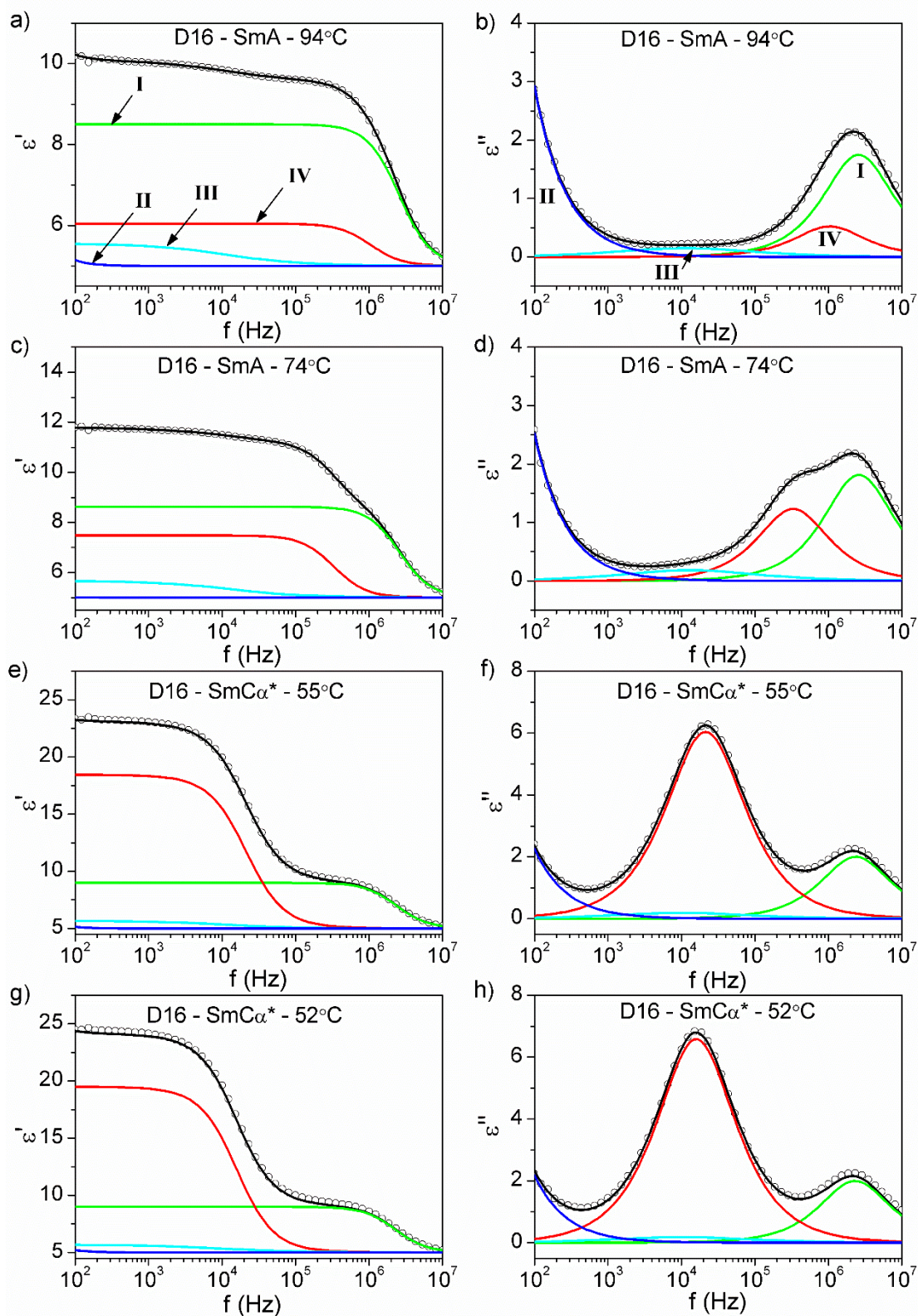
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \sum_{k=1}^m \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + i\omega\tau_{r,k}^{(1-\alpha_k)}} \quad (3.13)$$

gdzie $m = 4$ to liczba analizowanych procesów relaksacyjnych, $\Delta\varepsilon_k = \varepsilon_k - \varepsilon_{\infty}$ oznacza inkrement dielektryczny k -tego procesu, τ_r – czas relaksacji dielektrycznej, α – parametr opisujący rozkład czasów relaksacji.

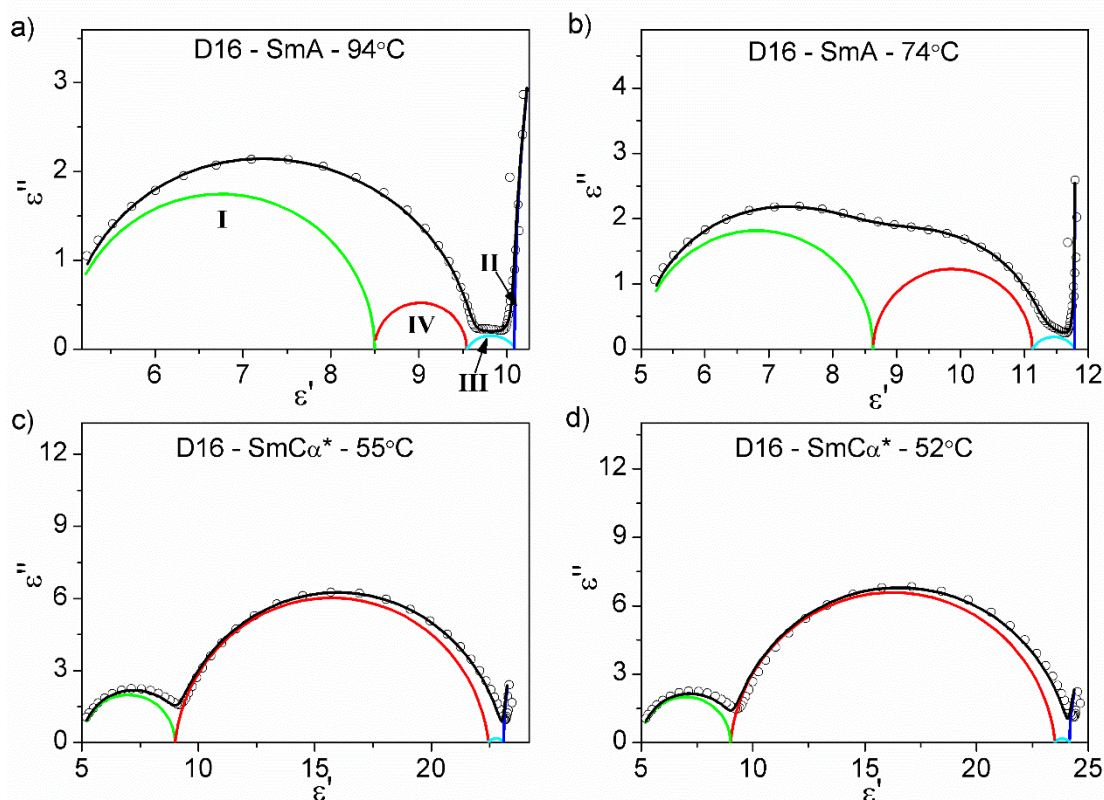
Przykładowe wyniki dopasowania zależności (3.13) do danych doświadczalnych dla ciekłego kryształu D16 przedstawiono na Rys. 3.44 i Rys. 3.45.

W całym zakresie częstotliwości pola pomiarowego (100 Hz – 10 MHz) w fazach smektycznych badanego układu zaobserwowano cztery niezależne procesy (oznaczone na Rys. 3.44 i Rys. 3.45 rzymskimi cyframi I – IV), które różnią się zarówno amplitudą, jak i częstotliwością relaksacji f_{rel} . Procesy relaksacyjne, o których mowa mają swoje źródło w dynamice układu odnoszącej się do różnych ruchów dipolowych cząsteczek.

Relaksacja dielektryczna obserwowana w zakresie wysokich częstotliwości pola pomiarowego (powyżej 0,3 MHz) pochodzi od materiału zastosowanego do budowy komórki pomiarowej – proces I oznaczony kolorem zielonym na Rys. 3.44 i Rys. 3.45. W przypadku wykorzystanych komórek pomiarowych elektrody w kondensatorze wykonane są z cienkiej warstwy (ok. 100 nm) tlenku indu i cyny (ITO – *indium tin oxide*) osadzonej na szklanym podłożu. Tego typu elektrody dobrze transmitują promieniowanie



Rys. 3.44. Widma dielektryczne w wybranych temperaturach dla ciekłego kryształu D16 w fazach SmA (a - d) oraz SmC α^* (e - h): linie ciągłe: czarna – wynik najlepszego dopasowania zależności (3.13) do danych doświadczalnych, zielona – proces I (efekt ITO), niebieska – proces II (efekt Maxwella-Wangera), cyjanowa – proces relaksacyjny III (efekt powierzchniowy – związany z obecnością domen ciekłokrystalicznych lub polimerowych warstw orientujących), czerwona – proces relaksacyjny IV (mod miękkiej lub mod Goldstone’a)



Rys. 3.45. Zależności $\varepsilon''(\varepsilon')$ wyznaczone w fazie SmA (a, b) oraz $\text{SmC}\alpha^*$ (c, d) dla ciekłego kryształu D16; czarna linia to wynik najlepszego dopasowania zależności (3.13) do punktów doświadczalnych; pozostałymi liniami ciągłymi oznaczono cztery niezależne procesy (Rys. 3.44)

elektromagnetyczne w zakresie widzialnym i umożliwiają jednoczesne badanie właściwości dielektrycznych i optycznych materiałów ciekłokrystalicznych. Niemniej warstwa ITO generuje straty dielektryczne w polach elektrycznych w zakresie wysokich częstotliwości. Relaksację dielektryczną takiego układu można opisać za pomocą modelu Debye'a [111,112].

Obecność warstwy przewodzącej ITO wywołuje jeszcze jeden proces, który utrudnia interpretację widm dielektrycznych. Jest to proces jonowy nazywany *polaryzacją Maxwella-Wagnera* (proces II oznaczony kolorem niebieskim na Rys. 3.44 i Rys. 3.45), który ma swoje źródło na styku warstw dobrze (ITO) i słabo przewodzących (ciekły kryształ) [20,113]. Maksimum strat dielektrycznych tego debajowskiego procesu występuje w zakresie niskich częstotliwości (< 10 Hz). Straty dielektryczne wywołane tym efektem mogą być kilka rzędów wielkości większe od odpowiedzi dielektrycznej pochodzącej od fluktuacji molekularnych. Silny wzrost wartości ε'' na Rys. 3.44(b, d, f, h) w zakresie niskich częstotliwości (poniżej 1 kHz) wskazuje na obecność procesu Maxwella-Wagnera.

Niewielki wkład do całkowitej relaksacji dielektrycznej układu zaobserwowano dla procesu, którego maksimum strat dielektrycznych występuje przy częstotliwości około 10 kHz – proces III oznaczony kolorem cyjanowym na Rys. 3.44 i Rys. 3.45. Proces ten jest związany z efektem powierzchniowym i można go przypisać reorientacji molekuł ciekłego kryształu znajdujących się w bezpośrednim kontakcie z tzw. warstwami orientującymi. Cząsteczki te są w pewnym stopniu „zakotwiczone” na molekułach polimeru orientującego, a w konsekwencji ich dynamika jest spowalniana w stosunku do pozostałych molekuł ciekłokrystalicznych. Istnieje również inna możliwość, że proces III związany jest z reorientacją molekuł na granicy domen ciekłokrystalicznych.

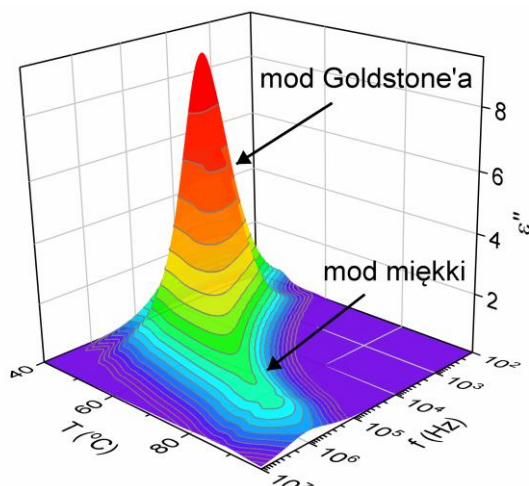
Opisane powyżej procesy (I – efekt ITO, II – efekt Maxwella-Wagnera oraz III – proces związany z efektami powierzchniowymi) można traktować, jako niepożądane wkłady do wypadkowej relaksacji materiału dielektrycznego, które utrudniają interpretację wyników eksperymentalnych. W przypadku badanego układu maskują one częściowo proces relaksacyjny, który pochodzi od badanej substancji – proces IV oznaczony kolorem czerwonym na Rys. 3.44 i Rys. 3.45. Składową IV widma dielektrycznego można prawidłowo wyznaczyć jedynie wówczas, gdy analizą objęte zostaną łącznie wszystkie omówione procesy (I – IV).

Jak wynika z przeprowadzonych badań dielektrycznych proces IV niezależnie od fazy ciekłokrystalicznej (SmA lub SmC_{α}^*) można powiązać z dwoma rodzajami dynamiki kolektywnej. Pierwszy z nich odnosi się do *modu miękkiego* związanego z amplitudową fluktuacją kierunku pochylenia molekuł, natomiast drugi – do modu Goldstone’a odnoszącego się do azymutalnych (fazowych) fluktuacji kierunku pochylenia molekuł (Rys. 1.8). Mod miękki występuje w fazie SmA ($95 - 58^{\circ}C$) i szybko zanika po przejściu do fazy SmC_{α}^* , a z kolei mod Goldstone’a uaktywnia się w fazie SmC_{α}^* .

Na Rys. 3.46 zaprezentowano częstotliwościowo-temperaturową zależność części urojonej przenikalności elektrycznej – proces IV obserwowany w D16. W przeciwieństwie do modu amplitudowego (miękkiego), modowi fazowemu (Goldstone’a) odpowiadają znacznie większe straty dielektryczne. Wynika to z faktu, że faza SmC_{α}^* jest fazą, którą charakteryzuje niezerowa polaryzacja spontaniczna, podczas gdy faza SmA ma właściwości paraelektryczne.

Na Rys. 3.47 została przedstawiona temperaturowa zależność inkrementu dielektrycznego ($\Delta\epsilon$) dla procesu IV. Mod miękki pojawia się w fazie SmA w temperaturze $97^{\circ}C$, gdzie wartość inkrementu $\Delta\epsilon$ jest stosunkowo mała. Wraz ze spadkiem temperatury widoczny jest wyraźny wzrost wartości inkrementu dielektrycznego,

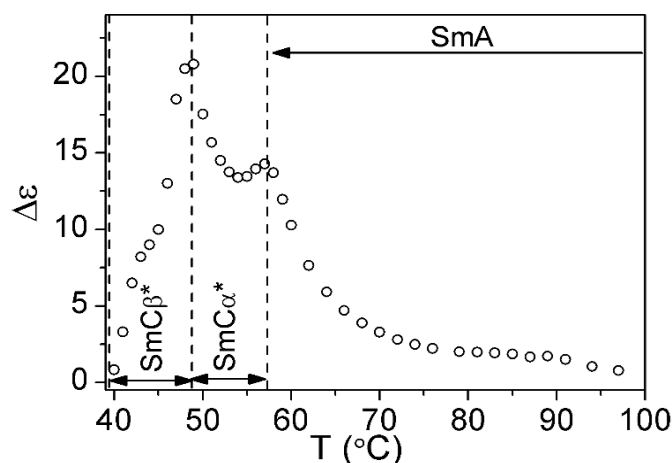
z maksimum w pobliżu przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ (58°C), gdzie gwałtownie wzrasta amplituda fluktuacji kąta pochylenia molekuł. W temperaturze przejścia z fazy niepochyłonej do pochyłonej $\varepsilon \rightarrow 0$, natomiast $f \rightarrow \infty$.



Rys. 3.46. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność części urojonej przenikalności dielektrycznej (ε'') wyznaczona dla składowej IV widma dielektrycznego w ciekłym kryształcie D16

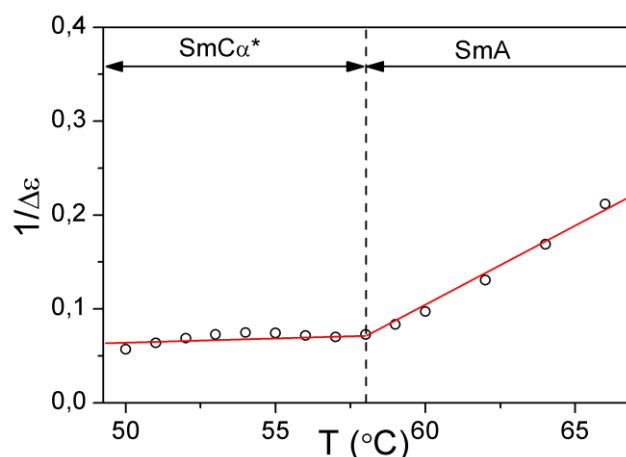
Zaobserwowany dla D16 bardzo szeroki zakres temperaturowy występowania modu amplitudowego (około 36°C – Rys. 3.47) jest nietypowy dla tego procesu i świadczy o tym, że w badanym układzie już w wysokiej temperaturze zachodzą kolektywne fluktuacje grup molekuł. Otrzymane wyniki są zgodne z wnioskami wyciągniętymi z analizy danych ^1H NMRD, gdzie kolektywne fluktuacje kąta pochylenia molekuł zarejestrowano i zidentyfikowano w szerokim zakresie temperaturowym fazy SmA w D16 – proces TDF na Rys. 3.28.

W fazie SmC_α^* zamiast modu amplitudowego występuje mod fazowy, charakterystyczny dla faz ciekłokrystalicznych o właściwościach ferroelektrycznych. Wzrost wartości inkrementu dielektrycznego obserwowany na Rys. 3.47 można powiązać m.in. ze zmianą kąta pochylenia molekuł θ , który wzrasta wraz ze spadkiem temperatury. Temperaturowa zależność kąta θ dla D16 została wyznaczona na podstawie widm ^{19}F NMR (Rys. 3.17). Wzrost makroskopowej polaryzacji spontanicznej próbki, która zależy od kąta pochylenia molekuł, przekłada się na wzrost przenikalności elektrycznej układu. Po przejściu do fazy SmC_β^* (48°C) wartość ε' znacząco maleje z uwagi na antyferroelektryczne właściwości tej fazy i bliską zeru makroskopową polaryzację spontaniczną.



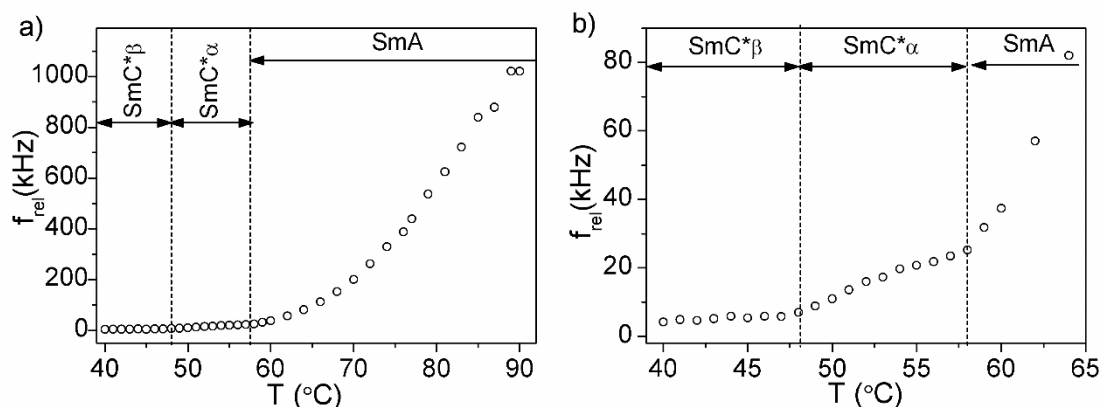
Rys. 3.47. Temperaturowa zależność inkrementu dielektrycznego ($\Delta\varepsilon$) dla procesu relaksacyjnego IV charakteryzującego kolektywne fluktuacje molekuł ciekłego kryształu D16

Zarówno w fazie SmA, jak i w fazie SmC_α^* w pobliżu przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ (Rys. 3.48) zależność $\Delta\varepsilon^{-1}(T)$ można przybliżyć funkcją liniową, przy czym w przeciwieństwie do fazy SmC_α^* , w fazie SmA odwrotność $\Delta\varepsilon$ silniej zależy od temperatury. Opisane zachowanie inkrementu dielektrycznego jest dowodem na zmianę modu kolektywnych drgań cząsteczek ciekłokrystalicznych z amplitudowego (SmA) na fazowy (SmC_α^*), jaka obserwowana jest w przejściu $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$ [20].



Rys. 3.48. Temperaturowa zależność odwrotności inkrementu dielektrycznego ($1/\Delta\varepsilon$) wyznaczona dla ciekłego kryształu D16 w pobliżu przejścia fazowego $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$; linie ciągłe oznaczają liniową zależność ($1/\Delta\varepsilon$) od temperatury w okolicach przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$

W fazie SmC_β^* f_{rel} nie zależy od temperatury (Rys. 3.49) z uwagi na antyferroelektryczne właściwości tej fazy – kolektywne fluktuacje w sąsiadujących warstwach smektycznych zachodzą w taki sposób, że zmiana kierunku polaryzacji w danej warstwie jest kompensowana zmianami w kolejnych warstwach.



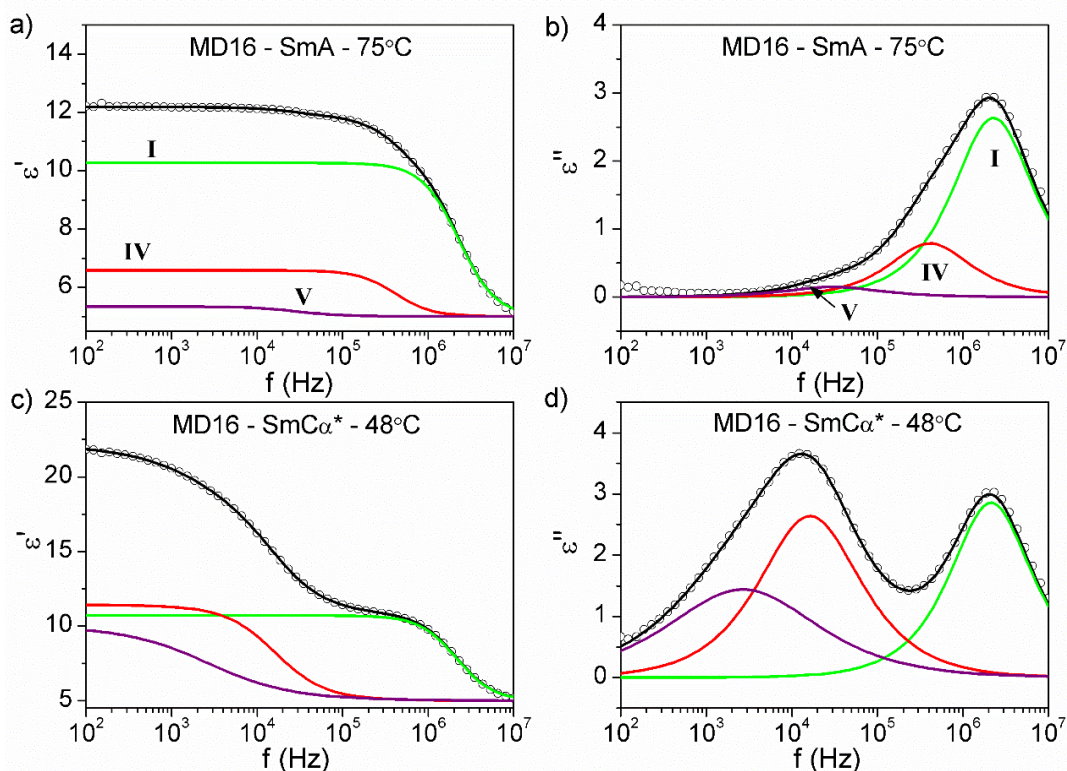
Rys. 3.50. Temperaturowa zależność częstotliwości relaksacji f_{rel} wyznaczona dla ciekłego kryształu D16: pełny zakres częstotliwości i temperatur (a), zakres niskich częstotliwości i temperatur (b)

B. Mieszanina MD16

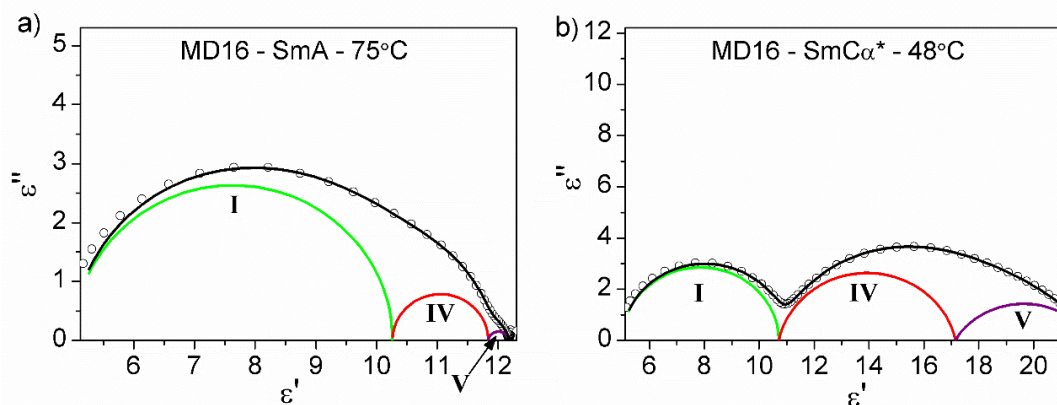
Badania właściwości dielektrycznych mieszaniny MD16 zostały przeprowadzone w tym samym zakresie częstotliwości pola pomiarowego, co w przypadku ciekłego kryształu D16 (100 Hz – 10 MHz). Przykładowe wyniki dopasowania modelu (3.13) dla $m = 3$ do danych doświadczalnych przedstawiono na Rys. 3.51 i Rys. 3.52.

Z badań właściwości dielektrycznych faz smektycznych mieszaniny MD16 wynika, że na wypadkową relaksację układu składają się trzy procesy: efekt ITO (I) oraz dwa procesy wywołane kolektywną dynamiką molekuł ciekłokrystalicznych, które zostały oznaczone na Rys. 3.51 i Rys. 3.52 rzymskimi cyframi IV i V. Proces IV, podobnie jak w przypadku czystego ciekłego kryształu D16 oznacza mod miękkiej lub mod Goldstone'a (w zależności od rozważanej mezofazy). Z kolei proces V nie był obserwowany wcześniej i najwyraźniej jest związany z obecnością cząsteczek monomeru.

Z badań NMR wynika, że w mieszaninie MD16 na skutek termicznej aktywacji reakcji polimeryzacji w fazie izotropowej powstają fragmenty nici polimerowych (Rys. 3.33). Obiekty te modyfikują dynamikę molekuł ciekłokrystalicznych znajdujących się w ich sąsiedztwie. Magnetyczną relaksację jądrową wywołują wówczas nie tylko rotacje, czy samodyfuzja cząsteczek, ale również fluktuacje parametru porządku – tzw. proces OPF (Rys. 3.34). Istnieje również inna możliwość, że obiekty, o których mowa wpływają na dynamikę cząsteczek w fazach smektycznych i wówczas ruchliwość



Rys. 3.51. Widma dielektryczne w wybranych temperaturach w fazie SmA (a, b) i SmC α^* (c, d) dla mieszaniny MD16; linie ciągłe: czarna – wynik najlepszego dopasowania zależności (3.13) do danych doświadczalnych, zielona – proces I (efekt ITO), czerwona – proces relaksacyjny IV (mod miękkiej lub mod Goldstone’a), fioletowa – proces relaksacyjny V (związany z obecnością molekuł monomeru/fragmentów sieci polimerowej)



Rys. 3.52. Zależności $\varepsilon''(\varepsilon')$ wyznaczone w fazie SmA (a) i SmC α^* (b) dla mieszaniny MD16

molekuł znajdujących się w pobliżu fragmentów nici polimerowych może różnić się od dynamiki cząsteczek od nich oddalonych. W takim przypadku w widmach dielektrycznych zarejestrowanych dla faz smektycznych MD16 należy oczekiwać dwóch procesów relaksacji.

W relaksometrii NMR kolektywne fluktuacje kąta pochylenia molekuł opisuje tzw. proces TDF⁶ – niezależnie, czy są to fluktuacje amplitudowe (mod miękki), czy fazowe (mod Goldstone'a) kierunku pochylenia molekuł. Jednakże proces TDF zależy od rodzaju fazy smektycznej, a tym samym od rodzaju drgań molekularnych. Jak wynika z danych zaprezentowanych na Rys. 3.42b, w temperaturze przejścia z fazy SmA do SmC_α* wartość dolnej częstotliwości odcięcia dla procesu TDF $\nu^{\text{TDF}}_{\text{min}}$ zmienia się w sposób skokowy.

Z widm dielektrycznych przedstawionych na Rys. 3.51 i Rys. 3.52 wynika, że dla układu MD16 występują dwa rodzaje kolektywnych ruchów molekularnych – składowe IV i V. Obecność tych procesów relaksacyjnych postulowano na podstawie badań NMR. Procesy te mogą mieć swoje źródło w dynamice dipolowych molekuł, która jest odpowiednio niezaburzona (proces IV) i modyfikowana (proces V) obecnością fragmentów sieci polimerowej, które mogły powstać w wysokich temperaturach w wyniku częściowej polimeryzacji molekuł monomeru HDDM. Reakcja ta mogła zajść w sposób niekontrolowany i jak wynika z innych badań (np. pomiaru prądu przepolaryzowania metodą RCM) dotyczy jedynie części molekuł monomeru.

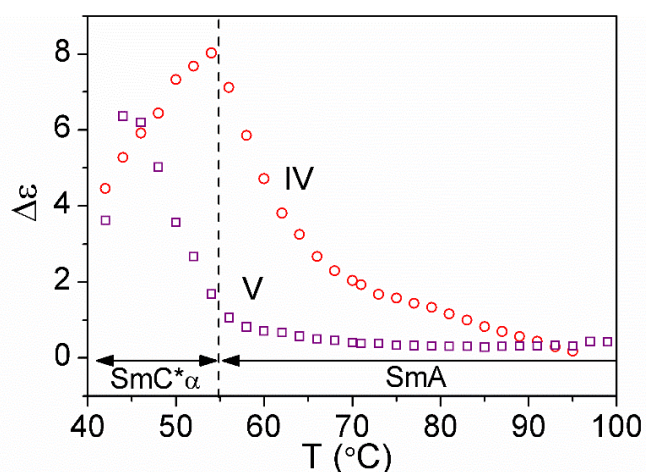
Zarówno proces relaksacyjny V (Rys. 3.53), jaki i proces TDF (Rys. 3.35) występują w całym zakresie temperaturowym fazy SmA w mieszaninie MD16. Może to oznaczać, że procesy te zostały wywołane tym samym rodzajem ruchów molekularnych.

Jak wynika z badań dielektrycznych w fazie SmA zarówno proces V, jak i IV zostały wywołane amplitudowymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł. Wartość inkrementów dielektrycznych wyznaczonych dla tych procesów relaksacyjnych stopniowo wzrasta wraz z obniżeniem temperatury, co zostało zaprezentowane na Rys. 3.53. Maksimum procesu V jest przesunięte w kierunku niższych temperatur w stosunku do maksimum procesu IV.

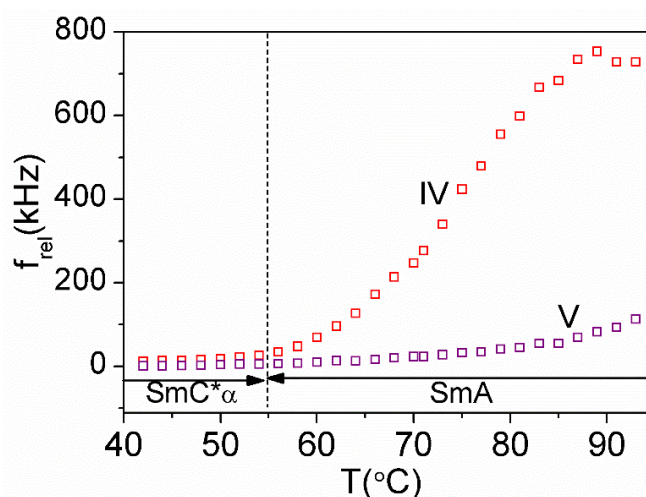
W fazie SmC_α* mieszaniny MD16 proces IV należy powiązać z fazowymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł, natomiast proces V (podobnie, jak w fazie SmA) wywołują amplitudowe fluktuacje kierunku pochylenia molekuł. W fazie SmC_α* wartość inkrementu dielektrycznego dla procesu IV maleje wraz z obniżeniem temperatury, podczas gdy dla procesu V obserwowana jest tendencja odwrotna.

⁶ W odróżnieniu od relaksometrii NMR, spektroskopia dielektryczna nie pozwala z kolei zaobserwować kolektywnych fluktuacji polegających na „falowaniu” warstw smektycznych (LU) widocznych w D16 i PD16. Dynamika tych fluktuacji jest wolniejsza od dynamiki drgań TDF, w związku z czym istnieje możliwość, że detekcja LU wymaga poszerzenia okna pomiarowego w badaniach dielektrycznych.

W przejściu z fazy SmA do SmC_α* maleje grubość warstw smektycznych (molekuły ulegają pochyleniu), a ponadto w każdej z mezofaz wraz z obniżeniem temperatury wzrasta lepkość układu. W takich warunkach ruch większej liczby molekuł jest modyfikowany obecnością fragmentów nici polimerowych. W efekcie po przejściu do fazy SmC_α* wartość $\Delta\varepsilon$ zaczyna wzrastać i proces ten można powiązać z molekułami znajdującymi się w pobliżu fragmentów nici polimerowej. Nagły spadek $\Delta\varepsilon$ w temperaturze 41°C widoczny dla procesu V na Rys. 3.53 wskazuje na początek krystalizacji układu.



Rys. 3.53. Temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego wyznaczone dla procesów relaksacyjnych wywołanych kolektywną dynamiką molekuł ciekłokrystalicznych, niemodyfikowaną (proces IV – kolor czerwony) i modyfikowaną (proces V – kolor fioletowy) obecnością fragmentów nici polimerowych w mieszaninie MD16



Rys. 3.54. Temperaturowe zależności częstotliwości relaksacji dla procesów relaksacyjnych wywołanych kolektywną dynamiką molekuł ciekłokrystalicznych – niemodyfikowaną (proces IV – kolor czerwony) oraz modyfikowaną (proces V – kolor fioletowy) obecnością fragmentów nici polimerowych w mieszaninie MD16

W fazie SmA i SmC_α^* częstotliwość relaksacji f_{rel} maleje wraz z obniżaniem temperatury zarówno dla procesu IV, jak i V, co zaprezentowano na Rys. 3.54. Niezależnie od fazy ciekłokrystalicznej składowa V wykazuje słabszą zależność od częstotliwości relaksacji. W odróżnieniu od fazy SmA w fazie SmC_α^* wartości f_{rel} obu składowych (IV i V) znacznie wolniej maleją podczas ochładzania układów. W SmA f_{rel} zmienia się w zakresie 0,75 MHz – 34,30 kHz i 0,21 MHz – 6,26 kHz odpowiednio dla procesu IV i V. Z kolei w fazie SmC_α^* analogiczne zmiany f_{rel} widoczne są w zakresie częstotliwości 34,30 – 12,24 kHz (proces IV) oraz w zakresie 6,26 – 0,67 kHz (proces V).

C. Układ polimer/ciekły kryształ PD16

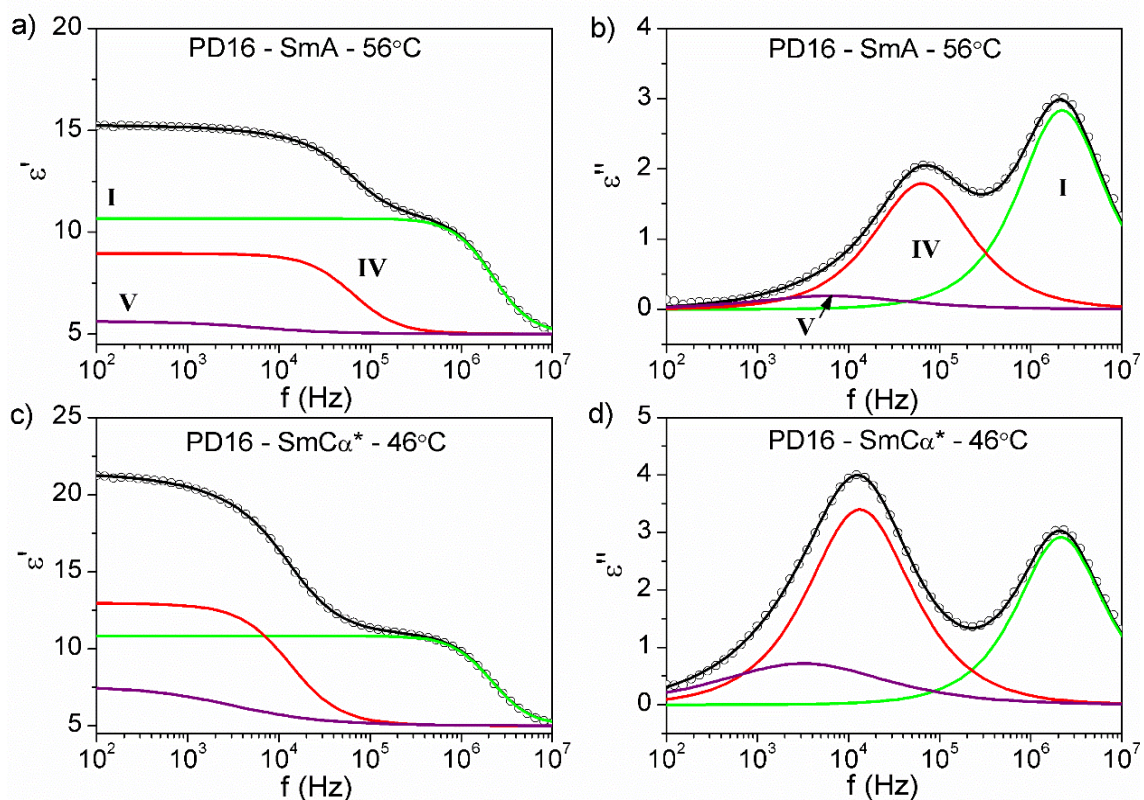
Przykładowe wyniki dopasowania modelu (3.13) dla $m = 3$ do danych doświadczalnych otrzymanych dla układu PD16 przedstawiono na Rys. 3.55 i Rys. 3.56.

W widmach dielektrycznych materiału polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16 zostały zidentyfikowane trzy procesy: a) proces I związany z efektem w warstwie ITO, b) proces relaksacyjny IV wywołany dynamiką kolektywną molekuł ciekłokrystalicznych, na którą nie ma bezpośredniego wpływu obecność sieci polimerowej oraz c) proces relaksacyjny V wywołany ruchami kolektywnymi molekuł, które znajdują się w sąsiedztwie matrycy polimerowej. Składowa V jest widoczna w całym zakresie fazy SmA, podczas gdy wkład składowej IV staje się zauważalny dopiero poniżej 93°C.

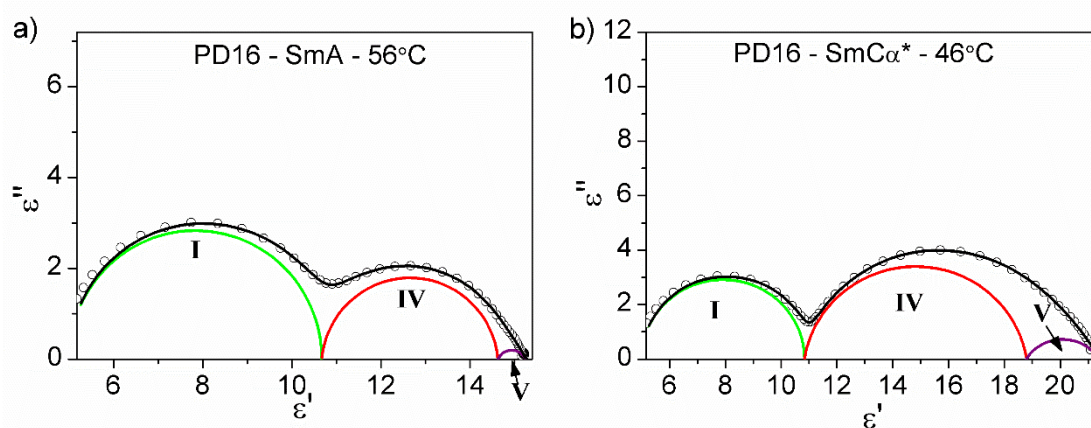
W fazie SmA procesy relaksacyjne IV i V (odpowiednio czerwona i fioletowa składowa na Rys. 3.55 i Rys. 3.56) można powiązać z amplitudowymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł (mod miętki). Jak wynika z Rys. 3.57 w fazie SmA wartość inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ rośnie dla tych procesów wraz z obniżaniem temperatury, przy czym maksimum procesu V jest przesunięte w kierunku niższych temperatur. Po przejściu do fazy SmC_α^* wartość $\Delta\epsilon$ nadal rośnie dla składowej V, podczas gdy dla składowej IV zaobserwowano tendencję odwrotną. W fazie SmC_α^* proces IV jest wywołany fazowymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł (mod Goldstone'a), natomiast dla procesu V – amplitudowymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł (analogicznie do przypadku MD16). W temperaturze 40°C wartość $\Delta\epsilon$ dla procesu V maleje, co wskazuje na rozpoczęcie procesu krystalizacji układu.

Podobnie jak dla mieszaniny MD16 (Rys. 3.54), w fazie SmA PD16 częstotliwość relaksacji f_{rel} dla procesu IV przyjmuje mniejsze wartości niż w przypadku procesu V, co zaprezentowano na Rys. 3.58. Oznacza to, że obecność nici polimerowych spowalnia

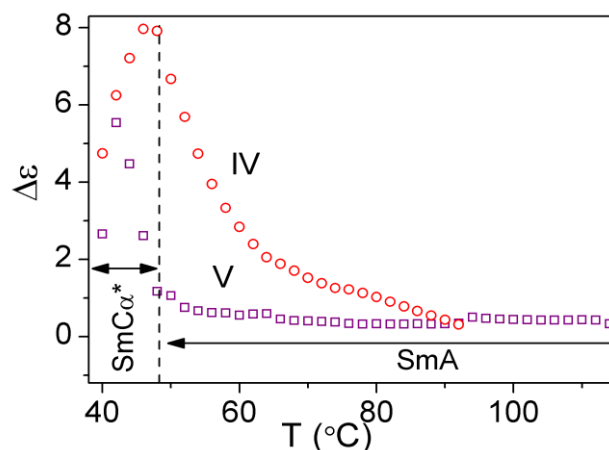
dynamikę molekuł znajdujących się w ich pobliżu. Skokowa zmiana wartości częstotliwości relaksacji f_{rel} zaobserwowana dla procesu V w temperaturze 93°C (Rys. 3.58 – fioletowa składowa) wynika z uwzględnienia dodatkowego wkładu do relaksacji dielektrycznej (proces IV).



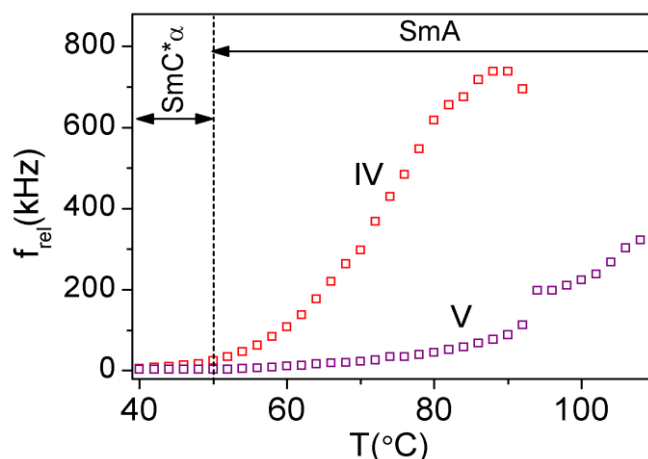
Rys. 3.55. Widma dielektryczne w wybranych temperaturach w fazie SmA (a, b) i SmC α^* (c, d) dla PD16; oznaczenia linii – zob. Rys. 3.51



Rys. 3.56. Zależności $\epsilon''(\epsilon')$ wyznaczone w fazie SmA (a) oraz SmC α^* (b) dla PD16



Rys. 3.57. Temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego dla procesów relaksacyjnych wywołanych dynamiką kolektywną molekuł ciekłokrystalicznych – niemodyfikowaną (proces IV – kolor czerwony) i modyfikowaną (proces V – kolor fioletowy) obecnością fragmentów nici polimerowych w mieszaninie PD16

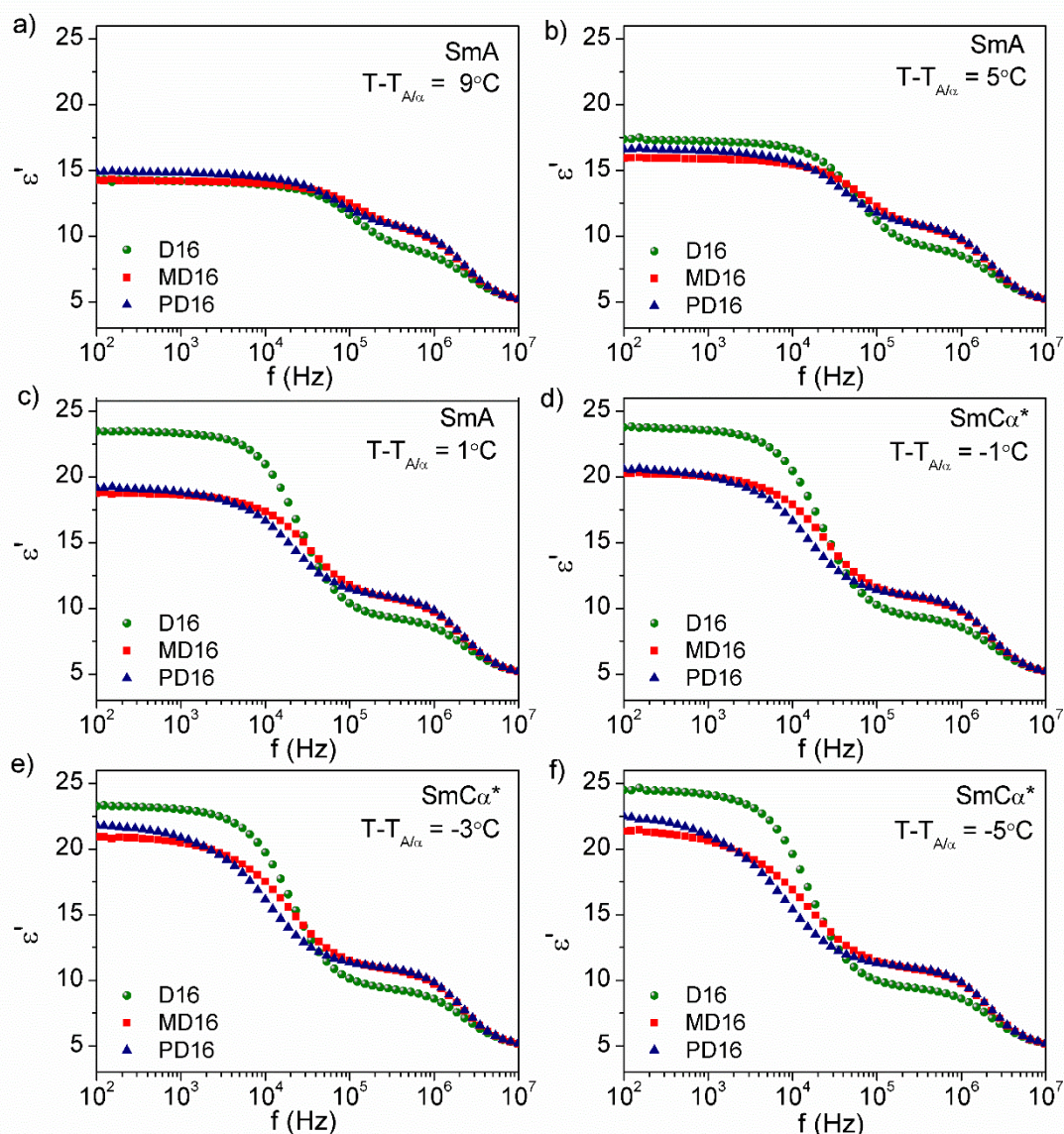


Rys. 3.58. Temperaturowe zależności częstotliwości relaksacji dla procesów relaksacyjnych wywołanych dynamiką kolektywną molekuł ciekłokrystalicznych – niemodyfikowaną (proces IV – kolor czerwony) i modyfikowaną (proces V – kolor fioletowy) obecnością fragmentów nici polimerowych w mieszaninie PD16

D. Porównanie widm dielektrycznych w badanych układach

Na Rys. 3.59 i Rys. 3.60 zestawiono wybrane widma dielektryczne otrzymane dla D16, MD16 i PD16.

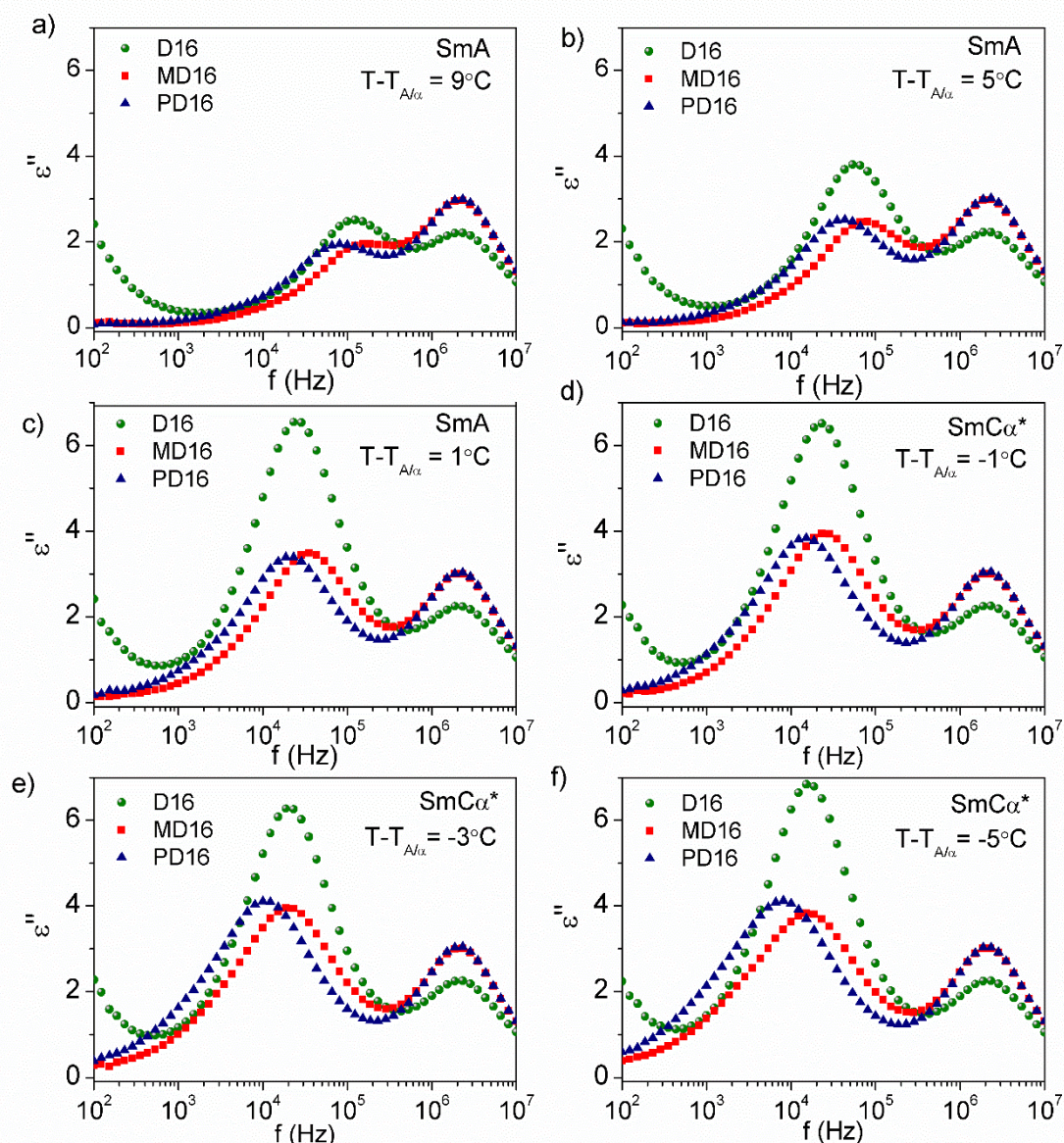
W fazie SmA w zakresie częstotliwości pola pomiarowego poniżej 300 kHz główny wkład do relaksacji dielektrycznej układu pochodzi od modu amplitudowego, natomiast w fazie SmC α^* – od modu fazowego. W obu fazach uwidacznia się wkład do relaksacji pochodzący od obecności fragmentów nici polimerowych w MD16 lub sieci polimerowej uformowanej w PD16. W niskotemperaturowym zakresie fazy SmC α^* proces ten staje się dominującym mechanizmem relaksacji dielektrycznej w układzie.



Rys. 3.59. Przykładowe częstotliwościowe zależności części rzeczywistej przenikalności dielektrycznej (ϵ') w fazie SmA (a, b, c) i SmC $_{\alpha}^*$ (d, e, f) dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu polimer/ciekły kryształ PD16; $T_{A/\alpha}$ jest temperaturą przejścia SmA/SmC $_{\alpha}^*$

W fazie SmA w temperaturze bliskiej przejścia do fazy SmC $_{\alpha}^*$, a także w całym zakresie temperaturowym fazy SmC $_{\alpha}^*$, zaobserwowano silny wpływ monomeru i polimeru na kształt widm dielektrycznych – Rys. 3.59(c, d, e, f) oraz Rys. 3.60(c, d, e, f). Obecność tych „obiektów” redukuje zarówno wartość ϵ' , jak i ϵ'' w zakresie niskich częstotliwości pola pomiarowego (poniżej 300 kHz). Oznacza to, że kolektywne fluktuacje molekuł ciekłokrystalicznych są częściowo „wygaszane” przez interakcje powierzchniowe cząsteczek ciekłego kryształu z siecią polimerową (bądź jej fragmentami) lub blokowane są przez obecność monomeru – obecność monomeru blokuje również proces LU w mieszaninie MD16. Podobny wpływ na wartość

przenikalności elektrycznej obserwowano w przypadku polimerowo-stabilizowanych ferroelektrycznych ciekłych kryształów [78,114].

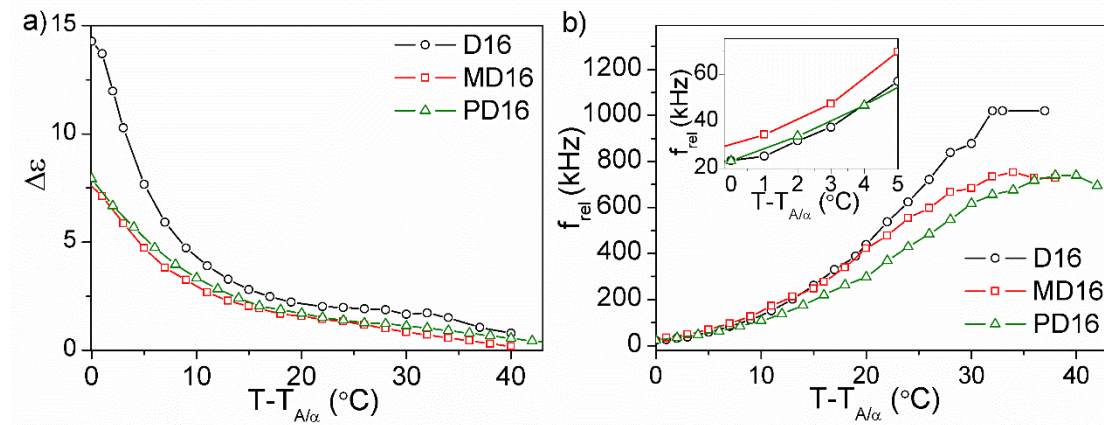


Rys. 3.60. Przykładowe częstotliwościowe zależności części urojonej przenikalności dielektrycznej (ϵ'') w fazie SmA (a, b, c) i $\text{SmC}\alpha^*$ (d, e, f) dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu polimer/ciekły kryształ PD16; $T_{A/\alpha}$ jest temperaturą przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}\alpha^*$

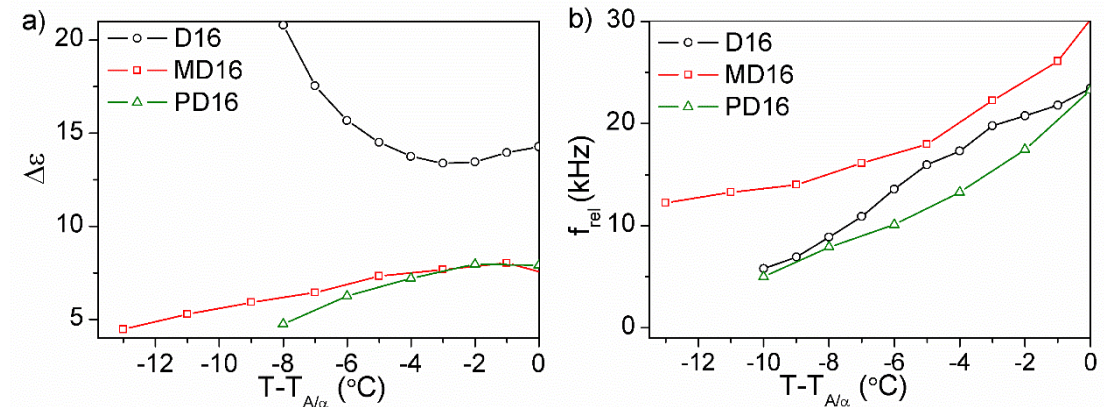
W fazie SmA w wysokich temperaturach i w zakresie niskich częstotliwości (Rys. 3.59a) wartości ϵ' dla wszystkich układów ciekłokrystalicznych są zbliżone. W zakresie wyższych częstotliwości (powyżej 300 kHz) można zauważyć, że wartość rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej dla czystego ciekłego kryształu D16 przyjmuje mniejsze wartości niż dla mieszaniny i układu spolimeryzowanego.

Na Rys. 3.61 zestawiono temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego oraz częstotliwości relaksacji modu miękkiego otrzymane dla poszczególnych układów

ciekłokrystalicznych. Niezależnie od badanego materiału obserwowany jest znaczący wzrost wartości $\Delta\varepsilon$ w pobliżu przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$, przy czym inkrement dielektryczny przyjmuje największe wartości dla czystego ciekłego kryształu D16 (Rys. 3.61a).



Rys. 3.61. Temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego (a) i częstotliwości relaksacji modu miękkiego (b) dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16



Rys. 3.62. Temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego (a) i częstotliwości relaksacji modu Goldstone'a (b) dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 i układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16

Wraz z obniżaniem temperatury częstotliwość relaksacji modu miękkiego silnie maleje w każdym układzie poniżej temperatury przejścia $\text{SmA}/\text{SmC}_\alpha^*$, przy czym wartość f_{rel} w niskotemperaturowym zakresie fazy SmA słabiej zależy od rodzaju badanego materiału niż w zakresie wysokotemperaturowym tej fazy (Rys. 3.61b). Tego typu efekty obserwowano również w polimerowo-stabilizowanych ferroelektrycznych ciekłych kryształach [114] oraz w układach ciekłokrystalicznych modyfikowanych krzemionką [115,116].

Temperaturowe zależności inkrementu dielektrycznego i częstotliwości relaksacji modu Goldstone'a wyznaczone dla D16, MD16 i PD16 zaprezentowano na Rys. 3.62.

Jak wynika wykresów, w fazie SmC_α^* D16 wartość $\Delta\varepsilon$ początkowo maleje, a następnie wzrasta wraz z obniżaniem temperatury, natomiast w mieszaninie MD16 i układzie PD16 obserwowana jest tendencja odwrotna (Rys. 3.62a). Z kolei częstotliwość relaksacji f_{rel} w fazie SmC_α^* D16 przyjmuje mniejsze wartości niż w fazie SmC_α^* MD16, natomiast większe niż w PD16 (Rys. 3.62b).

Z doniesień literaturowych dotyczących polimerowo-stabilizowanych ciekłych kryształów (również stabilizowanej za pomocą polimerów fazy SmC_α^*) oraz mieszanin typu chiralna domieszka/ciekły kryształ wynika, że obniżenie wartości polaryzacji układu P związane jest ze wzrostem stężenia domieszki chiralnej/polimeru [29,73,82,117]. Zakładając redukcję polaryzacji w mieszaninie MD16 i układzie PD16 (w stosunku do czystego ciekłego kryształu D16) wyjaśnić można mniejsze wartości inkrementu dielektryczny $\Delta\varepsilon$ modu Goldstone'a obserwowane w tych materiałach (Rys. 3.62a).

Korzystając z zależności na inkrement dielektryczny $\Delta\varepsilon$ i częstotliwość relaksacji f_{rel} modu Goldstone'a [29,114]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2\varepsilon_0 K_{eff} q_0^2} (P/\theta)^2, \quad (3.14)$$

$$f_{rel} = \frac{K_{eff} q_0^2}{2\pi\gamma}, \quad (3.15)$$

gdzie: K_{eff} oznacza efektywną stałą sprężystości deformacji skręceniowej, γ – lepkość rotacyjną, θ – kąt pochylenia molekuł, P – wartość polaryzacji spontanicznej zależną od kąta θ ($P = C \sin\theta$, gdzie C to stała sprzężenia liniowego polaryzacji spontanicznej i kąta pochylenia), $q_0 = 2\pi/p$ (p to skok śruby), można wyznaczyć lepkość rotacyjną badanych układów:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{P^2}{\Delta\varepsilon f_{rel}^2 \theta^2}. \quad (3.16)$$

W odróżnieniu od czystego ciekłego kryształu w układzie polimerowo-ciekłokrystalicznym PD16 wielkości $\Delta\varepsilon$ i f_{rel} przyjmują mniejsze wartości, podczas gdy dla mieszaniny MD16 obserwowany jest wzrost f_{rel} (Rys. 3.62b). W konsekwencji lepkość rotacyjna wyrażona wzorem (3.16) jest mniejsza w mieszaninie MD16, niż w układzie niedomieszkowanym i zmodyfikowanym polimerem. Lepkość rotacyjna jest bardzo ważnym parametrem, od którego zależy czas przełączania (τ) molekuł ciekłego kryształu (1.18) – zmniejszenie wartości γ skutkuje skróceniem czasu τ .

Z przeprowadzonych badań wynika również dodatkowa informacja na temat właściwości mieszaniny MD16. W przypadku tego układu udało się poszerzyć zakres

temperaturowy fazy SmC_α^* z 10°C do 19°C w stosunku do ciekłego kryształu D16. Na podstawie badań dielektrycznych można również stwierdzić, że szybkość reakcji molekuł na zewnętrzne pole elektryczne w tym materiale jest większa niż w niedomieszkowanym D16, czy też polimerowo-stabilizowanym PD16. W związku z powyższym, poszukując nowych ciekłokrystalicznych materiałów kompozytowych o możliwie krótkim czasie reakcji na pole elektryczne, szczególną uwagę należy również poświęcić mieszaninom oraz częściowo spolimeryzowanym układom typu monomer/ciekły kryształ.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Otrzymanie wyżej omówionych wyników dotyczących wpływu monomeru oraz sieci polimerowej na właściwości antyferroelektrycznych ciekłych kryształów posiadających fazę smektyczną SmC_α^* było możliwe dzięki wykorzystaniu kilku komplementarnych metod badawczych, ze szczególnym uwzględnieniem spektroskopii dielektrycznej, metody przepolaryzowania oraz wybranych technik magnetycznego rezonansu jądrowego (m.in. spektroskopii ^{19}F NMR, dyfuzjometrii ^{19}F NMR i relaksometrii ^1H NMR).

Badania pod kątem obecności fazy SmC_α^* przeprowadzono łącznie dla 22 układów ciekłokrystalicznych, w tym dla 4 czystych ciekłych kryształów, 12 mieszanin typu monomer/ciekły kryształ oraz 4 układów polimerowo-ciekłokrystalicznych. W tym celu wykonano zarówno temperaturowe pomiary prądu przepolaryzowania, jak i stałej dielektrycznej. Spośród wymienionych układów do dalszych badań wyselekcjonowano te, które wyróżniały się szerokim zakresem temperaturowym występowania fazy SmC_α^* . Dodatkowym kryterium wyboru był udział atomu fluoru w strukturze cząsteczkowej ciekłego kryształu, co pozwoliło na wykorzystanie spektroskopii ^{19}F NMR do badania uporządkowania molekularnego w fazach ciekłokrystalicznych.

Najbardziej interesujące wyniki otrzymano dla ciekłego kryształu D16, mieszaniny MD16 (materiału składającego się z ciekłego kryształu D16 i 5 wt% domieszki monomeru HDDM) oraz układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16 powstałego w wyniku fotopolimeryzacji mieszaniny MD16.

Dzięki wykorzystaniu w szerokim zakresie częstotliwości Larmora relaksometrii fast field cycling ^1H NMR, jak również zastosowaniu przy opisie uzyskanych wyników odpowiednich modeli teoretycznych (m.in. Nordio, Torrey'a, Zumer i Vilfan, OPF, TDF, LU, RMTD), w badanych układach określono zarówno kolektywną, jak i lokalną dynamikę cząsteczek ciekłokrystalicznych. Analiza poszczególnych procesów dostarczyła cennych informacji o zróżnicowanym zachowaniu molekuł w fazach izotropowych i ciekłokrystalicznych oraz o wpływie domieszki (monomeru lub polimeru) na dynamikę molekuł ciekłego kryształu w układach D16, MD16 i PD16.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej zaliczam:

- a) zsyntezowanie układów polimerowo-ciekłokrystalicznych posiadających fazę smektyczną SmC_{α}^* – preparatyka układów polegała na przeprowadzeniu fotopolimerizacji *in situ* w obecności molekuł ciekłokrystalicznych formujących fazę SmC_{α}^* ;
- b) wyznaczenie przy użyciu spektroskopii ^{19}F NMR takich parametrów, jak średni kąt pochylenia molekuł w warstwach, czy parametr porządku w fazach ciekłokrystalicznych;
- c) wykazanie na podstawie widm fluorowych NMR, że silne pole magnetyczne (rzędu 12 T) nie niszczy uporządkowania molekularnego w mezofazach związku D16 – wpływa jednak na sposób uporządkowania molekuł w pochylonych fazach smektycznych uniemożliwiając uformowanie struktury helikoidalnej w układach z domieszką monomeru i polimeru;
- d) scharakteryzowanie na podstawie analizy profili 1H NMRD lokalnej i kolektywnej dynamiki molekuł ciekłokrystalicznych w następujących materiałach:
 - w ciekłym kryształ D16 zbadano dynamiczne własności fazy izotropowej oraz dwóch faz smektycznych (SmA oraz SmC_{α}^*). W fazie izotropowej zaobserwowano pewien rodzaj uporządkowania molekuł (klastry ciekłokrystaliczne) i ustalono, że przyczyną magnetycznej relaksacji jądrowej są następujące molekularne procesy dynamiczne: rotacje wokół krótkiej/długiej osi molekularnej – R, samodyfuzja translacyjna w ośrodku o właściwościach izotropowych – SD_i i anizotropowych (klastrach) – SD_a oraz fluktuacje parametru porządku – OPF. Ponadto na podstawie pomiarów dyfuzji w fazie izotropowej oraz korzystając z modelu Chu i Moroi oszacowano wartości stałych dyfuzji w fazach ciekłokrystalicznych SmA i SmC_{α}^* . W fazach smektycznych oprócz dynamiki lokalnej (R i SD) zaobserwowano kolektywne procesy związane z fluktuacjami kąta pochylenia molekuł (TDF) oraz „falowaniem” warstw (LU);
 - w mieszaniu MD16 zbadano dynamikę cząsteczek zarówno w fazie izotropowej, jak i fazach smektycznych. W odróżnieniu od ciekłego kryształu D16, w fazie SmA mieszaniny MD16 zaobserwowano pojedynczy proces kolektywny TDF, podczas gdy obecność monomeru spowodowała „wygaszenie” modu LU;

- w układzie polimerowo-ciekłokrystalicznym PD16 w fazie izotropowej zaobserwowano proces RMTD związany z rotacjami molekuł ciekłokrystalicznych wymuszonymi na skutek dyfuzji translacyjnej cząsteczek wzdłuż nieregularnej powierzchni matrycy polimerowej. W odróżnieniu od mieszaniny MD16, w fazach smektycznych PD16 zaobserwowano aktywny mod LU;
- e) na podstawie badań NMR wykazano, że przejście z fazy SmA do SmC_{α}^* w D16, MD16 i PD16 wiąże się ze wzrostem zasięgu kolektywnych fluktuacji – zaobserwowano skokową zmianę wartości dolnej częstotliwości odcięcia dla procesów LU i TDF. Ponadto na podstawie obecności procesu TDF w całym zakresie temperaturowym występowania fazy SmA stwierdzono, że zawartość domieszki (monomeru lub polimeru) sprzyja powstawaniu domen ciekłokrystalicznych zbudowanych z pochylonych molekuł;
- f) scharakteryzowanie na podstawie analizy widm dielektrycznych kolektywnej dynamiki molekuł ciekłego kryształu w mezofazach następujących układów ciekłokrystalicznych:
- w ciekłym kryształ D16 w fazach SmA i SmC_{α}^* stwierdzono obecność pojedynczych procesów relaksacyjnych wywołanych kolektywnymi fluktuacjami kierunku pochylenia molekuł – amplitudowymi w fazie SmA (mod miękkiej) oraz azymutalnymi w fazie SmC_{α}^* (mod Goldstone’a);
 - w układach domieszkowanych (MD16 i PD16) w fazie SmA i SmC_{α}^* stwierdzono obecność dwóch procesów kolektywnych i ustalono, że dodatkowy proces relaksacji ma źródło w dynamice cząsteczek, która jest modyfikowana obecnością nici polimerowych (przypadek PD16) lub ich fragmentów (MD16);
- g) wykazanie, że mieszanina MD16 posiada najciekawsze właściwości pod kątem ewentualnych zastosowań – lepkość rotacyjna dla tego układu jest mniejsza niż dla czystego ciekłego kryształu (tym samym wzrasta szybkość reakcji na zewnętrzne pole elektryczne), a zakres występowania fazy SmC_{α}^* (19°C) jest najszerszy w grupie analizowanych materiałów.

Reasumując, badania przeprowadzone dla wybranych układów ciekłokrystalicznych przy użyciu kilku komplementarnych metod doświadczalnych umożliwiły spójny opis procesów dynamiki molekularnej oraz uporządkowania cząsteczkowego w funkcji temperatury, które są wyjątkowo rzadko omawiane w tego typu związkach,

w szczególności w ciekłych kryształach zmodyfikowanych obecnością monomerów, czy polimerów. Zrozumienie i prawidłowa interpretacja procesów fizycznych zachodzących w tych układach na poziomie molekularnym mogą przyczynić się do poszerzenia wiedzy w tak skomplikowanych układach, jakimi są układy ciekłokrystaliczne domieszkowane mono- i polimerami. Zdobyta wiedza oraz doświadczenie pozwolą na świadome projektowanie nowych materiałów z przeznaczeniem do zastosowania w różnego typu urządzeniach optoelektronicznych.

LITERATURA

- [1] S. Obayya, M. F. O. Hameed & N. F. F. Areed. *Computational Liquid Crystal Photonics: Fundamentals, Modelling and Applications*. (John Wiley & Sons, 2016).
- [2] C. C. Tartan, P. S. Salter, M. J. Booth, et al. *J. Appl. Phys.* **119**, 183106, 1–7 (2016).
- [3] J. Jinghua, G. McGraw, R. Ma, et al. *Opt Express* **25**, 3327–3335 (2017).
- [4] B. Rezaei, I. H. Giden & H. Kurt. *Opt. Commun.* **382**, 28–35 (2017).
- [5] G. Chen, M. Ni, H. Peng, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 1810–1819 (2017).
- [6] M. Kumar & S. Kumar. *Polym. J.* **49**, 85–111 (2017).
- [7] J. P. F. Lagerwall & G. Scalia. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 1387–1412 (2012).
- [8] M. A. Osipov & M. V. Gorkunov. *Liq. Cryst.* **36**, 1281–1288 (2009).
- [9] D. Dardas, W. Kuczyński & J. Hoffmann. *Phase Transit.* **79**, 213–222 (2006).
- [10] J. P. F. Lagerwall & F. Gisselmann. *Chiral liquid crystals*. (ed. Kuczyński, W.) (Instytut Fizyki Molekularnej PAN, 2005).
- [11] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, et al. *Phys. Rev. E* **60**, 6793–6802 (1999).
- [12] F. Giesselmann, P. Zugenmeier, I. Dierking, et al. *Phys. Rev. E* **60**, 598–602 (1999).
- [13] M. Kikuchi & Y. Okabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3503–3510 (1992).
- [14] A. Chelkowski. *Fizyka dielektryków*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993).
- [15] B. Hilczer & J. Małecki. *Elektrety*. (PWN, 1980).
- [16] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486–1493 (1936).
- [17] Y. P. Panarin, Y. P. Kalmykov, S. T. MacLughadha, et al. *Phys. Rev. E* **50**, 4763–4772 (1994).
- [18] J. Xu, H. Okada, H. Onnagawa, et al. *J. SID* **7**, 293–296 (1999).
- [19] A. Z. Hryniewicz & R. Rokita. *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*. (PWN, 1999).
- [20] M. Wojciechowski, L. A. Gromiec & G. W. Bąk. *J. Mol. Liq.* **124**, 7–12 (2006).
- [21] H. Takezoe, E. Gorecka & M. Čepič. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 897–937 (2010).
- [22] S. Chandrasekhar. *Liquid crystals*. (Cambridge University Press, 1977).
- [23] D. Dardas & W. Kuczyński. *Opt. Express* **12**, 277–280 (2004).
- [24] D. M. Walba. *Adv. Synth. React. Solids* **1**, 173–235 (1991).
- [25] E. P. Pozhidaev, M. A. Osipov, V. G. Chigrinov, et al. *Sov. Phys. JETP* **67**, 283–287 (1988).
- [26] L. Daha, S. T. Lagerwall & K. Skarp. *Phys. Rev. A* **36**, 4380–4389 (1987).
- [27] S. T. Lagerwall. *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*. (Wiley-VCH, 1999).
- [28] S. T. Lagerwall & N. A. Clark. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899–901 (1980).

- [29] A. Labeeb. *The rotational viscosity and field-induced transitions in the intermediate phases of ferroelectric liquid crystals*. (University of Manchester, 2011).
- [30] A. Fafara, B. Gestblom, S. Wróbel, et al. *Ferroelectrics* **212**, 79–90 (1998).
- [31] W. Drzewiński, R. Dąbrowski, K. Czupryński, et al. *Ferroelectrics* **212**, 281–292 (1998).
- [32] P. Kopuňanský, N. Tomávicová, V. Gdovinová, et al. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 157–162 (2015).
- [33] V. Domenici, A. Marini, C. A. Veracini, et al. *ChemPhysChem* **8**, 2575–2587 (2007).
- [34] J. Tritt-Goc. *Wprowadzenie do tomografii magnetyczno-rezonansowej*. (Ośrodek Wydawnictw Naukowych, 2003).
- [35] K. H. Hausser & H. R. Kalbitzer. *NMR w biologii i medycynie*. (Wydawnictwo Naukowe UAM, 1993).
- [36] F. Bloch. *Phys. Rev.* **70**, 460–474 (1946).
- [37] J. W. Hennel. *Podstawy magnetycznego rezonansu jądrowego*. (Wydawnictwo Naukowe UAM, 2000).
- [38] C. J. Goerter. *Paramagnetic relaxation*. (Elsevier, 1947).
- [39] R. Kimmich. *NMR tomography, diffusometry, relaxometry*. (Springer, 1997).
- [40] M. H. Levitt. *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. (John Wiley & Sons, 2003).
- [41] J. P. Hawranek & L. Sobczyk. *Zjawiska relaksacji molekularnej*. (Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1999).
- [42] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. (Oxford Science Publications, 1961).
- [43] A. Rachocki. *Molekularne mechanizmy jądrowej relaksacji magnetycznej i relaksacji dielektrycznej w celulozie i jej pochodnych*. (Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, 2005).
- [44] Z. Kęcki. *Podstawy spektroskopii molekularnej*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998).
- [45] D. E. Woessner. *J. Chem. Phys.* **37**, 647–654 (1962).
- [46] M. Vilfan & S. Žumer. *Phys. Rev. A* **21**, 672–680 (1980).
- [47] E. Carignani, L. Calucci, E. Juszyńska-Gałązka, et al. *J. Phys. Chem. B* **120**, 5083–5092 (2016).
- [48] A. Gradišek, V. Domenici, T. Apih, et al. *J. Phys. Chem. B* **120**, 4706–4714 (2016).
- [49] P. J. Sebastião, D. Sousa, A. C. Ribeiro, et al. *Phys. Rev. E* **72**, 011702 (2005).
- [50] N. Bloembergen, E. M. Purcell & R. V. Pound. *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948).
- [51] M. Vilfan, T. Apih, P. J. Sebastião, et al. *Phys. Rev. E* **76**, 051708, 1–15 (2007).
- [52] P. L. Nordio & P. Busolin. *J. Chem. Phys.* **55**, 5485–5490 (1971).
- [53] T. Apih, V. Domenici, A. Gradišek, et al. *J. Phys. Chem. B* **114**, 11993–12001 (2010).
- [54] A. Ferraz, J. Zhang, P. J. Sebastião, et al. *Magn. Reson. Chem.* **52**, 546–555 (2014).
- [55] P. J. Sebastião, A. Gradišek, L. F. V. Pinto, et al. *J. Phys. Chem. B* **115**, 14348–14358 (2011).

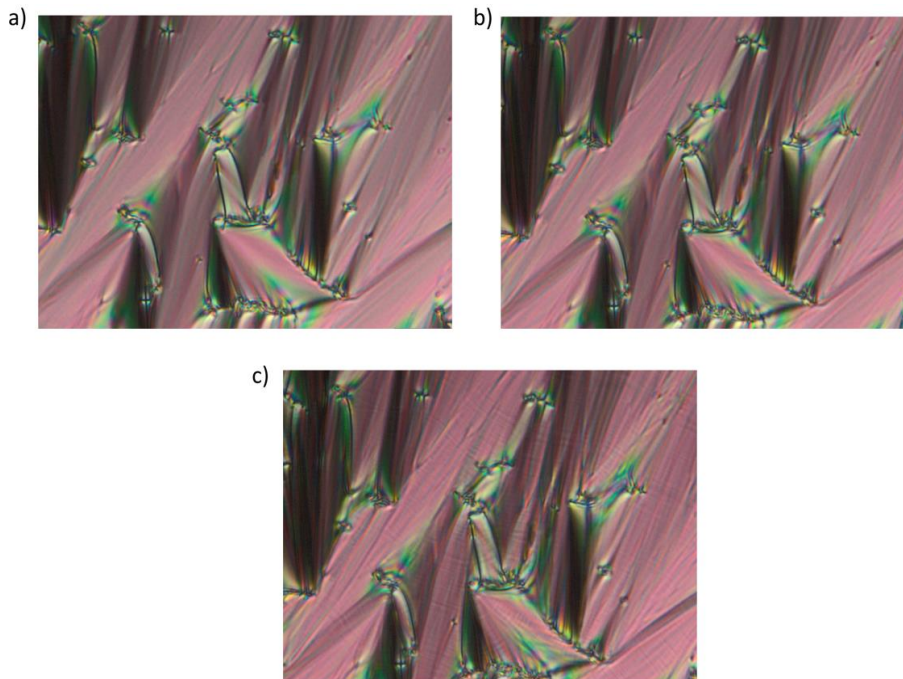
- [56] A. Gradišek, T. Apih, V. Domenici, et al. *Soft Matter* **9**, 10746–10753 (2013).
- [57] L. A. Neves, P. J. Sebastiao, I. M. Coelho, et al. *J. Phys. Chem. B* **115**, 8713–8723 (2011).
- [58] H. C. Torrey. *Phys. Rev.* **92**, 962–969 (1953).
- [59] P. J. Sebastião, A. Gradišek, L. F. V. Pinto, et al. *J. Phys. Chem. B* **115**, 14348–14358 (2011).
- [60] S. Žumer & M. Vilfan. *Phys. Rev. A* **17**, 424–433 (1978).
- [61] A. Carvalho, P. J. Sebastião, A. C. Ribeiro, et al. *J. Chem. Phys.* **115**, 10484–10492 (2001).
- [62] R. Y. Dong. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Liquid Crystals*. (World Scientific, 2010).
- [63] A. C. Ribeiro, P. J. Sebastiao & C. Cruz. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **362**, 289–304 (2001).
- [64] D. Dardas. *Rheol. Acta* **58**, 193–201 (2019).
- [65] F. C. Frank. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19–28 (1958).
- [66] C. W. Oseen. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883–899 (1933).
- [67] H. Zocher. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945–957 (1933).
- [68] R. Y. Dong. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*. (Springer, 1997).
- [69] P. J. Sebastião. *Eur. J. Phys.* **35**, 015017, 1–15 (2014).
- [70] X. Xun, D. j. Cho & R. W. Cohn. *Appl Opt.* **45**, 3136–3143 (2006).
- [71] H. Takanashi, J. E. Maclennan & N. A. Clark. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2587–2589 (1998).
- [72] I. Dierking. *Materials (Basel)*. **7**, 3568–3587 (2014).
- [73] P. Archer & I. Dierking. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **11**, 024022, 1–22 (2009).
- [74] R. A. M. Hikmet. *Liq. Cryst.* **9**, 405–416 (1990).
- [75] D. K. Yang, L. C. Chien & J. W. Doane. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3102–3104 (1992).
- [76] J. Pirš, R. Blinc, B. Marin, et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **264**, 155–163 (1995).
- [77] J. Strauss & H. Kitzerow. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 725–727 (1996).
- [78] S. Kaur, I. Dierking & H. F. Gleeson. *Eur. Phys. J. E* **30**, 265–274 (2009).
- [79] I. Dierking. *Poly. Chem.* **1**, 1153–1159 (2010).
- [80] H. S. Chang, S. Jaradat, H. Gleeson, et al. *Phys. Rev. E* **79**, 1–9 (2009).
- [81] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, et al. *Nat. Mater.* **1**, 64–68 (2002).
- [82] A. Labeeb, H. F. Gleeson & T. Hegmann. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232903, 1–5 (2015).
- [83] C. A. Guymon & C. N. Bowman. *Macromolecules* **30**, 5271–5278 (1997).
- [84] C. A. Guymon, L. A. Dougan, P. J. Martens, et al. *Liq. Cryst.* **1997**, 2378–2388 (1998).
- [85] N. F. Ayub, S. Hashim, J. Jamaluddin, et al. *New J. Chem.* **41**, 5613–5619 (2017).
- [86] Praca Zbiorowa. *Poradnik Fizykochemiczny*. (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1974).

- [87] T. J. E. Stejskal O. E. J. Chem. Phys. **42**, 288–292 (1965).
- [88] D. W. Marquardt. J. Soc. Indust. Appl. Math. **11**, 431–441 (1963).
- [89] K. Nowicka, M. Knapkiewicz, N. Bielejewska, et al. Liq. Cryst. **43**, 1778–1783 (2016).
- [90] Z. Q. Liu, B. K. McCoy, S. T. Wang, et al. Phys. Rev. Lett. **99**, 077802, 1–4 (2007).
- [91] W. Kuczyński, F. Goc, D. Dardas, et al. Ferroelectrics **274**, 83–100 (2002).
- [92] J. P. F. Lagerwall. Phys. Rev. E **71**, 051703, 1–10 (2005).
- [93] M. Knapkiewicz, M. Sądej, W. Kuczyński, et al. Phys. Rev. E **96**, 052702, 1–9 (2017).
- [94] Y. Shen, L. Wang, R. Shao, et al. Phys. Rev. E **88**, 062504, 1–10 (2013).
- [95] M. Zennoji, J. Yokoyama, Y. Takanishi, et al. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 6071–6076 (1998).
- [96] H. Nádasi, W. Weissflog, A. Eremin, et al. J. Mater. Chem. **12**, 1316–1324 (2002).
- [97] M. Geppi, A. Marini, B. Mennucci, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **541**, 104–117 (2011).
- [98] R. J. A. Tough, M. J. Bradshaw, R. J. A. Tough, et al. J. Phys. Fr. **44**, 447–454 (1983).
- [99] V. Domenici, M. Lelli, M. Cifelli, et al. ChemPhysChem **15**, 1485–1495 (2014).
- [100] A. Albert S., Ripmeester J. J. Chem. Phys. **57**, 2641–2661 (1972).
- [101] S. V. Dvinskikh, I. Furo, H. Zimmermann, et al. **65**, 061701, 1–9 (2002).
- [102] N. Esturau, F. Sánchez-Ferrando, J. A. Gavin, et al. J. Magn. Reson. **153**, 48–55 (2001).
- [103] S. L. Codd & P. T. Callaghan. J. Magn. Reson. **137**, 358–372 (1999).
- [104] J. Tritt-Goc & J. Kowalczuk. Langmuir **28**, 14039–14044 (2012).
- [105] B. Balinov, O. Söderman & J. C. Ravey. J. Phys. Chem. **98**, 393–395 (1994).
- [106] P. W. Kuchel, A. Coy & P. Stilbs. Magn. Reson. Med. **37**, 637–643 (1997).
- [107] A. Einstein. Ann. Phys. **17**, 549–560 (1905).
- [108] B. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, et al. J. Am. Chem. Soc. **70**, 1519–1523 (1948).
- [109] P. J. Sebastião, A. Gradišek, L. F. V. Pinto, et al. J. Phys. Chem. B **115**, 14348–14358 (2011).
- [110] G. J. Krüger. Phys. Rep. **82**, 229–269 (1982).
- [111] P. Perkowski. Opto-Electron. Rev. **19**, 76–82 (2011).
- [112] P. Perkowski. Opto-Electron. Rev. **17**, 121–136 (2010).
- [113] K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, et al. Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L103–L106 (1990).
- [114] M. Petit, J. Hemine, A. Daoudi, et al. Phys. Rev. E **79**, 031705, 1–9 (2009).
- [115] S. A. Rózański & J. Theon. Liq. Cryst. **32**, 331–340 (2005).
- [116] Z. Kutnjak & S. Kralj. Phys. Rev. E **66**, 041702, 1–8 (2002).
- [117] S. Jaradat, N. W. Roberts, Y. Wang, et al. J. Mater. Chem. **16**, 3753–3761 (2006).

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1

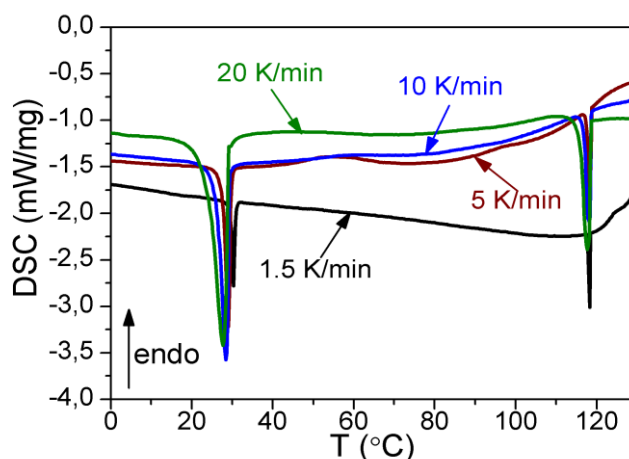
Na Rys. Z1.1 przedstawiono tekstury „wachlarzowe” zarejestrowane dla D16 w fazach SmA, SmC_α* i SmC_β* za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego.



Rys. Z1.1. Tekstury zarejestrowane przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego dla ciekłego kryształu D16 w fazach: SmA w 70°C (a), SmC_α* w 58°C (b) oraz SmC_β* w 48°C (c)

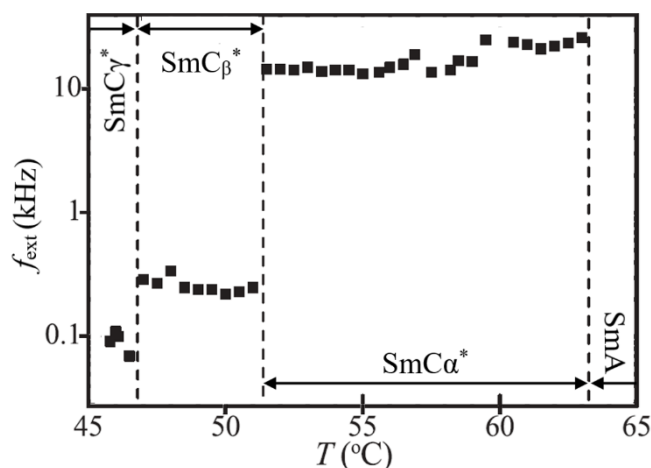
Dla fazy SmC_α* charakterystycznymi elementami tekstur są „zmarszczki” widoczne wzdłuż domen, a dla SmC_β* – „pasy” w poprzek domen. W SmA zarówno „pasy”, jak i „zmarszczki” znikają lub znacząco maleje ich liczba.

Na Rys. Z1.2 przedstawiono termogramy DSC zarejestrowane dla ciekłego kryształu D16. Dwa rodzaje zasadniczych pików widoczne w nisko i wysokotemperaturowym zakresie wskazują odpowiednio na temperatury przejść z fazy izotropowej do ciekłokrystalicznej oraz z ciekłokrystalicznej do krystalicznej. Termogramy rejestrowano przy różnych szybkościach chłodzenia.



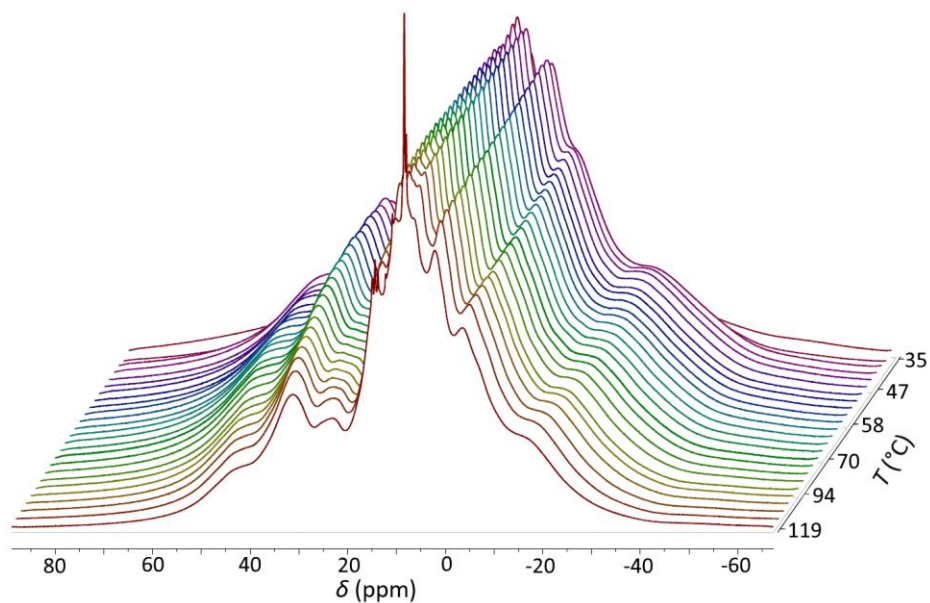
Rys. Z1.2. Termogram DSC zarejestrowane dla ciekłego kryształu D16 podczas ochładzania przy różnych szybkościach zmiany temperatury

Poza mikroskopią polaryzacyjną i DSC, do rozróżnienia faz smektycznych wykorzystano metodę elektrooptyczną [89]. W metodzie tej w funkcji częstotliwości pola elektrycznego oraz temperatury rejestruje się odpowiedź elektrooptyczną drugiego rzędu, i_2 . W kolejnym kroku wyznacza się częstotliwości pola elektrycznego, przy których występują ekstrema w odpowiedzi elektrooptycznej drugiego rzędu, f_{ext} . Na podstawie zależności $f_{ext}(T)$ – por. Rys. Z1.3, określa się zakresy temperaturowe mezofaz.



Rys. Z1.3. Temperaturowa zależność częstotliwości f_{ext} , przy której występuje ekstremum w odpowiedzi elektrooptycznej drugiego rzędu $i_2(f)$, wyznaczona dla ciekłego kryształu D16

Widma ^1H NMR zarejestrowane podczas ochładzania ciekłego kryształu D16 z fazy izotropowej do krystalicznej zaprezentowano na Rys. Z1.1. Przejście z fazy izotropowej do stanu ciekłokrystalicznego zachodzi w temperaturze 119°C , z kolei układ krystalizuje w temperaturze 35°C .

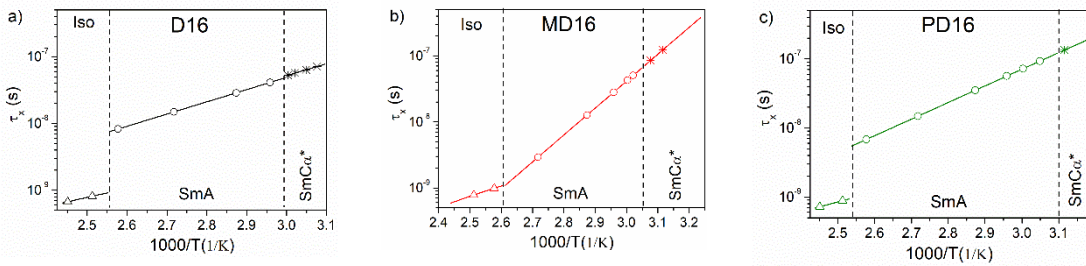


Rys. Z1.1. Widma ^1H NMR zarejestrowane podczas ochładzania ciekłego kryształu D16 z fazy izotropowej do krystalicznej

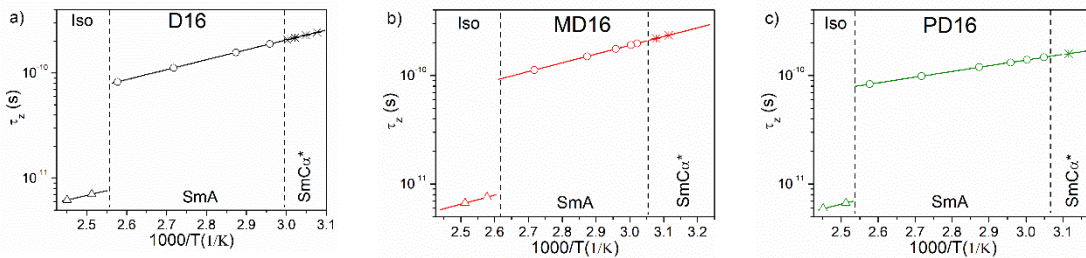
Tab. Z1.1. Zakres temperaturowy fazy SmC_α^* w badanych ciekłych kryształach, mieszaninach monomer/ciekły kryształ oraz układach polimer/ciekły kryształ

Nazwa ciekłego kryształu/mieszanki /układu	Cykl grzania		Cykl chłodzenia	
	Zakres temperaturowy	Szerokość fazy ($^{\circ}\text{C}$)	Zakres temperaturowy	Szerokość fazy ($^{\circ}\text{C}$)
D16	–	–	60,0 – 50,0	10,0
D17	87,0 – 96,0	9,0	96,0 – 88,0	8,0
D18	44,5 – 46,7	1,2	46,7 – 44,5	1,2
MD18/HDDA	40,0 – 42,0	2,0	41,0 – 40,0	1,0
MD18/HDDM	40,0 – 42,0	2,0	41,0 – 40,0	1,0
MD16/HDDA	–	–	48,0 – 44,0	4,0
MD16/HDDM	–	–	55,0 – 36,0	19,0
MD17/HDDA	–	–	82,0 – 78,0	4,0
MD17/AI	86,0 – 91,0	5,0	91,0 – 87,0	4,0
PD16/HDDA	–	–	46,0 – 40,0	6,0
PD16/HDDM	–	–	50,0 – 42,0	8,0
PD17/HDDA	–	–	89,0 – 85,0	5,0
PD17/AI	88,0 – 90,0	2,0	90,0 – 86,0	4,0

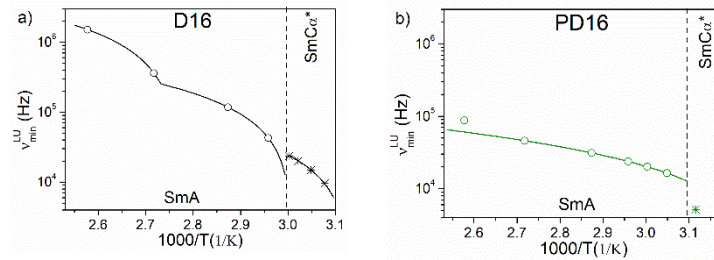
Załącznik 2



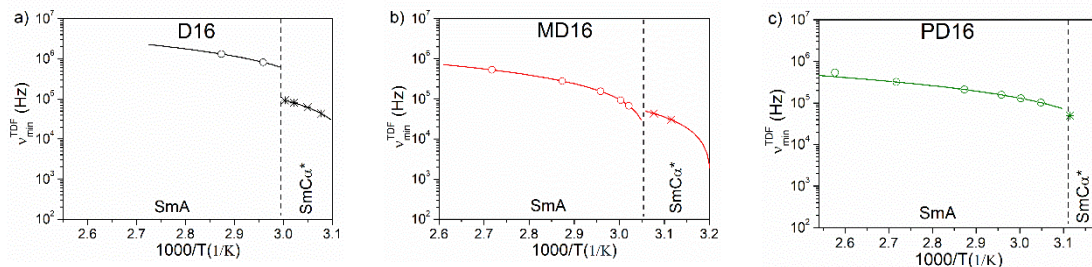
Rys. Z2.1. Temperaturowe zależności czasów korelacji wyznaczone dla rotacji cząsteczek ciekłego kryształu wokół długiej osi molekularnej; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na postawie prawa Arrheniusa



Rys. Z2.2. Temperaturowe zależności czasów korelacji wyznaczone dla rotacji cząsteczek ciekłego kryształu wokół krótkiej osi molekularnej; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na postawie prawa Arrheniusa



Rys. Z2.3. Temperaturowe zależności dolnych częstotliwości odcięcia dla procesu LU; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na podstawie empirycznej zależności $\nu_{\min} = \nu_0 + \nu_1(T - T_{\text{ref}})$, gdzie ν_0 i ν_1 są parametrami dopasowania odpowiedniego modelu do danych doświadczalnych, a T_{ref} – temperaturą referencyjną



Rys. Z2.4. Temperaturowe zależności dolnych częstotliwości odcięcia dla procesu TDF; linie ciągłe są wynikiem symulacji danych na podstawie empirycznej zależności $\nu_{\min} = \nu_0 + \nu_1(T - T_{\text{ref}})$, gdzie ν_0 i ν_1 są parametrami dopasowania odpowiedniego modelu do danych doświadczalnych, a T_{ref} – temperaturą referencyjną

Tab. A1. Parametry dopasowania wzoru (3.3) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie izotropowej ciekłego kryształu D16; $E_z = (17,0 \pm 0,4)$ kJ/mol, $E_x = (22,0 \pm 0,7)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\perp} = 39,1$ kJ/mol, $E_i = 60,7$ kJ/mol, $S = 0$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	135°C	125°C
R	$\tau_z (10^{-12} \text{ s})$	$6,22 \pm 0,96$	$7,05 \pm 0,96$
R	$\tau_x (10^{-10} \text{ s})$	$6,71 \pm 0,05$	$8,15 \pm 0,45$
SD _i	$D_i (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	3,29	2,09
SD _a	$D_{\perp} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	6,51	4,88
OPF	$A_{\text{OPF}} (10^5 \text{ s}^{-2})$	$2,02 \pm 0,02$	$2,11 \pm 0,02$
OPF	$\nu_{\text{min}}^{\text{OPF}} (10^6 \text{ Hz})$	$2,63 \pm 0,03$	$2,25 \pm 0,03$
OPF	$\nu_{\text{max}}^{\text{OPF}} (10^7 \text{ Hz})$	$3,28 \pm 0,07$	$3,28 \pm 0,07$

Tab. A2. Parametry dopasowania wzoru (3.4) dla $T = 115^{\circ}\text{C}$ i 95°C i (3.5) dla $T = 75^{\circ}\text{C}$ i 65°C do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie SmA ciekłego kryształu D16; Faza SmA: $E_z = (18,0 \pm 0,5)$ kJ/mol, $E_x = (34,0 \pm 0,8)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\perp} = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 0^{\circ}$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	115°C	95°C	75°C	65°C
R	$\tau_z (10^{-10} \text{ s})$	$0,83 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$	$1,57 \pm 0,01$	$1,88 \pm 0,01$
R	$\tau_x (10^{-8} \text{ s})$	$0,92 \pm 0,03$	$1,64 \pm 0,03$	$2,88 \pm 0,05$	$4,11 \pm 0,05$
R	S	0,76	0,81	0,84	0,85
SD _a	$D_{\perp} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	6,51	3,37	1,61	1,08
LU	$A_{\text{LU}} (10^6 \text{ s}^{-2})$	$10,78 \pm 0,09$	$9,32 \pm 0,09$	$8,69 \pm 0,09$	$8,37 \pm 0,09$
LU	$\nu_{\text{min}}^{\text{LU}} (10^5 \text{ Hz})$	$15,09 \pm 0,06$	$3,61 \pm 0,06$	$1,18 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
LU	$\nu_{\text{max}}^{\text{LU}} (10^7 \text{ Hz})$	$4,42 \pm 0,12$	$4,42 \pm 0,12$	$0,31 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$
TDF	$A^{\text{TDF}} (10^4 \text{ s}^{-3/2})$	-	-	$1,50 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,02$
TDF	$\nu_{\text{min}}^{\text{TDF}} (10^6 \text{ Hz})$	-	-	$1,32 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,05$
TDF	$\nu_{\text{max}}^{\text{TDF}} (10^8 \text{ Hz})$	-	-	$1,76 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,03$

Tab. A3. Parametry dopasowania wzoru (3.5) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie SmC_a^* ciekłego kryształu D16; $E_z = (18,0 \pm 0,1)$ kJ/mol, $E_x = (33,9 \pm 0,9)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_\perp = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 10^\circ$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	60°C	58°C	55°C	52°C
R	$\tau_z (10^{-10} \text{ s})$	$2,06 \pm 0,01$	$2,15 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,01$	$2,42 \pm 0,01$
R	$\tau_x (10^{-8} \text{ s})$	$5,25 \pm 0,07$	$5,68 \pm 0,07$	$6,33 \pm 0,07$	$7,10 \pm 0,07$
R	S	0,85	0,84	0,84	0,84
SD _a	$D_\perp (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	8,87	8,10	7,17	6,27
LU	$A_{LU} (10^6 \text{ s}^{-2})$	$4,63 \pm 0,05$	$3,63 \pm 0,05$	$2,69 \pm 0,05$	$2,17 \pm 0,05$
LU	$\nu_{\min}^{LU} (10^4 \text{ Hz})$	$2,39 \pm 0,05$	$2,02 \pm 0,05$	$1,51 \pm 0,05$	$0,99 \pm 0,05$
LU	$\nu_{\max}^{LU} (10^7 \text{ Hz})$	$2,42 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,01$	$2,01 \pm 0,01$	$2,43 \pm 0,01$
TDF	$A_{TDF} (10^4 \text{ s}^{-3/2})$	$1,82 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,02$	$2,47 \pm 0,02$	$2,88 \pm 0,02$
TDF	$\nu_{\min}^{TDF} (10^4 \text{ Hz})$	$9,26 \pm 0,20$	$8,03 \pm 0,20$	$6,18 \pm 0,20$	$4,33 \pm 0,20$
TDF	$\nu_{\max}^{TDF} (10^8 \text{ Hz})$	$1,62 \pm 0,12$	$1,62 \pm 0,12$	$1,62 \pm 0,12$	$1,62 \pm 0,12$
TDF	$\theta (^\circ)$	9,43	10,19	11,06	11,57

Tab. B1. Parametry dopasowania wzoru (3.9) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie izotropowej mieszaniny MD16; $E_z = (16,1 \pm 0,7)$ kJ/mol, $E_x = (24,1 \pm 0,5)$ kJ/mol, $a = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_i = 60,7$ kJ/mol, $S = 0$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	125°C	115°C
R	$\tau_x (10^{-9} \text{ s})$	$1,01 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,04$
SD _i	$D_i (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	2,09	1,30
OPF	$A_{OPF} (10^3 \text{ s}^{-2})$	$38,12 \pm 0,26$	$38,12 \pm 0,26$
OPF	$\nu_{\min}^{OPF} (10^6 \text{ Hz})$	$8,86 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,05$
OPF	$\nu_{\max}^{OPF} (10^7 \text{ Hz})$	$4,44 \pm 0,09$	$4,44 \pm 0,09$

Tab. B2. Parametry dopasowania wzoru (3.10) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie **SmA** w mieszaninie **MD16**; $E_z = (15,4 \pm 1,0)$ kJ/mol, $E_x = (77,9 \pm 0,9)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\perp} = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 0^\circ$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	95°C	75°C	65°C	60°C	58°C
R	$\tau_z (10^{-10} \text{ s})$	$1,12 \pm 0,04$	$1,50 \pm 0,04$	$1,76 \pm 0,04$	$1,91 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,04$
R	$\tau_x (10^{-8} \text{ s})$	$0,29 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,01$	$2,81 \pm 0,01$	$4,27 \pm 0,01$	$5,07 \pm 0,01$
R	S	0,754	0,799	0,821	0,828	0,834
SD _a	$D_{\perp} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	3,37	1,61	1,08	0,88	0,81
TDF	$A_{\text{TDF}} (10^4 \text{ s}^{-3/2})$	$1,79 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,01$	$1,25 \pm 0,01$
TDF	$\nu_{\min}^{\text{TDF}} (10^5 \text{ Hz})$	$5,31 \pm 0,21$	$2,80 \pm 0,21$	$1,55 \pm 0,21$	$0,93 \pm 0,21$	$0,68 \pm 0,21$
TDF	$\nu_{\max}^{\text{TDF}} (10^7 \text{ Hz})$	$8,24 \pm 0,56$	$8,24 \pm 0,56$	$8,24 \pm 0,56$	$8,24 \pm 0,56$	$8,24 \pm 0,56$

Tab. B3. Parametry dopasowania wzoru (3.10) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(\nu_L)$ w fazie **SmC_a*** mieszaniny **MD16**; $E_z = (15,4 \pm 0,1)$ kJ/mol, $E_x = (77,9 \pm 1,8)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\perp} = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 10^\circ$, $S = 0,81$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	52°C	48°C
R	$\tau_z (10^{-10} \text{ s})$	$2,18 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,01$
R	$\tau_x (10^{-8} \text{ s})$	$8,55 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$
SD _a	$D_{\perp} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	6,21	5,18
TDF	$A_{\text{TDF}} (10^4 \text{ s}^{-3/2})$	$1,58 \pm 0,10$	$1,73 \pm 0,10$
TDF	$\nu_{\min}^{\text{TDF}} (10^4 \text{ Hz})$	$4,37 \pm 0,03$	$3,06 \pm 0,03$
TDF	$\nu_{\max}^{\text{TDF}} (10^8 \text{ Hz})$	$1,12 \pm 0,18$	$1,12 \pm 0,18$

Tab. C1. Parametry dopasowania wzoru (3.11) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(v_L)$ w fazie izotropowej układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16; $E_z = (16,1 \pm 0,6)$ kJ/mol, $E_x = (24,1 \pm 0,9)$ kJ/mol, $n = 4,80 \cdot 10^{22}$ cm⁻³, $E_i = 60,7$ kJ/mol, $d = 5$ Å, $p = 0,5$, $S = 0$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	125°C	115°C
R	τ_z (10^{-12} s)	$6,68 \pm 0,13$	$5,93 \pm 0,13$
R	τ_x (10^{-9} s)	$1,01 \pm 0,07$	$0,84 \pm 0,07$
SD _i	D_i (10^{-11} m ² /s)	2,09	3,29
OPF	A_{OPF} (10^4 s ⁻²)	$1,91 \pm 0,15$	$1,91 \pm 0,15$
OPF	v_{\max}^{OPF} (10^7 Hz)	$3,96 \pm 0,18$	$3,96 \pm 0,18$
RMTD	A_{RMTD} (10^4 s ⁻²)	$1,34 \pm 0,66$	$1,34 \pm 0,66$
RMTD	v_{\min}^{RMTD} (Hz)	-	-
RMTD	v_{\max}^{RMTD} (10^3 Hz)	$3,24 \pm 0,09$	$3,24 \pm 0,09$

Tab. C2. Parametry dopasowania wzoru (3.12) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(v_L)$ w fazie SmA układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16; $E_z = (10,0 \pm 0,4)$ kJ/mol, $E_x = (46,0 \pm 0,8)$ kJ/mol, $d = 5$ Å, $n = 4,80 \cdot 10^{22}$ cm⁻³, $E_{\perp} = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 0^\circ$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	115°C	95°C	75°C	65°C	60°C	58°C	55°C	52°C
R	τ_z (10^{-10} s)	$0,83 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,03$	$1,31 \pm 0,03$	$1,38 \pm 0,03$	$1,42 \pm 0,03$	$1,46 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,03$
R	τ_x (10^{-8} s)	$0,81 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$	$3,54 \pm 0,01$	$5,67 \pm 0,01$	$7,25 \pm 0,01$	$8,23 \pm 0,01$	$9,35 \pm 0,01$	$10,93 \pm 0,01$
R	S	0,74	0,79	0,82	0,84	0,84	0,84	0,85	0,85
SD _a	D_{\perp} (10^{-11} m ² /s)	6,47	3,37	1,61	1,08	0,88	0,81	0,71	0,62
LU	A_{LU} (10^5 s ⁻²)	$6,40 \pm 0,08$	$6,47 \pm 0,08$	$1,90 \pm 0,08$	$3,36 \pm 0,08$	$4,29 \pm 0,08$	$4,17 \pm 0,08$	$5,37 \pm 0,08$	$6,09 \pm 0,08$
LU	v_{\min}^{LU} (10^4 Hz)	$8,74 \pm 0,33$	$4,64 \pm 0,03$	$3,11 \pm 0,33$	$2,37 \pm 0,33$	$2,09 \pm 0,33$	$1,86 \pm 0,33$	$1,64 \pm 0,33$	$1,42 \pm 0,33$
LU	v_{\max}^{LU} (10^8 Hz)	$2,06 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$
TDF	A_{TDF} (10^3 s ^{-3/2})	$7,02 \pm 0,85$	$8,07 \pm 0,85$	$16,11 \pm 0,85$	$20,95 \pm 0,85$	$23,40 \pm 0,85$	$24,69 \pm 0,85$	$26,37 \pm 0,85$	$28,12 \pm 0,85$
TDF	v_{\min}^{TDF} (10^5 Hz)	$5,36 \pm 0,03$	$3,21 \pm 0,03$	$2,15 \pm 0,03$	$1,56 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$
TDF	v_{\max}^{TDF} (10^8 Hz)	$0,96 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$	$2,50 \pm 0,24$

Tab. C3. Parametry dopasowania wzoru (3.12) do danych doświadczalnych $T_1^{-1}(v_L)$ w fazie SmC_α^* układu polimerowo-ciekłokrystalicznego PD16; $E_z = (10,0 \pm 0,5)$ kJ/mol, $E_x = (46,1 \pm 0,5)$ kJ/mol, $d = 5 \text{ \AA}$, $n = 4,80 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $E_\perp = 39,1$ kJ/mol, $\theta = 10^\circ$, $S = 0,83$

Proces dynamiczny	Parametr dopasowania	48°C
R	$\tau_z (10^{-10} \text{ s})$	$1,59 \pm 0,09$
R	$\tau_x (10^{-7} \text{ s})$	$1,35 \pm 0,72$
SD _a	$D_\perp (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$	5,18
LU	$A_{\text{LU}} (10^3 \text{ s}^{-2})$	$3,26 \pm 0,95$
LU	$v_{\text{min}}^{\text{LU}} (10^3 \text{ Hz})$	$43,35 \pm 0,66$
LU	$v_{\text{max}}^{\text{LU}} (10^8 \text{ Hz})$	$2,12 \pm 0,06$
TDF	$A_{\text{TDF}} (10^3 \text{ s}^{-3/2})$	$14,20 \pm 0,42$
TDF	$v_{\text{min}}^{\text{TDF}} (10^5 \text{ Hz})$	$1,52 \pm 0,04$

Załącznik 3

A. Kod programu w języku C do wyznaczania odległości międzyprotonowych w moleku

Pliki wyjściowe: X.txt, Y.txt, Z.txt – definiują położenia atomów w kartezjańskim układzie współrzędnych XYZ.

```
clear all
close all
X=load('X.txt');
Y=load('Y.txt');
Z=load('Z.txt');

[sizeX1,sizeX2]=size(X);
[sizeY1,sizeY2]=size(Y);
[sizeZ1,sizeZ2]=size(Z);

for i=1:sizeX1
    for j=1:sizeX1
        ODLEGLOSCX(i,j)=X(i,1)-X(j,1);
    end
end

for i=1:sizeX1
    for j=1:sizeX1
        ODLEGLOSCY(i,j)=Y(i,1)-Y(j,1);
    end
end

for i=1:sizeX1
    for j=1:sizeX1
        ODLEGLOSCZ(i,j)=Z(i,1)-Z(j,1);
    end
end

ODLEGLOSC=sqrt(ODLEGLOSCX.^2+ODLEGLOSCY.^2+ODLEGLOSCZ.^2);
save('ODLEGLOSC.txt','-ascii','ODLEGLOSC')
```

B. Kod programu do wyznaczania współczynników geometrycznych molekuły (A_0, A_1, A_2)

Plik wyjściowy: ODLEGLOSC.txt - plik wynikowy poprzedniego programu

```
clear all
ODL=load('ODLEGLOSC.txt');
% punkty definiujące długą oś molekuły
A=load('A.txt');
B=[0 0 0];
AB=B-A;
% Px, Py, Pz położenia wszystkich protonów w moleku
Px=load('X.txt');
Py=load('Y.txt');
Pz=load('Z.txt');
P=[Px Py Pz];
[sizeP1,sizeP2]=size(P);
% C i D definiują położenia protonów w danej parze protonowej
for i=1:sizeP1
    for j=1:sizeP1
        C=P(i,:);
```

```

D=P(j,:);

CD=D-C;
AD=A-D;
AC=A-C;

x1=AB(1,1); y1=AB(1,2); z1=AB(1,3);
x2=CD(1,1); y2=CD(1,2); z2=CD(1,3);

AB_CD=abs(x1.*x2+y1.*y2+z1.*z2);
AB_=sqrt(x1.^2+y1.^2+z1.^2);
CD_=sqrt(x2.^2+y2.^2+z2.^2);

if i==j
    L(i,j)=0;
    L1(i,j)=0;
    L2(i,j)=0;
    L3(i,j)=0;
else
    if AB.^2 + CD.^2 < AC.^2
        L_temp=acos(AB_CD./(AB_*CD_));
    elseif AB.^2 + CD.^2 < AD.^2
        L_temp=acos(AB_CD./(AB_*CD_));
    else
        L_temp=pi-acos(AB_CD./(AB_*CD_));
    end
    L(i,j)=L_temp.*(180./pi);
% L1, L2, L3, to kąty  $\alpha_{ij}$  we wzorze (1.67)
    L1(i,j)=(3.*cos(L_temp).^2-1).^2;
    L2(i,j)=(3.*sin(2.*L_temp).^2);
    L3(i,j)=(3.*sin(L_temp).^4);
end
end
end

ODL=ODL.*10.^-10;
% A0, A1, A2 to czynniki strukturalne obliczone dla każdej pary protonowej
A0_sum=0; A1_sum=0; A2_sum=0;
zlicz=0;
for i=1:sizeP1
    for j=i+1:sizeP1
        A0(i,j)=L1(i,j)/(4.*ODL(i,j).^6);
        A0_sum=A0_sum+A0(i,j);
        A1(i,j)=L2(i,j)/(8.*ODL(i,j).^6);
        A1_sum=A1_sum+A1(i,j);
        A2(i,j)=L3(i,j)/(8.*ODL(i,j).^6);
        A2_sum=A2_sum+A2(i,j);
        zlicz=zlicz+1;
    end
end
% liczby czynniki strukturalne dla molekuly: A1, A2, A3 ze wzoru (1.67)
A_sr=[A0_sum./(zlicz-i) A1_sum./(zlicz-i) A2_sum./(zlicz-i)];
save('czynniki.txt','ascii','A_sr')

```