

Stanisław Andrzej Różański
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Stanisława Staszica
w Pile

AUTOREFERAT

DYNAMIKA PROCESÓW MOLEKULARNYCH I KOLEKTYWNYCH
W CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH PODDANYCH OGRANICZENIOM
GEOMETRYCZNYM

Pila 2015

SPIS TREŚCI

1. DANE PERSONALNE	3
2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE.....	3
3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH	3
4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO STANOWIĄCEGO PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO	4
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
4.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
5. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO W/W PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA.....	6
5.1 Wprowadzenie	6
5.1.1 Ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych	6
5.1.2 Metody opracowania wyników pomiarów dielektrycznych	12
5.1.3 Membrany porowate	15
5.1.3.1 Nieorganiczne membrany porowate Anopore	15
5.1.3.2 Organiczne membrany porowate Synpor	16
5.1.3.3 Przygotowanie próbek kompozytowych.....	17
5.1.4 Aerosil	18
5.1.4.1 Przygotowanie próbek kompozytowych ciekły kryształ-aerosil	20
5.2 Aparatura pomiarowa.....	20
5.3 Nematyczne ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych.....	21
5.3.1 Nematyczny ciekły kryształ 5CB w membranach porowatych.....	21
5.3.2 Nematyczny ciekły kryształ 5CB w układach dyspersyjnych.....	25
5.4 Ferroelektryczne ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych.....	29
5.4.1 Ferroelektryczne ciekłe kryształy w membranach porowatych	30
5.4.2 Ferroelektryczny ciekły kryształ IS-2424 w układach dyspersyjnych	37
5.5 Antyferroelektryczny ciekły kryształ w membranie porowatej Anopore.....	47
6. PODSUMOWANIE	49
7. NAJWAŻNIEJSZE WYNIKI ROZPRAWY	52
8. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH	54
9. LITERATURA	61

1. DANE PERSONALNE

Imię i nazwisko: Stanisław Andrzej Różański

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE

- **doktor nauk fizycznych**, Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, 23 stycznia 1985 r. Tytuł pracy doktorskiej: *Własności optyczne ferroelektrycznych ciekłych kryształów*. Promotor: prof. dr hab. Jerzy Małecki.
- **magister fizyki**, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 21 lutego 1980 r. Tytuł pracy magisterskiej: *Jonizacja wielofotonowa atomu potasu*. Promotor: prof. dr hab. Franciszek Kaczmarek.

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

- 1 lipca 2009 – profesor nadzwyczajny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Stanisława Staszica w Pile
- 1 marca 2007 – 30 czerwca 2009 – docent, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Stanisława Staszica w Pile
- 1 marca 2001 – 28 lutego 2007 – profesor PWSZ, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa im. Stanisława Staszica w Pile
- 1 lutego 1986 – 31 sierpnia 1990 – adiunkt, Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Poznań
- 1 października 1985 – 31 grudnia 1985 – starszy asystent, Akademia Medyczna w Bydgoszczy, Katedra i Zakład Biofizyki, Bydgoszcz

Od 1 września 1990 r. do 28 lutego 2001 r. pracowałem na stanowisku nauczyciela fizyki i informatyki w I Liceum Ogólnokształcącym im. Marii Skłodowskiej-Curie w Pile.

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO STANOWIĄCEGO PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) przedstawiam cykl 10 publikacji powiązanych tematycznie pod wspólnym tytułem:

Dynamika procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach poddanych ograniczeniom geometrycznym

4.2 Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

[H1] Róžański, S. A., Stannarius, R., Groothues, H., Kremer, F.

Dielectric properties of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl in porous membranes

Liquid Crystals **20**, 59-66 (1996), **IF = 1,403**

[H2] Róžański S. A., Stannarius, R., Kremer, F.

Dielectric and electro-optic study of nematic 5CB confined in nitrate cellulose membranes

Zeitschrift für Physikalische Chemie **211**, 147-158 (1999), **IF = 0,914**

[H3] Róžański, S. A., Stannarius, R., Kremer, F.

Collective dynamic modes of microconfined ferroelectric liquid crystals

IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **8**, 488-493 (2001), **IF = 0,778**

[H4] Róžański, S. A., Stannarius, R., Kremer, F., Diele, S.

Structure and dynamics of ferroelectric liquid crystals under random geometrical restrictions

Liquid Crystals **28**, 1071-1083 (2001), **IF = 1,965**

[H5] Rózański, S. A., Thoen, J.

Collective dynamic modes in ferroelectric liquid crystal-aerosil dispersions

Liquid Crystals **32**, 331-341 (2005), **IF = 1,432**

[H6] Rózański, S. A., Thoen, J.

Influence of dispersed aerosil particles on the collective dynamic modes in a ferroelectric liquid crystal with polarization sign reversal

Journal of Non-Crystalline Solids **351**, 2802-2808 (2005), **IF = 1,264**

[H7] Rózański, S. A., Thoen, J.

Dynamics of the Goldstone mode near the point of polarization sign reversal in ferroelectric liquid crystal-aerosil mixtures

Liquid Crystals **32**, 1013-1020 (2005), **IF = 1,432**

[H8] Rózański, S. A., Thoen, J.

Evidence for a tilted smectic phase in Anopore membranes by dielectric spectroscopy

Liquid Crystals **33**, 1043-1049 (2006), **IF = 1,417**

[H9] Rózański, S. A., Sinha, G. P., Thoen, J.

Influence of hydrophilic and hydrophobic aerosil particles on the molecular modes in the liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl

Liquid Crystals **33**, 833-840 (2006), **IF = 1,417**

[H10] Rózański, S. A., Thoen, J.

The dielectric relaxation processes in an antiferroelectric liquid crystal under cylindrical confinement

Liquid Crystals **35**, 195-204 (2008), **IF = 1,132**

Całkowity impact factor wymienionych powyżej prac wynosi 13,154.

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie wyżej wymienionych publikacji znajdują się w Załączniku 11.

5. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO W/W PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

5.1 Wprowadzenie

W cyklu publikacji [H1-H10] przedstawiłem oraz wyjaśniłem wpływ efektów związanych z oddziaływaniem powierzchni oraz zamrożonego przypadkowego nieporządku (QRD - *Quenched Random Disorder*) w różnego rodzaju ograniczeniach geometrycznych, od membran porowatych do układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki aerosilu, na dynamikę procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach (CK). Badania przeprowadziłem wykorzystując szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS) w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10^9 Hz.

Celem naukowym publikacji [H1-H10] było zbadanie i wyjaśnienie:

- wpływu ograniczeń geometrycznych o symetrii cylindrycznej (porowate membrany Anopore) na procesy relaksacji molekularnej (proces δ oraz mod libracyjny) w nematycznym ciekłym kryształach 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) oraz na procesy kolektywne (mod miękki i mod Goldstone'a) w ferroelektrycznych ciekłych kryształach i mody antyferroelektryczne (P_H i P_L) w antyferroelektrycznych ciekłych kryształach,
- wpływu ograniczeń geometrycznych o złożonej strukturze porów (membrany porowate Synpor) na procesy relaksacji molekularnej (proces δ oraz mod libracyjny) w nematycznym ciekłym kryształach 5CB oraz na procesy kolektywne (mod miękki i mod Goldstone'a) w ferroelektrycznych ciekłych kryształach,
- wpływu koncentracji nanocząstek aerosilu hydrofilowego i hydrofobowego na dynamikę procesów molekularnych i kolektywnych w różnych fazach ciekłokrystalicznych.

Osiągnięte wyniki naukowe zawarte w pracach [H1-H10] zostały szczegółowo omówione w dalszej części rozprawy habilitacyjnej.

5.1.1 Ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych

Ciekłe kryształy z ich różnorodnością mezofaz oraz wrażliwością na oddziaływania z powierzchniami, umieszczone w matrycach porowatych czy zmieszane z cząstkami ciała stałego (np. aerosil), reprezentują modelowy układ umożliwiający badanie wpływu uporządkowania powierzchniowego oraz zamrożonego przypadkowego nieporządku (QRD)

na dynamikę procesów molekularnych i kolektywnych. Uporządkowanie czy nieporządek w ciekłych kryształach zależy od topologii ograniczających powierzchni oraz natury oddziaływań ciekłego kryształu z powierzchnią. Duży wysiłek poznawczy skierowany jest na zrozumienie i wyjaśnienie wpływu powierzchni i QRD na naturę przejścia fazowego, uporządkowanie mezofazy w matrycy porowatej oraz dynamikę procesów molekularnych i kolektywnych. Ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych są intensywnie badane za pomocą wielu metod takich jak deuteronowy rezonans magnetyczny (DNMR) [1-8], kalorymetria wysokiej rozdzielczości (AC) [9-12], rozpraszanie promieni X [13-15], elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) [16, 17], dynamiczne rozpraszanie światła [18, 19], niskokątowe rozpraszanie neutronów [20, 21], metody optyczne [18, 22, 23], szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) [6, 19, 24-57]. BDS jest szczególnie przydatną metodą badania dynamiki procesów molekularnych i kolektywnych molekuł polarnych umieszczonych w ograniczeniach geometrycznych, w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury. Zmiany w charakterystycznej częstotliwości relaksacji oraz inkrementie dielektrycznym, a także poszerzenie i asymetria procesu relaksacji dają znaczące informacje na temat dynamiki procesów relaksacji w ograniczeniach geometrycznych.

W fazie nematycznej kalamitycznych nematycznych ciekłych kryształów (NCK) długie osie prętopodobnych molekuł wykazują długozasięgowe uporządkowanie orientacyjne i dążą do ustawienia długich osi molekularnych równoległe do kierunku direktora, który wyznacza średnią orientację molekuł w przestrzeni. NCK są jednoosiowymi cieczami. Dobrze znanym przykładem takich substancji są NCK należące do szeregu homologicznego *4-alkyl-4'-cyanobiphenyl* (*nCB*). Te raczej proste w budowie molekuly mogą obracać się wokół krótkiej i długiej osi molekularnej (odpowiednio proces δ i proces β), czy wykonywać ruchy libracyjne wokół kierunku direktora (mod libracyjny). Występowanie danego wzbudzenia molekularnego w spektrum dielektrycznym zależy od wzajemnej orientacji mierzącego pola elektrycznego oraz momentu dipolowego związanego z molekułą.

W ferroelektrycznych ciekłych kryształach (FCK) występowanie struktury helikoidalnej powoduje, że oprócz procesów molekularnych związanych z rotacją molekuly wokół krótkiej oraz wokół długiej osi molekularnej [58], występują dwa dodatkowe procesy kolektywne związane ze zmianą amplitudy parametru porządku (mod miękki, amplitudon) oraz fluktuacjami fazy parametru porządku (mod Goldstone'a, fazon). Takie parametry fizyczne jak kąt pochylenia molekuł, polaryzacja spontaniczna, skok struktury helikoidalnej, lepkość rotacyjna czy przenikalność elektryczna są niezbędne do charakterystyki FCK. Mody

kolektywne są bardzo czułe na wpływ pól zewnętrznych oraz oddziaływania z powierzchniami. Pewne detale wpływu ograniczeń geometrycznych na dynamikę procesów kolektywnych i molekularnych w różnych fazach ciekłokrystalicznych zostały przedstawione w kilku pracach przeglądowych [58-60, 28].

BDS była zastosowana do badania wpływu efektów strukturalnych, oddziaływania z powierzchnią i efektów skończonych rozmiarów na dynamikę procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach dla różnych typów ograniczeń geometrycznych, a mianowicie w porowatych membranach Anopore i Synpor (średnica porów od 20 nm do 200 nm dla Anopore oraz od 230 nm do 850 nm dla Synpor) [H1-H4, H8, H10, 24-35], aerożelach [36], różnych typach szkieł porowatych [6, 37-40], dyspersjach CK w polimerach (PDLC) [41, 42] oraz układach dyspersyjnych z aerosilem [H5-H7, H9, 43-57]. Topologia układów porowatych zmienia się od przypadkowo zorientowanych, połączonych, fraktalnych struktur do równoległych cylindrycznych porów. Jednakże wpływ QRD może być znacznie bardziej dokładnie kontrolowany i wprowadzony do CK w układach dyspersyjnych z aerosilem. Prace teoretyczne i doświadczalne są również poświęcone zależności dynamiki procesów kolektywnych od grubości próbki w znacznie prostszych układach, jakimi są zwykłe komórki pomiarowe używane w elektrooptyce [61-65].

Dynamika procesów molekularnych była badana w wielu ciekłych kryształach należących do szeregu homologicznego *n*CB umieszczonych w matrycach porowatych lub w układach dyspersyjnych z aerosilem. Niektóre doświadczenia przeprowadzono również ze słabo polarnymi CK poddanymi wpływowi aerosilu [47, 48]. Dynamika molekularna *4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl* (5CB) umieszczonego w membranach Anopore [H1, 24, 58, 59] oraz w membranach Synpor [H2] wykazuje charakterystyczne cechy. Szczegółowy opis zostanie przedstawiony w dalszej części pracy. Jednakże, należy zauważyć już teraz, że charakterystyczna częstotliwość relaksacji obydwu procesów relaksacji obecnych w fazie nematycznej 5CB jest przesunięta w membranach porowatych w stosunku do fazy swobodnej (*bulk*), a obydwa procesy mogą być rozseparowane przez odpowiednią modyfikację powierzchni porów membrany Anopore.

Ciekawe wyniki uzyskano w badaniach BDS [35] oraz DNMR [5] częściowo wypełnionych ciekłym kryształem 5CB membranach Anopore. Cienką warstwę molekuł ciekłego kryształu umieszczano na ściankach porów wykorzystując technikę odparowywania z roztworu. W zależności od stężenia CK w roztworze uzyskiwano różne grubości warstw. Badania BDS pokazały, że orientacja molekuł CK w częściowo wypełnionych membranach

Anopore nie jest idealnie osiowa. Względny przyczynek do procesu libracyjnego wzrasta z maleniem grubości warstwy CK. Wielkość i temperaturowa zależność czasu relaksacji procesu związanego z rotacją molekuly wokół krótkiej osi (proces δ) jak i temperatura przejścia fazowego z fazy izotropowej do nematycznej były bardzo czułe na grubość warstwy CK. Natomiast badania DNMR ujawniły występowanie dwóch różnych orientacji molekuł 5CB w porach, w zależności od grubości warstwy przypowierzchniowej: jedna z orientacji podobna jak w próbce swobodnej z osiami molekuł ułożonymi równoległe do osi porów oraz druga z orientacją radialną molekuł (prostopadle do ścianek porów).

W 5CB oraz *4-octyl-4'-cyanobiphenyl* (8CB) umieszczonych w szklach kwarcowych (średnica porów 10 nm i 100 nm) z przypadkowo zorientowanymi i połączonymi porami stwierdzono istnienie dodatkowego, powolnego procesu relaksacji, który nie występuje w fazie swobodnej 8CB. Jest to proces związany z obecnością warstwy powierzchniowej [19, 38-40]. Inne procesy relaksacji obecne w fazie swobodnej były silnie zmodyfikowane oraz wszystkie wykazywały odstępstwo od procesu Debye'a. Zaobserwowano również, że zależność częstotliwości relaksacji od temperatury procesu związanego z rotacją molekuly wokół krótkiej osi jest niarrheniusowska oraz stwierdzono pewien stopień porządku orientacyjnego w fazie izotropowej. Dla 5CB umieszczonego w szklach porowatych (CPG – *Controlled Pore Glasses*) (średnica porów 2,5 nm, 5 nm i 7,5 nm) [6] znaleziono cztery procesy relaksacji związane z libracją molekuł, hamowaną rotacją, warstwą powierzchniową oraz polaryzacją Maxwella-Wagnera. Faza nematyczna obecna w szkle porowatym może być przechłodzona nawet do 220 K, a zależność częstotliwości relaksacji od temperatury dla procesów molekularnych odbiega od prawa Arrheniusa i spełnia raczej zależność Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT).

Badania BDS wpływu koncentracji nanocząstek aerosilu hydrofilowego i hydrofobowego na procesy molekularne w 5CB pokazują nietrywialną zależność energii aktywacji od temperatury w fazie izotropowej oraz znaczne odstępstwo od prawa Arrheniusa zależności charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury. Ten ciekawy problem zostanie przedyskutowany przy szczegółowym omawianiu pracy [H9]. Natomiast w mieszaninie *4-heptyl-4'-cyanobiphenyl* (7CB) - aerosil proces molekularny związany z rotacją molekuly wokół krótkiej osi spełnia zależność Arrheniusa w fazie nematycznej oprócz obszaru blisko przejścia z fazy izotropowej do fazy nematycznej [49]. Jego częstotliwość relaksacji była nieznacznie większa w mieszaninie niż w fazie swobodnej. Ze zwiększaniem gęstości aerosilu w próbce pojawiał się niskoczęstotliwościowy proces

nieobecny w próbce swobodnej. Ten niskoczęstotliwościowy proces był również obserwowany w mieszaninach aerosilu z *4-decyl-4'-cyanobiphenyl* (10CB) [51] oraz *4-(2-methyl)butyl-4'-cyanobiphenyl* (CB15) [52], a powiązано go z relaksacją molekuł CK homeotropowo zakotwiczonych na powierzchni nanocząstek aerosilu.

Analogiczny, niskoczęstotliwościowy proces był również obserwowany w kompozytach aerosilu hydrofilowego z *nCB*, gdzie $n = 5, 6, 7$ i 8 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, dla wysokich koncentracji aerosilu w mieszaninie. Zależność charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury spełniała prawo VFT [44, 46]. Natomiast dynamika procesów relaksacji w warstwie powierzchniowej 5CB i 8CB umieszczonych w sitach molekularnych AIMCM-41 zależy od temperatury i jest porównywalna z tą dla wysokich koncentracji aerosilu [45].

Cylindryczne pory w membranie Anopore były również napełniane mieszaniną NCK-aerosil [4, 43]. Badania BDS kompozytu 5CB-aerosil umieszczonego w cylindrycznych porach pokazały, że charakterystyczna częstotliwość relaksacji molekuł wokół krótkiej osi stopniowo maleje, ze zwiększaniem gęstości aerosilu w kompozycie, od tej dla 5CB-Anopore do tej obserwowanej dla mieszaniny 5CB-aerosil [43]. To przesunięcie w częstotliwości relaksacji zostało wyjaśnione jako wynik współzawodnictwa między efektami rozmiarowymi i efektami nieporządku. Dodatkowo, badania DNMR ujawniły występowanie zmiany kotwiczenia molekuł indukowanego adsorpcją w podobnym układzie, ale z aerosilem hydrofobowym. Zaobserwowane przejście strukturalne z orientacji osiowej na radialną zależy od koncentracji aerosilu [4].

Dynamika procesów kolektywnych w ferroelektrycznych ciekłych kryształach poddanych ograniczeniom geometrycznym była badana w różnych typach materiałów porowatych oraz w układach dyspersyjnych. W układach z aerożelem o gęstości $0,17 \text{ g/cm}^3$ oraz $0,08 \text{ g/cm}^3$ zawierających ferroelektryczny ciekły kryształ (*S*) -4-[(1-methylheptyl)oxy]-2-nitrophenyl 4'-decyloxybiphenyl-4-carboxylate (W314) przejście fazowe SmA–SmC* było znacząco poszerzone, a obserwowane mody kolektywne charakteryzowały się zredukowanym inkrementem dielektrycznym i większym rozrzutem czasów relaksacji [36]. W pobliżu przejścia fazowego, charakterystyczna częstotliwość relaksacji modu Goldstone'a była niższa w matrycy w porównaniu do próbki swobodnej FCK. Dodatkowy proces relaksacji obserwowany tylko w kompozycie W314-aerożel, z częstotliwością relaksacji prawie niezależną od temperatury, został przypisany dynamice molekularnej w warstwie granicznej. Zmniejszenie charakterystycznej częstotliwości modu Goldstone'a, o porównywalną wartość

jak w kompozycie W314-aerożel, zaobserwowano również w sproszkowanej próbce kompozytu *2-methylbutyl-4-decyloxybenzylidene-4'-n-aminocinnamate*-Anopor (DOBAMBC - Anopore) [33].

W szkle porowatym o średnicy porów 7,5 nm mod Goldstone'a był całkowicie stłumiony [33] natomiast zaobserwowano dodatkowy proces relaksacji związany z akumulacją ładunków na granicy faz szkło porowate-FCK w całym badanym zakresie temperatury (efekt Maxwella-Wagnera). Dynamika procesów kolektywnych była również badana w mieszaninie FCK SCE12 (Merck) umieszczonej w szklach porowatych o średnicy porów 10 nm i 100 nm [37, 39]. Mody kolektywne były całkowicie stłumione w szklach o średnicy porów 10 nm natomiast w porach o średnicy 100 nm zaobserwowano mod miękki i mod Goldstone'a.

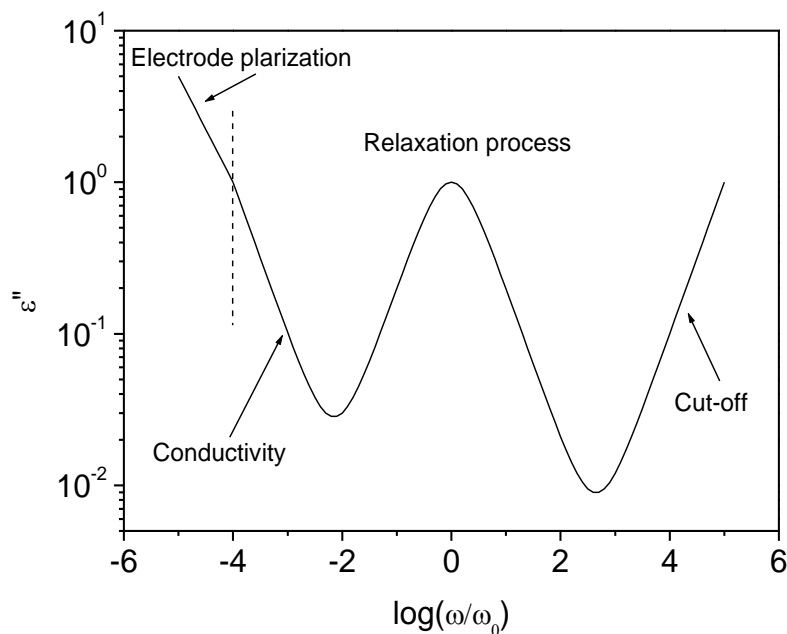
Badania dielektryczne oraz rozpraszania promieni X prowadzono także z FCK *4-(3-methyl-2-chlorobutanoyloxy)-4'-heptyloxybiphenyl* (A7) o dużej polaryzacji spontanicznej umieszczonym w pokrytych surfaktantem (kwas palmitynowy) porach membrany Anopore. Zaobserwowano jakościową zmianę w zależności grubości warstw smektycznych od temperatury w przejściu fazowym SmA–SmC*. W próbce swobodnej była ona naga i ostra natomiast w membranie Anopore zmieniała się w sposób gładki [31]. Zaobserwowano znaczne zmniejszenie inkrementu dielektrycznego modów kolektywnych w membranie Anopore. Jednakże charakterystyczna częstotliwość modu miękkiego oraz modu Goldstone'a była dużo wyższa w porach, a dla GM aż o dwa rzędy wielkości.

W ferroelektrycznym ciekłym kryształach *(S)-1-methylheptyl 4'-(3-fluoro-4-tridecyloxybenzene-ethincarbocyloxy)-4-biphenylate* (CB500) posiadającym fazę TGBA, umieszczonym w 200 nm porach membrany Anopore charakterystyczna częstotliwość modu Goldstone'a była przesunięta w stronę wyższych częstotliwości w porównaniu z próbką swobodną [32]. W kompozycie tym zaobserwowano dodatkowy proces kolektywny związany z ruchami kolektywnymi molekuł zaczepionych na ściankach porów z częstotliwością relaksacji niezależną od temperatury.

Proces podobny w charakterze do modu Goldstone'a ze znacznie wyższą częstotliwością relaksacji, lecz porównywalnym inkrementem dielektrycznym do próbki swobodnej, zaobserwowano w mikrometrowych kropelkach FCK rozproszonych w warstwie polimeru [41, 42]. Wynik wyjaśniono występowaniem silnie zakotwiczonych obszarów w pobliżu powierzchni polimeru oraz znaczną deformacją struktury helikoidalnej w wyniku silnego oddziaływania z powierzchnią.

5.1.2 Metody opracowania wyników pomiarów dielektrycznych

Spektroskopia dielektryczna jest jedną z bardziej przydatnych metod w badaniach, w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury, dynamiki relaksacji procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach. Z pomiarów dielektrycznych otrzymujemy, zależną od częstotliwości i temperatury, część rzeczywistą $\varepsilon'(\omega, T)$ oraz część urojoną $\varepsilon''(\omega, T)$ zespolonej funkcji dielektrycznej $\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T)$. Oprócz procesów relaksacji związanych z materiałem ciekłokrystalicznym widmo dielektryczne może zawierać również niepożądane składowe, a mianowicie: (i) w obszarze niskich częstotliwości występuje zwykle proces relaksacji związany z przewodnictwem ciekłego kryształu spowodowanym obecnością zanieczyszczeń jonowych, (ii) polaryzacja elektrod oraz (iii) niepożądany sygnał związany z efektem naskórkowym w przewodzących elektrodach ITO (ITO - *Indium Tin Oxide*) (rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat zależności strat dielektrycznych od częstotliwości dla procesu relaksacji pochodzącego od badanego materiału, przewodnictwa omowego, efektu związanego z polaryzacją elektrod oraz przewodnictwa naskórkowego w warstwie ITO komórki pomiarowej [28].

Te niepożądane sygnały nakładają się często na rzeczywisty proces relaksacji pochodzący od badanego materiału i zwykle są eliminowane w procesie dopasowywania przebiegu

teoretycznego do danych pomiarowych. Ponadto procesy relaksacji w badanych układach kompozytowych są poszerzone i asymetryczne w porównaniu do teoretycznego przebiegu Debye'a. W tej sytuacji analizy widma dielektrycznego można dokonać wykorzystując bardziej ogólną formułę podaną przez Havriliaka i Negami [66] uzupełnioną o wymienione powyżej przyczynki w postaci:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_\infty + \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k}{[1 + (i\omega\tau_{HN,k})^{1-\alpha_k}]^{\gamma_k}} - i \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f^n} - iAf^m, \quad (1)$$

gdzie $\tau_{HN,k}$ oznacza czas relaksacji, a $\Delta\varepsilon_k$ inkrement dielektryczny k -tego procesu relaksacji. Wykładniki α_k i γ_k opisują odpowiednio poszerzenie i asymetrię rozkładu czasu relaksacji. Dla idealnego przebiegu Debye'a $\alpha = 0$ i $\gamma = 1$. Znane równanie Cole-Cole otrzymamy, gdy $\alpha > 0$ i $\gamma = 1$, a dla równania Cole-Davidson $\alpha = 0$ i $\gamma < 1$. ε_∞ oznacza wysokoczęstotliwościową granicę przenikalności elektrycznej, a ε_0 przenikalność elektryczną próżni.

Przyczyniek związany z przewodnictwem $\frac{i\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f^n}$ dominuje dla niskich częstotliwości, gdzie σ oznacza przewodnictwo, a n jest parametrem dopasowania równym 1 w przypadku przewodnictwa omowego. W zakresie niskich częstotliwości występują także efekty nieomowe związane z polaryzacją elektrod (rysunek 1).

Ponadto, dobrze znanym zjawiskiem jest efekt związany z przewodnictwem naskórkowych w półprzezroczystych, przewodzących elektrodach ITO napyłonych na szkło, z którego zbudowane są komórki pomiarowe. Komórki z tymi elektrodami wytwarzają niepożądany sygnał w zakresie megaherców, którego charakterystyczna częstotliwość zależy od grubości próbki oraz rezystancji napyłonej warstwy ITO (rysunek 1). Ten wysokoczęstotliwościowy, zaburzający przyczyniek do widma dielektrycznego można opisać za pomocą zależności iAf^m , gdzie A i m są parametrami dopasowania. Wykładnik m jest bliski 1. W przypadku, gdy $\gamma = 1$, τ znajduje się w maksimum piku strat dielektrycznych τ_{\max} . Dla parametrów $1 > \alpha > 0$ i $\gamma < 1$ czas relaksacji w maksimum, $\tau_{\max} = 1/\omega_{\max}$ można obliczyć z następującego wzoru [67]:

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \sin^{-1/\alpha}(\alpha\pi/(2+2\gamma)) \sin^{1/\alpha}(\alpha\gamma\pi/(2+2\gamma)). \quad (2)$$

Zależność częstotliwości relaksacji od temperatury wielu procesów relaksacji obserwowanych w ciekłych kryształach spełnia prawo Arrheniusa [67, 68]:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (3)$$

gdzie E_A oznacza energię aktywacji, f_0 czynnik preeksponencjalny, k_B stałą Boltzmana, a T temperaturę bezwzględną. Po dokonaniu linearyzacji, dane doświadczalne można analizować za pomocą wzoru:

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_A}{k_B T} \quad (4)$$

i wyznaczyć energię aktywacji E_A . Dodatkowo, pierwsza pochodna równania (4) w postaci $d(\ln f)/d(1/T) = -E_A/k_B$ umożliwia uzyskanie bardzo użytecznych informacji o zależności energii aktywacji od temperatury i pozwala na bardziej dokładną analizę otrzymanych wyników pomiarów. Technika pierwszej pochodnej umożliwia oszacowanie energii aktywacji w każdej temperaturze i sprawdzenie jej zależności (czy też nie zależności) od temperatury.

Jednak w wielu przypadkach prawo Arrheniusa ma pewne ograniczenia i nie opisuje prawidłowo otrzymanych wyników zależności charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury. Tak więc, szczególnie dla ciał amorficznych i układów formujących fazę szklistą, zwykle używa się prawa Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) [67-69]:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (5)$$

gdzie A oznacza stałą, a T_0 oznacza tzw. temperaturę Vogela. Podobnie do prawa Arrheniusa dane pomiarowe można fitować wzorem:

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{A}{T - T_0} \quad (6)$$

i wyznaczyć parametr A oraz T_0 . Aby sprawdzić poprawność użycia prawa VFT, dane pomiarowe można precyzyjnie przeanalizować używając pierwszej pochodnej równania (6) w postaci $[d(\ln f)/dT]^{-1/2} = A^{-1/2}(T - T_0)$. Zgodność między danymi doświadczalnymi, a prawem VFT uważana jest za przejaw zachowania kooperatywnego w układach nieuporządkowanych oraz formujących fazy szkliste [69].

Wszystkie uzyskane wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawione w pracach [H1-H10] były analizowane z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego oprogramowania WinDETA firmy Novocontrol.

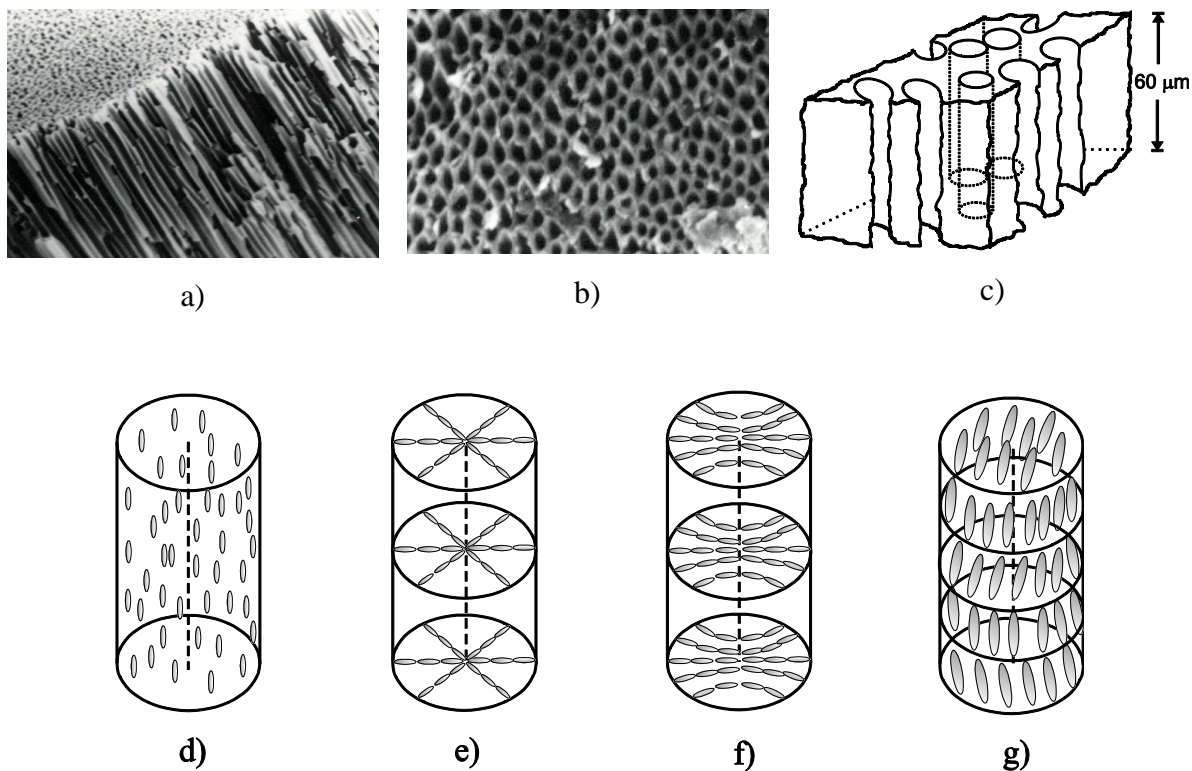
5.1.3 Membrany porowate

W celu określenia wpływu ograniczeń geometrycznych na procesy relaksacji molekularnej i kolektywnej w ciekłych kryształach wykorzystałem różne typy membran porowatych. Membrany te posiadają porównywalne rozmiary porów, ale różnią się topologią struktury wewnętrznej.

5.1.3.1 Nieorganiczne membrany porowate Anopore

Duża ilość prac teoretycznych i doświadczalnych została poświęcona wpływowi ograniczeń geometrycznych o symetrii cylindrycznej, obecnych w nieorganicznych membranach Anopore, na właściwości fizyczne różnych mezofaz w ciekłych kryształach. Membrany Anopore zawierają odseparowane od siebie cylindryczne pory o dobrze zdefiniowanej średnicy. Układ porów przypomina strukturę plastra miodu o gładkich, wewnętrznych powierzchniach kanałów (rysunek 2a, b), które otrzymuje się w procesie anodowego utleniania aluminium [70]. Nominalna średnica porów jest równa około 20 nm, 100 nm i 200 nm, grubość membrany 60 μm natomiast współczynnik porowatości wynosi odpowiednio 35 %, 40 % i 50 %. Współczynnik załamania światła membrany wypełnionej wodą jest równy około 1,6, a jej stabilność termiczna sięga 673 K.

Z wielu badań wynika, że molekuly nematycznego ciekłego kryształu umieszczone w niezmodyfikowanych membranach Anopore orientują się spontanicznie planarnie-osioowo (rysunek 2d). Po zmodyfikowaniu wewnętrznej powierzchni porów surfaktantami (np. kwasy alifatyczne - $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, lecytyna - *1-palmitoyl-2-oleyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine*, itp.) orientacja molekuł może zostać zmieniona na homeotropową [71, 72] (rysunek 2 e, f). W przypadku kwasów alifatycznych, oddziaływanie między długimi łańcuchami alkilowymi ($n \geq 7$), a molekułami 5CB są głównie oddziaływaniami sterycznymi wywołującymi



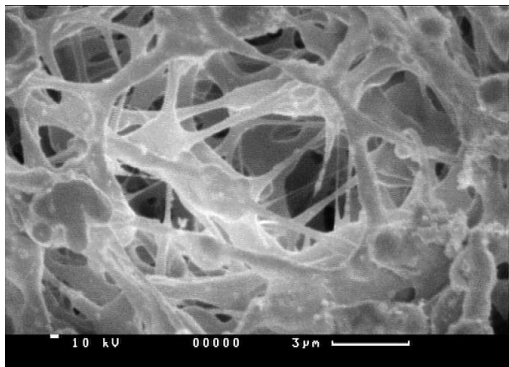
Rysunek 2. Fotografie uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego membrany Anopore o średnicy porów 200 nm: krawędź membrany (a), struktura plastra miodu (b), schematyczne przedstawienie struktury membrany Anopore (c), orientacja planarno-osiowa molekuł (d), orientacja planarno-radialna (e), orientacja planarno-polarna (f), przykładowa konfiguracja warstw smektycznych w porach membrany Anopore (g) [28].

uporządkowanie homeotropowe. W przypadku krótszych długości łańcuchów alkilowych ($n \leq 6$) otrzymuje się orientację planarno-osiową jako wynik silnego oddziaływania między rdzeniem molekuly i powierzchnią porów [72]. Wysoki stosunek powierzchni wewnętrznej porów do ich objętości umożliwia badanie uporządkowania indukowanego powierzchnią w ciekłych kryształach poddanych ograniczeniom geometrycznym. Membrana Anopore jest przykładem porowatego dielektryka [73], gdzie pory łączą obydwie powierzchnie membrany (rysunek 2c).

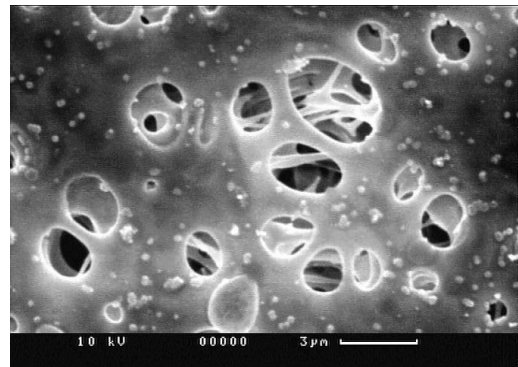
5.1.3.2 Organiczne membrany porowate Synpor

Organiczne membrany nitro-celulozowe Synpor mają całkowicie inną strukturę wewnętrzną w porównaniu do membran Anopore (rysunek 3). Membrany te otrzymywane są z roztworu koloidalnego nitro-celulozy w trakcie procesu żelowania i suszenia. Otrzymana

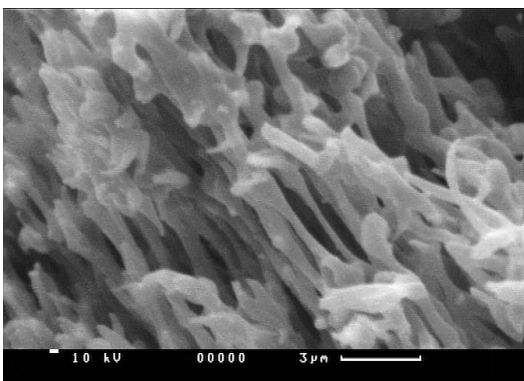
fraktalna struktura jest podobna do gąbki z połączonymi wnękami oraz spletanymi włóknami celulozy. Nominalna średnica porów zawarta jest w przedziale od 230 nm do około 850 nm. Współczynnik załamania światła membrany wynosi około 1,5. Membrany są stabilne termicznie w przedziale temperatur od 193 K do około 395 K. Natomiast w atmosferze pozbawionej tlenu stabilność ta sięga nawet 473 K. Membrany Anopore i Synpor są nieaktywne dielektrycznie w badanym zakresie częstotliwości, co w dużym stopniu ułatwia analizę otrzymanych widm dielektrycznych.



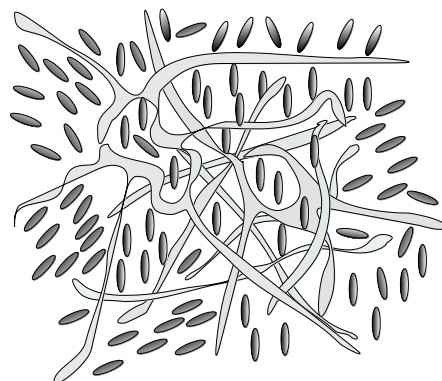
a)



b)



c)



d)

Rysunek 3. Morfologia membrany nitro-celulozowej Synpor o nominalnej średnicy porów około 230 nm (powiększenie $6 \cdot 10^3$): górna powierzchnia membrany (a), dolna powierzchnia membrany (b), krawędź membrany (c), schematyczna ilustracja orientacji molekuł CK w membranie Synpor (d) [28].

5.1.3.3 Przygotowanie próbek kompozytowych

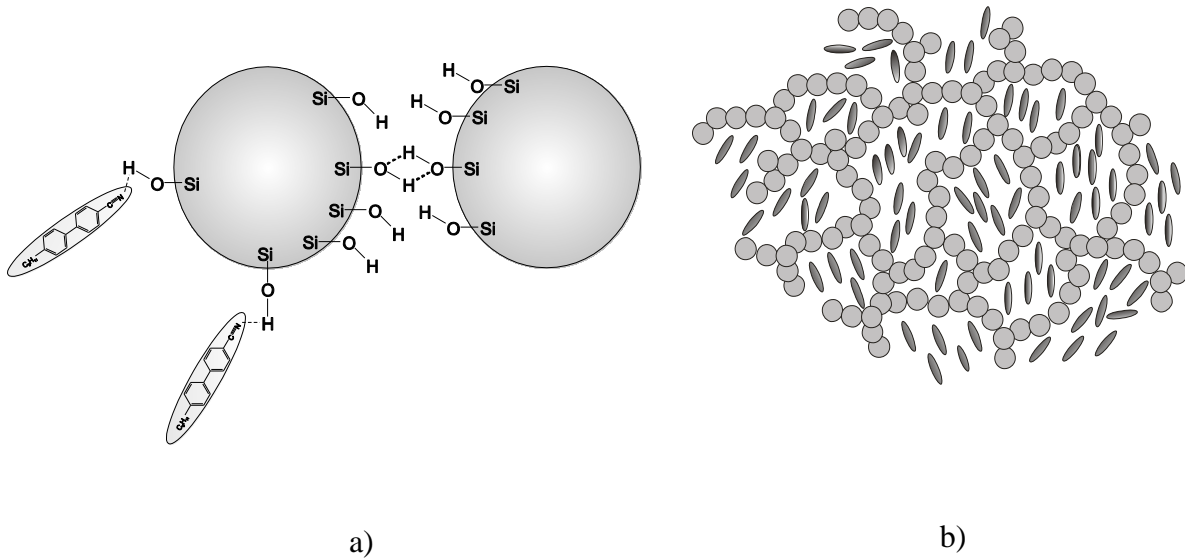
Przygotowanie próbek kompozytowych przebiega w następujący sposób. Woda i inne zanieczyszczenia są usuwane z membran w wyniku ich wygrzewania w piecu próżniowym

w temperaturze około 393 K dla membran Synpor i 473 K dla membran Anopore. Po zakończeniu tej procedury, która trwa zwykle kilka godzin, membrany są cięte na odpowiedniego kształtu kawałki i następnie napełniane (dzięki działaniu sił kapilarnych) ciekłym kryształem znajdującym się w fazie izotropowej. Układ ciekły kryształ-membrana pozostawiony jest w tych warunkach przez kilka godzin w celu całkowitego wypełnienia membrany przez CK. Ważnym etapem przygotowania próbki jest usunięcie nadmiaru ciekłego kryształu, który pozostał na zewnętrznych powierzchniach membran w trakcie procesu napełniania. Nadmiar CK usuwa się za pomocą papieru filtracyjnego. Przygotowanie w ten sposób próbki kompozytu wkładane są bezpośrednio do kondensatora pomiarowego posiadającego złożone elektrody. W celu uzyskania dobrego kontaktu między próbką i elektrodami, szczególnie dla membran Anopore, powierzchnię próbek pokrywa się cienką folią aluminiową. Umożliwia to wyeliminowanie efektów związanych z polaryzacją elektrod w niskich częstotliwościach (rysunek 1).

5.1.4 Aerosil

Aerosil hydrofilowy i hydrofobowy jest białym, puszystym proszkiem zawierającym sferyczne cząstki SiO_2 o średnicy kilku nanometrów i specyficznej powierzchni kilkuset m^2/g . Na przykład cząstki hydrofilowego aerosilu 300 mają średnicę około 7 nm, a specyficzna powierzchnia wynosi $a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$. Natomiast cząstki hydrofobowego aerosilu 812 mają tę samą średnicę, ale charakterystyczna powierzchnia jest równa około $260 \text{ m}^2/\text{g}$ [74]. Powierzchnia podstawowej cząstki aerosilu hydrofilowego pokryta jest grupami wodorotlenowymi (-OH) (rysunek 4a). Cząstki aerosilu, poprzez wiązania wodorowe mogą łatwo aglomerować i formować w roztworze usieciowany żel (rysunek 4b). Zwykle gęstość ρ_s aerosilu w mieszaninie obliczana jest ze wzoru $\rho_s = (m_s/m_{LC})\rho_{LC}$, gdzie m_s i m_{LC} to odpowiednio masa aerosilu i masa ciekłego kryształu, a $\rho_{LC} = 1 \text{ g/cm}^3$ jest gęstością ciekłego kryształu. Ze wzrostem gęstości ρ_s aerosilu w roztworze można wyróżnić trzy jakościowo różne właściwości mieszaniny: (i) roztwór rozcieńczony dla $\rho_s \approx 0,01 \text{ g/cm}^3$ z prawie całkowicie izolowanymi agregatami aerosilu, (ii) zakres miękkiego żelu dla $0,01 \text{ g/cm}^3 < \rho_s < 0,1 \text{ g/cm}^3$, gdzie formowana jest za pomocą wiązań wodorowych bardzo elastyczna struktura żelopodobna, (iii) zakres o dużej gęstości aerosilu w roztworze, gdzie tworzy się zamrożona, mechanicznie krucha oraz usieciowana struktura wewnątrz CK. Struktura tak otrzymanego żelu może być scharakteryzowana przez następujące parametry geometryczne: (i) średni rozmiar wnęki (poru) formowanego przez aerosil $l_0 = 2/(a\rho_s)$, który

jest odpowiednikiem średniej charakterystycznej długości korelacji CK, (ii) parametr określający ułamek molekuł CK silnie zakotwiczonych na powierzchni podstawowej cząstki aerosilu $p = l_b a \rho_s$, gdzie l_b oznacza grubość warstwy styku, która jest rzędu długości molekuly ($l_b = 2$ nm), (iii) porowatość $\phi = \rho/\rho_s$, gdzie ρ oznacza ilość gramów SiO₂ na cm³ całkowitej objętości. Parametry charakteryzujące kompozyt CK-aerosil 300, którego właściwości dielektryczne będą dyskutowane w dalszej części pracy, zostały przedstawione w tabeli 1.



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie oddziaływania poprzez wiązanie wodorowe między nanocząstkami aerosilu i molekułami CK 5CB (a) oraz formowania sieci przestrzennej (b) (molekuły CK nie są w skali z nanocząstkami aerosilu) [28].

Tabela 1. Charakterystyka kompozytu CK-aerosil 300 wykorzystanego w omawianych doświadczeniach BDS.

ρ [g/cm ³]	ρ_s [g/cm ³]	l_0 [nm]	ϕ [%]	p [%]
0,010	0,01	667	99,5	0,6
0,025	0,025	267	98,8	1,5
0,049	0,05	133	98,0	3
0,077	0,08	83	96,3	4,8
0,096	0,10	67	96,0	6
0,140	0,15	44	93,3	9
0,183	0,20	33	91,5	12

5.1.4.1 Przygotowanie próbek kompozytowych ciekły kryształ-aerosil

Przed przygotowaniem mieszaniny CK-aerosil sam aerosil musi być odpowiednio oczyszczony. Aerosil wygrzewa się przez kilka godzin w temperaturze około 473 K w piecu próżniowym w celu usunięcia wody oraz innych niepożądanych zanieczyszczeń. Mieszanina nemtycznego czy ferroelektrycznego ciekłego kryształu z aerosilem hydrofilowym lub hydrofobowym może być przygotowana prostą metodą mechanicznego mieszania [47] lub przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu [49, 50]. W metodzie mechanicznej odpowiednią ilość aerosilu i ciekłego kryształu uciera się mechanicznie powyżej temperatury klarowania CK. W metodzie z rozpuszczalnikiem odpowiednia ilość aerosilu dodana zostaje, w obojętnej atmosferze (w boksie wypełnionym azotem), do rozcieńczonego roztworu CK w spektralnie czystym acetonie (około 0,01 g CK na 1 cm³ rozpuszczalnika). W celu jednorodnego rozproszenia aerosilu w roztworze tak otrzymaną mieszaninę poddaje się przez około godzinę działaniu ultradźwięków w wodnej kąpieli o temperaturze 323 K. Następnie aceton zostaje powoli odparowany z mieszaniny w czasie kilku godzin w stałej temperaturze (niższej niż temperatura wrzenia acetonu). W końcu próbka zostaje ponownie umieszczona w piecu próżniowym w temperaturze około 323 K w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika.

Przydatność obydwu metod była dyskutowana w kilku pracach [10, 75]. W pomiarach kalorymetrycznych kompozytu nematyk-aerosil stwierdzono, że mechanicznie przygotowana mieszanina nie daje powtarzalnych wyników [10]. Ostatnio pokazano, że dane otrzymane z pomiarów dielektrycznych są powtarzalne mimo zastosowania mieszania mechanicznego [47]. We wszystkich pomiarach dielektrycznych przedstawionych w pracach [H5-H7, H9] wykorzystałem próbki przygotowane metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu.

5.2 Aparatura pomiarowa

Badania dielektryczne przedstawione w pracach [H1-H4] przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 10⁻² Hz do 10⁹ Hz używając analizatora częstotliwości FRA 1260 firmy Solartron-Schlumberger sprzężonego z aktywną komórką pomiarową firmy Novocontrol BDC-S (10⁻² Hz - 3·10⁶ Hz) oraz analizatora impedancji firmy Hewlett Packard 4191A (10⁶ Hz - 10⁹ Hz). Układ pomiarowy wyposażony był w kriogeniczny system regulacji temperatury Quatro firmy Novocontrol.

Natomiast badania dielektryczne przedstawione w pracach [H5-H8, H10] przeprowadzono z wykorzystaniem wysokorozdzielczego analizatora impedancji Alpha firmy Novocontrol, który pokrywał zakres częstotliwości od 10⁻² Hz do 10⁷ Hz. Układ wyposażony

był również w aktywną komórkę pomiarową firmy Novocontrol. Próbki były umieszczane w głowicy kriostatu pomiarowego, a ich temperatura była kontrolowana za pomocą przepływu strumienia azotu (kriosystem Quatro firmy Novocontrol).

Wyniki badań przedstawione w pracy [H9] uzyskano wykorzystując analizator impedancji Hewlett Packard 4291B RF, pracujący w zakresie częstotliwości od 10^6 Hz do 10^9 Hz. Komórka pomiarowa jak i system stabilizacji temperatury były konstrukcją własną wykonaną w laboratorium dielektrycznym prof. dr Jana Thoena, ATF, KU Leuven, Belgia.

5.3 Nematyczne ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych

Ciekłe kryształy należące do serii homologicznej n CB są bardzo często wykorzystywane w doświadczeniach, które testują wpływ różnego rodzaju ograniczeń geometrycznych na dynamikę relaksacji procesów molekularnych. Najbardziej znanym reprezentantem tej grupy jest nematyczny ciekły kryształ *4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl* (5CB). Ze względu na swoją stosunkowo prostą strukturę molekularną oraz wyjątkowo dużą ilość dostępnych w literaturze parametrów fizycznych 5CB poddany ograniczeniom geometrycznym stanowi modelowy system, w którym mogą być badane w sposób bezpośredni oddziaływania z powierzchnią oraz porządek orientacyjny. Molekuła 5CB zawiera silny moment dipolowy (około 4 D) głównie związany z grupą cyjanową, który jest zorientowany prawie równolegle do długiej osi molekuly, co znacząco ułatwia interpretację widm dielektrycznych. Materiał ten, oprócz fazy izotropowej, posiada także fazę nematyczną w zakresie temperatur od 308 K do 295 K, która może być przechłodzona nawet do 200 K [76]. Średnica molekuly 5CB jest rzędu 0,7 nm, a jej długość około 1,9 nm [77].

5.3.1 Nematyczny ciekły kryształ 5CB w membranach porowatych

Publikacja [H1] przedstawia pionierskie badania dielektryczne dynamiki procesów molekularnych dla nematycznego ciekłego kryształu 5CB umieszczonego w membranach porowatych Anopore. Praca ta była wielokrotnie cytowana (88 razy) w literaturze przedmiotu, a jej wyniki zostały potwierdzone w wielu innych eksperymentach [35, 38, 51]. Pomiary dielektryczne przeprowadziłem dla membran porowatych Anopore o grubości 60 μ m i nominalnych średnicach porów równych 20 nm, 100 nm oraz 200 nm. Porowatości filtrów były równe odpowiednio 35 %, 40 % i 50 %. Dodatkowo powierzchnie porów były modyfikowane za pomocą surfaktantów (kwas dekanowy) w celu wymuszenia orientacji homeotropowej molekuł 5CB wewnątrz porów membrany Anopore.

W celu zbadania wpływu ograniczeń geometrycznych na dynamikę procesów relaksacji w nematycznym ciekłym kryształ 5CB, przeprowadziłem badania z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej, w zakresie częstotliwości od 10^6 Hz do 10^9 Hz, dla ciekłego kryształu w fazie swobodnej jak i umieszczonego w membranach porowatych Anopore. Mówiąc o pomiarach w fazie swobodnej ciekłego kryształu mam na myśli próbki objętościowe (*bulk*), których pomiary dielektryczne były wykonywane w standardowych kondensatorach pomiarowych składających się z płasko-równoległych połączonych elektrod.

W celu ilościowej analizy wyników pomiarów dielektrycznych wykorzystałem wzór Havriliaka-Negami, co pozwoliło na wyznaczenie rozkładu czasów relaksacji oraz inkrementów dielektrycznych dla poszczególnych procesów relaksacji.

W fazie izotropowej swobodnego 5CB zaobserwowałem tylko jeden proces relaksacji związany z przypadkową reorientacją molekuł CK. Jednakże w fazie nematycznej swobodnego 5CB zaobserwowałem dwa procesy relaksacji: jeden o niższej częstotliwości związany z hamowaną rotacją molekuly wokół krótkiej osi molekularnej (proces δ , wolny proces) oraz drugi szybszy proces relaksacji związany z libracją molekuly wokół kierunku direktora nematycznego (mod libracyjny) [24].

Przed przystąpieniem do pomiarów dielektrycznych kompozytów złożonych z ciekłego kryształu 5CB i membrany Anopore, dokonałem pomiarów samych membran porowatych. W badanym zakresie częstotliwości nie wykazują one żadnych strat dielektrycznych, a część rzeczywista przenikalności elektrycznej przyjmuje wartość stałą.

W niezmodyfikowanych surfaktantem membranach Anopore molekuly 5CB orientują się w fazie nematycznej swoimi długimi osiami molekularnymi średnio równolegle do ścianek porów (orientacja planarno-osiowa, rysunek 2d). Kompozyt 5CB-Anopore staje się jednoosiowy i przezroczysty optycznie. W geometrii doświadczenia mierzące pole elektryczne jest równoległe zarówno do osi porów jak i długich osi molekuł. W tym układzie obserwowany jest tylko jeden proces relaksacji związany z rotacją molekuly wokół jej krótkiej osi (proces δ). Częstotliwość relaksacji jest nieco większa w porównaniu z fazą swobodną, a inkrement dielektryczny jest znacznie zredukowany. Obserwowane zmniejszenie inkrementu dielektrycznego wynika głównie z mniejszej ilości CK w porach w porównaniu do próbki objętościowej (różne są współczynniki wypełnienia). Wraz z maleniem średnicy porów częstotliwość relaksacji procesu δ przesuwa się w stronę częstotliwości charakterystycznej dla fazy swobodnej. Jest to dobrze widoczne w pobliżu przejścia z fazy izotropowej do fazy

nematycznej (I-N). Przesunięcie częstotliwości relaksacji procesu δ związane jest ze zmianą parametru porządku. Zagadnienie to będzie dokładniej analizowane przy okazji omawiania pracy [H9].

Ponadto wzrost inkrementu dielektrycznego w przejściu z fazy izotropowej do fazy nematycznej z maleniem temperatury dowodzi, że nastąpił wzrost uporządkowania molekuł w porach. Natomiast proces libracyjny jest niewidoczny w widmie dielektrycznym dla planarno-osiowej orientacji nematyka. Jednakże w zmodyfikowanych surfaktantem (kwas dekanowy – $C_9H_{19}COOH$) membranach Anopore molekuly CK orientują się prostopadle do ścianek porów i kompozyt staje się optycznie mętny i dwuosiowy (rysunek 2e, f). W tym przypadku obserwowany proces relaksacji jest przesunięty w stronę wyższych częstotliwości o dwa rzędy wielkości w porównaniu z procesem δ i został przypisany libracyjnym ruchom molekuly.

Okazuje się, że częstotliwość relaksacji oraz inkrement dielektryczny modu libracyjnego są niższe w porównaniu z fazą swobodną 5CB. W przejściu fazowym I-N inkrement dielektryczny modu libracyjnego maleje z maleniem temperatury prawdopodobnie jako wynik przejścia od orientacji radialnej do osiowej w środkowej części porów. Unormowany inkrement dielektryczny pokazuje, że w powierzchniowo zmodyfikowanych porach ilość unieruchomionych molekuł jest mniejsza niż w niezmodyfikowanych porach Anopore.

Zależność częstotliwości relaksacji od temperatury w fazie izotropowej, z dala od przejścia fazowego I-N, spełnia w przybliżeniu prawo Arrheniusa z energią aktywacji równą około 36,7 kJ/mol. W fazie nematycznej dla 5CB umieszczonego w membranie Anopore, energia aktywacji procesu δ wynosi około 64,6 kJ/mol. Natomiast przebieg procesu libracyjnego nie może być poprawnie opisany za pomocą prawa Arrheniusa, szczególnie w pobliżu przejścia fazowego I-N.

Niezmodyfikowane membrany Anopore jak i pokryte surfaktantem działają porównywalnie do pola magnetycznego pozwalając na rozseparowanie dwóch procesów relaksacji obecnych w fazie namatycznej 5CB. Umożliwiło to po raz pierwszy na znalezienie anizotropii dielektrycznej $\delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, która zmienia dwa razy znak w badanym zakresie częstotliwości. Zmiana znaku $\delta\varepsilon$ oznacza, że dyrektor nematyczny orientuje się równolegle do zewnętrznego pola elektrycznego w dolnej i górnej granicy częstotliwości, natomiast jest zorientowany prostopadle do pola w pewnym pośrednim zakresie częstotliwości. Co więcej, w ramach teorii Maiera-Saupe, biorąc pod uwagę dynamikę modu libracyjnego (rotacja

w minimum potencjału) oraz procesu δ (przeskok przez barierę potencjału), można oszacować parametr porządku, który jest rzędu 0,64 – 0,79. Ta nieco zawyżona wartość parametru porządku może wynikać z krótkozasięgowego antyrównoległego uporządkowania dipoli charakterystycznego dla ciekłego kryształu 5CB. Ponadto dokonałem oszacowania parametru porządku, na podstawie teorii Maiera-Meiera, biorąc pod uwagę wartości inkrementów dielektrycznych dla procesu δ oraz modu libracyjnego. Pomiary dielektryczne potwierdzają planarno-osiove uporządkowanie molekuł w niezmodyfikowanych porach oraz planarno-radialną lub planarno-polarną w zmodyfikowanych surfaktantem porach Anopore.

W publikacji [H2] przedstawiłem uzyskane przeze mnie wyniki pomiarów dielektrycznych dynamiki procesów molekularnych nematycznego ciekłego kryształu 5CB umieszczonego w membranach Synpor o nominalnym rozmiarze porów w zakresie od 230 nm do 850 nm. Zastosowanie membran Synpor jest oryginalnym wkładem habilitanta w badania dynamiki procesów molekularnych w ciekłych kryształach znajdujących się w ograniczeniach geometrycznych o złożonej strukturze porów. Badania dielektryczne przeprowadziłem w zakresie częstotliwości od 10^6 Hz do 10^9 Hz wykorzystując analizator impedancji 4191A firmy Hewlett Packard oraz w przedziale temperatur od 285 K do 320 K.

Membrany Synpor, podobnie jak membrany Anopore [H1], w badanym zakresie częstotliwości nie wykazują żadnego piku strat dielektrycznych, a składowa rzeczywista funkcji dielektrycznej jest stała. W celu wyznaczenia inkrementów dielektrycznych oraz czasów relaksacji, otrzymane wyniki pomiarów dielektrycznych analizowałem biorąc pod uwagę superpozycję dwóch funkcji Havriliaka-Negami.

Mimo, że struktura porów w nitro-celulozowej membranie Synpor różni się znacznie w porównaniu do struktury wewnętrznej porów w membranie Anopore, to dynamika procesów relaksacji molekularnej w obydwu kompozytach jest bardzo podobna. W kompozycie 5CB-Synpor, w fazie nematycznej, obserwuje się dwa procesy relaksacji: proces δ oraz mod libracyjny. Charakterystyczna częstotliwość relaksacji procesu δ jest wyższa, a modu libracyjnego niższa w porównaniu do fazy swobodnej 5CB. Jak pamiętamy, podobna prawidłowość występuje również w kompozycie 5CB-Anopore [H1]. Efekt ten będzie bardziej dokładnie analizowany przy okazji omawiania wyników pracy [H9]. Natomiast wpływ rozmiarów porów membrany Synpor na dynamikę procesów relaksacji jest w tym przypadku zaniedbywalny aż do rozmiaru porów rzędu 230 nm. Ponadto unormowany inkrement dielektryczny procesu δ jest mniejszy od inkrementu modu libracyjnego w matrycy Synpor, w porównaniu do fazy swobodnej 5CB [H1]. Przeskalowanie inkrementów

dielektrycznych w stosunku do ich wartości w fazie izotropowej potwierdza, że geometria materiału porowatego wyznacza porządek orientacyjny molekuł znajdujących się w porach.

Zwróćmy uwagę, że w membranie Synpor wzajemnie połączone pory oraz włókna nitrocelulozowe rozłożone są przypadkowo (rysunek 3) tworząc bardzo złożoną strukturę przestrzenną. Główny wpływ tego zamrożonego przypadkowego nieporządku (QRD) na strukturę fazy nematycznej polega na wymuszeniu orientacji molekuł CK na ściankach porów, co prowadzi do bardziej izotropowego rozkładu orientacji direktora nematycznego w przestrzeni. Wynikiem tego jest zwiększenie wielkości inkrementu dielektrycznego modu libracyjnego w porównaniu z procesem δ .

W pracy [H2] przeprowadziłem również pomiary elektrooptyczne kompozytów 5CB-Synpor. Zależność transmisji próbki od długości koherencji dla pola elektrycznego wykazuje charakterystyczny przebieg uwarunkowany średnicą porów. Orientacja direktora pozostaje niezaburzona przez pole elektryczne, dla którego długość koherencji jest dużo większa w porównaniu ze średnicą porów. Transmisja próbki rośnie wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego wykazując stopniową zmianę uporządkowania molekuł. Wyniki obserwacji optycznych pokazujące, że direktor pozostaje nieuporządkowany dla małych pól elektrycznych, są zgodne z pomiarami dielektrycznymi (wykorzystane napięcie mierzące równe około 3 V, któremu odpowiada długość koherencji około 7 μm , nie jest w stanie zmienić orientacji direktora).

Przeprowadzone przeze mnie pomiary elektrooptyczne układu 5CB-Synpor wykazały stopniową zmianę orientacji direktora w silnym zewnętrznym polu elektrycznym, kiedy długość koherencji dla pola elektrycznego leży znacznie poniżej średniego rozmiaru porów [25]. Omówiony efekt może być wykorzystany w układach optycznych, w których transmisja próbki kontrolowana jest za pomocą pola elektrycznego.

5.3.2 Nematyczny ciekły kryształ 5CB w układach dyspersyjnych

Nematyczne ciekłe kryształy umieszczone w materiałach porowatych takich jak szkło, zeolity, aerożel czy membrany ulegają oddziaływaniu z bardzo dużą wewnętrzną powierzchnią matrycy porowatej. Te oddziaływania powierzchniowe, złożona struktura porów oraz relacja między średnicą porów a charakterystyczną molekularną skalą długości może znacząco wpłynąć na dynamikę procesów relaksacji molekularnej. Jednakże wydaje się, że w układach dyspersyjnych złożonych z CK i cząstek ciała stałego (np. nanocząstek aerosilu) efekty ograniczeń geometrycznych mogą być badane łatwiej i z większą precyzją.

Kontrolowany nieporządek można wprowadzić do CK przez prostą zmianę gęstości aerosilu w mieszaninie, co pozwala na porównanie otrzymanych wyników z przewidywaniami teoretycznymi [78-82]. W zależności od gęstości cząstek aerosilu w mieszaninie zmienia ona swoje właściwości od tych porównywalnych do membran porowatych do tych obserwowanych w aerożelu. Metoda przygotowania kompozytów NCK-aerosil została dokładnie opisana w podrozdziale 5.1.4.1 oraz w pracy [H6].

W pracy [H9] przedstawiłem wyniki badań dielektrycznych wpływu nanocząstek aerosilu hydrofilowego i hydrofobowego na dynamikę procesów relaksacji molekularnej w nematycznym ciekłym kryształ 5CB. Pomiar dielektryczny został przeprowadzony w zakresie częstotliwości od 10^6 Hz do 10^9 Hz wykorzystując analizator impedancji HP 4291B RF oraz w przedziale temperatur od około 320 K do 290 K. Wyniki pomiarów przeanalizowałem wykorzystując funkcję Havriliaka-Negami oraz zastosowałem metodę pierwszej pochodnej w celu dokładnego zbadania zależności energii aktywacji od temperatury w pobliżu przejścia z fazy izotropowej do fazy nematycznej (I-N).

Celem pracy [H9] było również porównanie dynamiki procesów relaksacji molekularnej nematycznego CK 5CB umieszczonego w membranach Anopore i Synpor z tymi dla mieszanin 5CB z aerosilem hydrofilowym i hydrofobowym.

Z wyników badań dielektrycznych przedstawionych w pracach [H1] i [H2] wiadomo, że w fazie izotropowej 5CB obserwuje się jeden proces relaksacji związany z przypadkową reorientacją molekuł. Natomiast w fazie nematycznej występują dwa procesy relaksacji: proces δ związany z hamowaną rotacją molekuly wokół krótkiej osi molekularnej oraz mod libracyjny związany z reorientacją długiej osi molekuly wokół kierunku direktora.

Z dokładnej analizy zależności charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury w fazie izotropowej swobodnego 5CB wynika, że nie spełnia ona prawa Arrheniusa szczególnie w pobliżu przejścia fazowego I-N. Natomiast w mieszaninach z aerosilem hydrofilowym i hydrofobowym częstotliwość relaksacji w fazie izotropowej jest nieznacznie przesunięta w stosunku do częstotliwości relaksacji w fazie swobodnej.

Biorąc pod uwagę pierwszą pochodną zlinearyzowanego prawa Arrheniusa w postaci $d(\ln f)/d(1/T) = -E_A/k_B$ wyznaczyłem wartość energii aktywacji E_A w wybranych temperaturach w pobliżu przejścia fazowego I-N zarówno dla fazy swobodnej 5CB jak i dla mieszanin 5CB z aerosilem. Okazało się, że energia aktywacji zależy od temperatury i krytycznie wzrasta w pobliżu przejścia fazowego I-N. Zależność energii aktywacji od

temperatury można opisać wzorem $E_A = B(T - T^*)^{-\beta}$, gdzie B oznacza stałą, T^* oznacza wirtualną temperaturę przejścia fazowego, a β oznacza wykładnik krytyczny. Jednakże w pobliżu przejścia fazowego I-N zaobserwowałem malenie energii aktywacji ze wzrostem gęstości nanocząstek aerosilu w mieszaninie, co przypisałem wpływowi rosnącego przypadkowego nieporządku na formowanie uporządkowania prenematycznego w fazie izotropowej. Wpływ ten jest odmienny dla aerosilu hydrofilowego i hydrofobowego ze względu na różnicę w przygotowaniu powierzchni tych materiałów. Nanocząstki aerosilu hydrofilowego pokryte są grupami hydroksylowymi zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych z molekułami ciekłego kryształu oraz usieciowanej struktury wewnątrz CK. Natomiast nanocząstki aerosilu hydrofobowego pozbawione są w dużym stopniu grup hydroksylowych i oddziaływania z jego powierzchniami poprzez wiązania wodorowe są silnie ograniczone [74]. Z pomiarów wynika, że energia aktywacji dla mieszanin 5CB z aerosilem hydrofilowym ulega mniejszemu obniżeniu niż dla aerosilu hydrofobowego w porównaniu do fazy swobodnej 5CB.

Zależność charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury w swobodnej fazie nematycznej 5CB różni się w swym charakterze dla procesu δ i modu libracyjnego. Zależność częstotliwości relaksacji od temperatury dla procesu δ spełnia prawo Arrheniusa w nominalnej temperaturze istnienia fazy nematycznej oprócz obszaru bardzo bliskiego przejściu fazowemu z energią aktywacji równą około 61 kJ/mol. Natomiast w przechłodzonej fazie nematycznej energia ta przyjmuje wartość około 70 kJ/mol, a wyniki pomiarów zaczynają wykazywać odstępstwo od prawa Arrheniusa. Natomiast zależność częstotliwości relaksacji modu libracyjnego od temperatury można opisać bardziej precyzyjnie stosując prawo VFT (równanie 5). W szerokim zakresie temperatury, zawierającym również przechłodzoną fazę nematyczną, przebieg ten wykazuje silnie niearrheniusowski charakter. Odstępstwo od prawa Arrheniusa wzrasta wraz ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie. Również procesy relaksacji odbiegają w swym charakterze od modelowego procesu Debye'a, są bardziej poszerzone i asymetryczne. Ponadto, zmiany w częstotliwości relaksacji zależą również od typu aerosilu. Ze wzrostem gęstości aerosilu hydrofilowego w kompozycie częstotliwość relaksacji procesu δ wzrasta, lecz modu libracyjnego maleje. Natomiast ze wzrostem gęstości aerosilu hydrofobowego zmiany częstotliwości obydwu procesów relaksacji są bardzo nieznaczne w porównaniu do fazy swobodnej (wyjątek stanowi dość znaczne przesunięcie częstotliwości dla gęstości aerosilu równej około 0,05 g/cm³). Te

różnice związane są z odmienną ilością grup hydroksylowych obecnych na powierzchni nanocząstek aerosilu.

Z porównania unormowanych inkrementów dielektrycznych odpowiednich procesów relaksacji wynika, że wraz ze wzrostem gęstości aerosilu hydrofilowego w mieszaninie inkrement dielektryczny modu libracyjnego rośnie, a procesu δ maleje w porównaniu do fazy swobodnej. Taka sama jakościowo tendencja obserwowana jest dla aerosilu hydrofobowego. Jednak względny wzrost inkrementu dielektrycznego modu libracyjnego jest większy dla aerosilu hydrofilowego niż hydrofobowego.

Jak już wspomniano powyżej, nanocząstki aerosilu hydrofilowego są pokryte grupami hydroksylowymi. Wraz ze wzrostem ich gęstości w mieszaninie, wywołują znaczne zmiany w uporządkowaniu ciekłego kryształu. Jest to wynikiem homeotropowego kotwiczenia polarnych molekuł 5CB, poprzez wiązania wodorowe, na powierzchni aerosilu. Wzrastanie nieporządku przejawia się jako wzrost inkrementu dielektrycznego modu libracyjnego, ponieważ mniej molekuł CK zorientowanych jest równolegle do kierunku pola mierzącego. Zmiany wywołane wprowadzeniem do CK aerosilu hydrofobowego są bardziej lokalne i mniej widoczne w porównaniu do aerosilu hydrofilowego ponieważ zawierają znacznie mniej grup hydroksylowych na swojej powierzchni. Silne zaczepianie się molekuł nCB na powierzchni nanocząstek aerosilu poprzez wiązanie wodorowe między grupą cyjanową i grupami wodorotlenowymi zostało potwierdzone w badaniach FTIR [83].

Porównajmy teraz zależność charakterystycznych częstotliwości procesów relaksacji od temperatury dla 5CB w membranach porowatych otrzymane w pracach [H1, H2] oraz układów dyspersyjnych z aerosilem hydrofilowym i hydrofobowym. W ograniczeniach geometrycznych zależności te wykazują charakterystyczne cechy. Charakterystyczna częstotliwość procesów relaksacji obserwowanych w fazie izotropowej poddanej oddziaływaniu ograniczeń geometrycznych jest nieznacznie przesunięta w stosunku do procesu relaksacji w fazie swobodnej. W fazie nematycznej częstotliwość relaksacji procesu δ przesunięta jest w stronę wyższych częstotliwości, a procesu libracyjnego w kierunku przeciwnym. Ta prawidłowość obserwowana jest we wszystkich badanych przez mnie rodzajach kompozytów. Największe przesunięcie w częstotliwości relaksacji w stosunku do procesów relaksacji w fazie swobodnej następuje w układzie CK-membrana Anopore. Natomiast charakterystyczna częstotliwość procesów relaksacji zachodzących w membranach Synpor i układach dyspersyjnych leży między tą dla membran Anopore, a fazą swobodną.

Wraz ze zwiększaniem koncentracji aerosilu hydrofilowego częstotliwość relaksacji procesu δ oraz modu libracyjnego zbliża się do tej obserwowanej w membranie Anopore.

Obserwowane prawidłowości w zależności częstotliwości relaksacji od temperatury są wynikiem zarówno porządkującego oddziaływania powierzchni na molekuly CK jak i zamrożonego przypadkowego nieporządku wprowadzonego do ciekłego kryształu przez rozproszone w nim nanocząstki aerosilu. W niezmodyfikowanych cylindrycznych porach membrany Anopore w wyniku silnych oddziaływań z powierzchnią molekuly CK w fazie nematycznej orientują się prawie idealnie równolegle długimi osiami do ścianek porów, co przyczynia się do wzrostu parametru porządku oraz w konsekwencji do wzrostu częstotliwości relaksacji procesu δ .

W przypadku zmodyfikowanych surfaktantem membran Anopore molekuly CK starają się zorientować prostopadle do ścianek porów. Jednakże w geometrii cylindrycznej porów powoduje to powstawanie defektów i malenie parametru porządku. W tej sytuacji częstotliwość modu libracyjnego maleje w porównaniu do procesu relaksacji w fazie swobodnej. Natomiast w układzie dyspersyjnym 5CB-aerosil oraz w membranie Synpor z jej fraktalną, podobną do gąbki strukturą wewnętrzną efekt związany jest ze wzrastającym stopniem nieporządku wprowadzonym do CK. W obydwu rodzajach kompozytu ciekły kryształ podzielony zostaje na małe domeny nematyczne z różną orientacją direktora, co powoduje bardziej izotropowy rozkład molekuł w przestrzeni i zmniejszenie parametru porządku całej próbki. Długozasięgowy porządek zostaje zaburzony przez nanocząstki aerosilu, czego wynikiem jest eksponecjalny zanik lokalnego porządku nematycznego oraz zależność długości korelacji od stopnia nieporządku [1, 84]. To malenie orientacyjnego porządku całej próbki powoduje wzrost charakterystycznej częstotliwości procesu δ oraz malenie częstotliwości relaksacji modu libracyjnego.

5.4 Ferroelektryczne ciekłe kryształy w ograniczeniach geometrycznych

W badaniach dielektrycznych dynamiki modów kolektywnych (mod miękki i mod Goldstone'a) w ograniczeniach geometrycznych wykorzystalem ferroelektryczne ciekłe kryształy (FCK) różniące się strukturą molekularną oraz podstawowymi parametrami fizycznymi. FCK były umieszczane w dwóch rodzajach membran porowatych różniących się znacząco strukturą wewnętrzną, lecz posiadających porównywalne średnice porów. Wykorzystałem nieorganiczne membrany Anopore o regularnych, cylindrycznych porach oraz organiczne membrany Synpor o złożonej strukturze przypominającej gąbkę (rysunek 2 i 3).

Ponadto, wykonałem badania dielektryczne układów dyspersyjnych składających się z ferroelektrycznego ciekłego kryształu domieszkowanego nanocząstkami aerosilu hydrofilowego.

Badania dielektryczne prowadziłem z następującymi ferroelektrycznymi ciekłymi kryształami:

- *4-(2'-methylbutyl)phenyl 4'-n-octylbiphenyl-4-carboxylate* (CE8) [26, 27],
- *2-methylbutyl 4-decyloxybenzylidene-4'-n-aminocinnamate* (DOBAMBC) [26, 27, H4],
- *(S)-2-methylbutyl 4-n-nonanoyloxybiphenyl-4'-carboxylate* (IS-2424) [H5-H8],
- *4-[(2-methylbutyloxy)-carbonyl]-phenyl 4-octyloxybenzoate* (OMBCPB) [H3],
- *4-(3-methyl-2-chloropentanoyloxy)-4'-heptyloxybiphenyl* (C7) [H4, 30].

Pierwsze cztery FCK, a mianowicie CE8, DOBAMBC, IS-2424 oraz OMBCPB posiadają względnie małą wartość polaryzacji spontanicznej rzędu kilku nC/cm^2 i długość skoku struktury helikoidalnej od jednego mikrometra dla OMBCPB do około trzech mikrometrów dla CE8, DOBAMBC i IS-2424. Natomiast skok helikoidy w ciekłym kryształ C7 ma wartość poniżej jednego mikrometra, lecz wartość jego polaryzacji spontanicznej jest dwa rzędy wielkości większa niż powyżej wymienionych FCK. Skala długości skoku struktury helikoidalnej oraz wartość polaryzacji spontanicznej odgrywają istotną rolę w badaniach wpływu różnego typu ograniczeń geometrycznych na mody kolektywne w FCK.

5.4.1 Ferroelektryczne ciekłe kryształy w membranach porowatych

W publikacji [H3] przedstawiłem wyniki badań dielektrycznych, w szerokim zakresie częstotliwości od około 10^{-1} Hz do 10^9 Hz, ferroelektrycznego ciekłego kryształu *4-[(2-methylbutyloxy)-carbonyl]-phenyl 4-octyloxybenzoate* (FCK OMBCPB) umieszczonego w nieorganicznych membranach Anopore oraz organicznych membranach Synpor. Podstawowym celem było określenie wpływu ograniczeń geometrycznych o zróżnicowanej topologii na dynamikę procesów molekularnych oraz kolektywnych (mod miękki i mod Goldstone'a) obecnych w fazie swobodnej FCK OMBCPB.

W tym czasie były to pionierskie badania dielektryczne tego typu układów kompozytowych. Również obecnie jest bardzo niewiele publikacji, gdzie przedstawione byłyby wyniki badań dynamiki procesów kolektywnych w FCK poddanych ograniczeniom geometrycznym z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

Pomiary dielektryczne wykonałem zarówno dla próbek FCK OMBCPB w fazie swobodnej jak i w kompozytach OMBCPB-Anopore i OMBCPB-Synpor. Znajomość procesów relaksacji w fazie swobodnej ciekłego kryształu umożliwia określenie wpływu ograniczeń geometrycznych na takie charakterystyczne parametry jak: poszerzenie i asymetria procesu relaksacji, czas relaksacji czy inkrement dielektryczny.

W fazie izotropowej (I) badanego FCK zaobserwowałem dwa procesy relaksacji. Pierwszy z nich związany jest z rotacją molekuly wokół jej krótkiej osi molekularnej (oznaczę go jako proces δ). Drugi z nich związany jest z rotacją molekuly wokół długiej osi (oznaczę go jako proces β). Ponadto dla małych częstotliwości w widmie strat dielektrycznych obserwowany jest przyczynek pochodzący od przewodnictwa omowego. Proces β obserwowany jest we wszystkich mezofazach, a jego inkrement dielektryczny rośnie wraz z maleniem temperatury w fazie smektycznej A (SmA), a następnie nieliniowo maleje po przejściu do fazy SmC*, aby osiągnąć stałą wartość w temperaturze około 290 K. Zależność odwrotności czasu relaksacji od temperatury dla procesu β jest ciągła w przejściu fazowym SmA–SmC* i spełnia prawo Arrheniusa z niewielką zmianą energii aktywacji w przejściu fazowym. Natomiast charakterystyczna częstotliwość relaksacji proces δ maleje wraz z temperaturą i ulega skokowej zmianie w przejściu fazowym I–SmA wynikającej ze zmiany orientacyjnego parametru porządku. Ponadto w przejściu fazowym SmA–SmC* zaobserwowałem wzrost inkrementu dielektrycznego, który jest wynikiem pojawienia się modu miękkiego w fazie SmA. Mod miękki jest bardzo słaby i trudny w tym przypadku do oddzielenia od sygnału związanego z procesem δ . Po przejściu do fazy SmC* pojawia się mod Goldstone'a związany z formowaniem helikoidy w fazie ferroelektrycznej SmC* i fluktuacjami kąta azymutalnego położenia molekuł. Inkrement dielektryczny modu Goldstone'a jest znacznie większy od inkrementu modu miękkiego, który jest także obecny w tej fazie. Jednak teraz mod miękki jest maskowany przez bardzo intensywny mod Goldstone'a. Charakterystyczna częstotliwość modu Goldstone'a zależy nieznacznie od temperatury. Po przejściu do fazy krystalicznej procesy relaksacji dielektrycznej znikają.

W badanych kompozytach OMBCPB-Anopore i OMBCPB-Synpor dynamika procesów molekularnych w ograniczeniach geometrycznych (tzn. procesu δ i β) nie ulega praktycznej zmianie. Natomiast względne zmiany w wartościach inkrementów dielektrycznych poszczególnych procesów molekularnych wynikają z:

- odmiennej orientacji direktora w membranie Anopore i Synpor (różna topologia porów),

- różnych współczynników wypełnienia poszczególnych membran porowatych,
- efektów uśrednienia parametrów materiałów wchodzących w skład kompozytów [73].

W odróżnieniu od procesów molekularnych, dynamika procesów kolektywnych w badanych kompozytach uległa drastycznej zmianie. W kompozycie OMBCPB-Anopore mody kolektywne znikają całkowicie, co jest związane ze specyficzną orientacją warstw smektycznych w porach o symetrii cylindrycznej. W tym przypadku warstwy smektyczne są uporządkowane idealnie prostopadle do osi porów (oś helikoidy w fazie SmC* jest równoległa do osi porów), co powoduje że w tej konfiguracji eksperymentu mody kolektywne są niemierzalne, ponieważ kierunek mierzącego pola elektrycznego jest równoległy do osi porów (występuje brak sprzężenia między polem elektrycznym i polaryzacją spontaniczną w warstwach smektycznych). Podobny wynik uzyskałem dla FCK DOBAMBC umieszczonego w membranie Anopore [26, 27]. Tego typu orientację warstw smektycznych w membranach Anopore potwierdzają doświadczenia, w których obserwowano aktywność optyczną kompozytu wynikającą z istnienia helikoidy wewnątrz porów [22]. Nie przeczy to możliwości obserwacji w tej konfiguracji procesu β , ponieważ mimo tego że warstwy smektyczne są uporządkowane idealnie prostopadle do osi porów, to długie osie molekularne są ustawione tylko średnio w tym kierunku, co umożliwia obserwację słabego sygnału związanego z procesem β .

W fazie smektycznej C* FCK OMBCPB umieszczonego w membranie Synpor nie zaobserwowałem bezpośrednio modu Goldstone'a. Z niewielkiego przesunięcia częstotliwości oraz wielkości inkrementu dielektrycznego procesu δ w fazie SmC* można wywnioskować, że bardzo słaby mod Goldstone'a może być ukryty w niskoczęstotliwościowej części tego procesu. W tym przypadku inkrement modu Goldstone'a byłby dwa rzędy wielkości mniejszy od inkrementu tego procesu w fazie swobodnej.

Wyjaśnienie braku obecności modu Goldstone'a jest w tym przypadku odmienne od tego przedstawionego dla membran Anopore. Złożony i skomplikowany system porów w membranie Synpor prowadzi do przestrzennego rozkładu warstw smektycznych w różnych kierunkach z równym prawdopodobieństwem. To założenie potwierdza obecność modu miękkiego oraz procesu β w widmie dielektrycznym. W tej sytuacji wyjaśnienie geometryczne jakie zastosowano w przypadku membrany Anopore zawodzi. Brak modu Goldstone'a w membranie Synpor dowodzi, że nastąpiło bezpośrednie stłumienie tego procesu w wyniku wysoce niejednorodnej struktury porów uniemożliwiającej powstanie helikoidy w fazie SmC*. Ponieważ rozmiary porów są mniejsze lub porównywalne ze

skokiem helikoidy, a nieregularne brzegi wnęk w membranie Synpor powodują powstanie defektów w polu direktora oraz strukturze warstw smektycznych, to ostatecznie skutkuje stłumieniem modu Goldstone'a. Z drugiej strony brak modu Goldstone'a w fazie SmC* ułatwia detekcję modu miękkiego w tym układzie.

W pracy [H4] przedstawiłem kompleksowe badania dielektryczne dwóch ferroelektrycznych ciekłych kryształów różniących się zarówno wielkością skoku struktury helikoidalnej jak i wartością polaryzacji spontanicznej: *2-methylbutyl 4-decyloxybenzylidene-4'-n-amino-cinnamate* (DOBAMBC) i *4-(3-methyl-2-chloropenta-noyloxy)-4'heptyloxy-biphenyl* (C7) umieszczonych w organicznych membranach porowatych Synpor. Charakterystykę mezomorfizmu badanych układów uzyskano przeprowadzając badania DSC oraz wykorzystując niskokątowe rozpraszanie promieni X. Z wiedzy habilitanta wynika, że są to jak do tej pory jedyne dostępne w literaturze badania dynamiki procesów kolektywnych układów typu FCK-Synpor przeprowadzone z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS).

Skok struktury helikoidalnej FCK DOBAMBC jest stosunkowo duży w porównaniu z rozmiarami porów membrany Synpor (od 0,23 do 0,85 μm) i ma wartość około 3 μm . Natomiast wartość polaryzacji spontanicznej jest stosunkowo mała i leży w zakresie od około 3,7 do 4,75 nC/cm^2 . W przypadku FCK C7 skok helikoidy jest rzędu 0,3 μm , a jego polaryzacja spontaniczna wynosi około 130 - 290 nC/cm^2 .

W układzie DOBAMBC-Synpor i C7-Synpor dynamika procesu molekularnego δ oraz procesu β jest praktycznie taka sama jak w fazie swobodnej DOBAMBC i C7. Jednakże proces δ w porównaniu do próbki swobodnej jest znacznie poszerzony, co można wyjaśnić istnieniem warstwy granicznej ciekłego kryształu w pobliżu włókien celulozowych membrany Synpor. Najbardziej istotną różnicą między dynamiką procesów kolektywnych w fazie swobodnej, a obserwowaną w kompozycie DOBAMBC-Synpor jest całkowity brak modu Goldstone'a. Brak detekcji modu Goldstone'a w kompozycie DOBAMBC-Synpor wyjaśniłem podobnie jak w przypadku układu OMBCPB-Synpor [H3].

W układzie C7-Synpor wpływ przypadkowego nieporządku jest mniej radykalny w porównaniu z kompozytem DOBAMBC-Synpor. W zasadzie własności dielektryczne kompozytu C7-Synpor są porównywalne do fazy swobodnej C7, a różnice mają głównie charakter ilościowy. W fazie SmA, w membranie Synpor, zaobserwowałem istnienie modu miękkiego o nieznacznie zwiększonej częstotliwości w pobliżu przejścia fazowego SmA-SmC* w stosunku do fazy swobodnej. W fazie SmC* zaobserwowałem także obecność

modu Goldstone'a w przeciwieństwie do układu DOBAMBC-Synpor i OMBCPB-Synpor. Teraz inkrement dielektryczny tego procesu relaksacji jest o około dwa rzędy wielkości mniejszy w porównaniu do fazy swobodnej. Natomiast charakterystyczna częstotliwość jest przesunięta w stronę wyższych częstotliwości o więcej niż jedną dekadę w porównaniu do fazy swobodnej. Skok helikoidy FCK C7 jest dużo mniejszy od skoku helikoidy FCK DOBAMBC i OMBCPB. Struktura helikoidalna może więc istnieć w ograniczeniach geometrycznych stwarzanych przez membranę Synpor, lecz teraz jest znacznie zdeformowana, co przejawia się we wzroście częstotliwości relaksacji i zmaleniu inkrementu dielektrycznego modu Goldstone'a. Proces relaksacji odbiega w swym charakterze od procesu Debye'a, a parametr dopasowania α zmienia się od 0,95 do 0,70. Jest to konsekwencją polidispersyjności rozmiarów porów, co przejawia się także w niejednorodnym poszerzeniu piku procesu relaksacji modu Goldstone'a. Z obecności modu miękkiego i modu Goldstone'a w kompozycie C7-Synpor wynika również, że struktura warstw smektycznych nadal istnieje w wysoce niejednorodnej strukturze porów membrany Synpor.

Również w kompozycie FCK C7-Anopore nie zaobserwowałem modu Goldstone'a, natomiast w widmie dielektrycznym w fazie SmC* wykazałem występowanie nowego kolektywnego procesu relaksacji. Częstotliwość relaksacji tego procesu leży w zakresie megaherców i jest prawie niezależna od temperatury oprócz obszaru leżącego blisko przejścia fazowego SmA–SmC*. Pochodzenie tego procesu wyjaśniłem biorąc pod uwagę sprzężenie mierzącego pola elektrycznego z wektorem polaryzacji fleksoelektrycznej indukowanym w cylindrycznych porach membrany Anopore [30]. Pochylona konfiguracja direktora w centrum porów w powiązaniu z horyzontalnym ułożeniem warstw smektycznych oraz osiowym kotwiczeniem molekuł na ściankach porów wymusza powstanie zdeformowanego pola direktora z obszarami skręconymi (*twist*) oraz *splay* w pobliżu ścianek porów. Następuje złamanie symetrii góra/dół związane z deformacją *splay* w warstwie granicznej, co umożliwia powstanie polaryzacji fleksoelektrycznej ze znaczną składową osiową, która sprzęga się z mierzącym polem elektrycznym. Ponieważ stosunek powierzchni do objętości próbki jest bardzo duży w membranie Anopore umożliwia to zaobserwowanie opisywanego procesu relaksacji związanego z warstwą powierzchniową

W pracy [H8] przedstawiłem badania dielektryczne dynamiki procesów relaksacji molekularnej i kolektywnej w ferroelektrycznym ciekłym kryształcie (*S*)-2-metylbutyl 4-n-nonanoyloxybiphenyl-4'-carboxylate (FCK IS-2424) zarówno dla fazy swobodnej jak i FCK umieszczonego w membranie porowatej Anopore (średnica porów około 200 nm).

W badanym FCK obserwuje się także ciekawe zjawisko polegające na zmianie znaku polaryzacji spontanicznej w temperaturze około 292 K. Inne parametry fizyczne i termodynamiczne FCK IS-2424 omówiłem bardziej szczegółowo w publikacjach [H5-H7].

Podstawowym celem pracy było stwierdzenie istnienia pochylonej fazy smektycznej w cylindrycznych porach membrany Anopore na podstawie zmian w dynamice procesów relaksacji obserwowanych w układzie FCK-Anopore w porównaniu do fazy swobodnej. Kolejnym celem badań było uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy w punkcie zmiany znaku polaryzacji spontanicznej występuje nieciągłość w zależności kąta pochylenia molekuł od temperatury. Badany FCK IS-2424 charakteryzuje się małą wartością polaryzacji spontanicznej równą około 2 nC/cm^2 oraz znacznym skokiem helikoidy rzędu $3\text{-}3,8 \mu\text{m}$. Dodatkowo wyznaczyłem zależność kąta pochylenia molekuł od temperatury w fazie SmC^* , w planarnie zorientowanej próbce FCK, wykorzystując obserwacje, pod mikroskopem polaryzacyjnym, przełączania osi optycznej próbki w polu elektrycznym.

Zależność strat dielektrycznych od temperatury i częstotliwości dla FCK w fazie swobodnej oraz po umieszczeniu w membranie Anopore wykazuje znaczne różnice. W fazie izotropowej (I) dominują straty dielektryczne związane z przewodnictwem ciekłego kryształu związanym z obecnością zanieczyszczeń jonowych. Po przejściu do fazy SmA ($T_{\text{IA}} = 333 \text{ K}$) obserwuje się, w fazie swobodnej, jeden proces relaksacji, który przypisałem rotacji molekuł CK wokół krótkiej osi molekularnej (proces δ). W pobliżu przejścia fazowego $\text{SmA}\text{-}\text{SmC}^*$ ($T_{\text{AC}} = 315,65 \text{ K}$), w fazie SmA , pojawia się charakterystyczna dla modu miękkiego zależność częstotliwości relaksacji oraz inkrementu dielektrycznego od temperatury. Po przejściu do fazy SmC^* mod miękki rozpada się na mod Goldstone'a oraz mod miękki w fazie SmC^* .

Natomiast w kompozycie FCK IS-2424-Anopore zaobserwowałem tylko jeden proces relaksacji przypisany rotacji molekuły wokół krótkiej osi molekularnej (proces δ), który występuje we wszystkich mezofazach. Znikanie modu miękkiego i modu Goldstone'a w kompozycie IS-2424-Anopore związane jest z idealnym uporządkowaniem warstw smektycznych wewnątrz cylindrycznych porów, prostopadle do kierunku pola mierzącego i osi porów. Ze względu na taką geometrię doświadczenia mody kolektywne nie występują w widmie dielektrycznym badanego układu, natomiast można dokonać pomiaru dynamiki relaksacji procesu δ .

W membranie Anopore pik strat dielektrycznych procesu δ jest bardziej asymetryczny w porównaniu do fazy swobodnej, co jest przejawem znacznych oddziaływań powierzchniowych wywartych na fazę SmC^* w porach. Zależność częstotliwości relaksacji

procesu δ od temperatury spełnia prawo Arrheniusa z energią aktywacji w fazie SmA rzędu 105 kJ/mol i nieco większą w fazie ferroelektrycznej SmC* równą 115 kJ/mol. Niewielka różnica w wartościach energii aktywacji sugeruje, że molekuly rotują w porównywalnych warunkach w membranie Anopore. Zarówno w przejściu fazowym SmA–SmC* jak i w punkcie zmiany znaku polaryzacji nie zaobserwowałem żadnych anomalii w przebiegu zależności charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury.

Natomiast zależność inkrementu dielektrycznego od temperatury wykazuje pewne charakterystyczne cechy:

- inkrement dielektryczny w fazie SmA maleje liniowo z maleniem temperatury w wyniku antyrównoległych korelacji równoległych składowych momentów dipolowych,
- po przejściu do fazy SmC* inkrement dielektryczny powinien przyjmować wartości ekstrapolowane z fazy SmA. Jednak w tym przypadku obserwuje się nieliniowe malenie inkrementu, które jest wynikiem zależności kąta pochylenia molekuł w fazie SmC* od temperatury.

Analiza nieliniowej zmiany zależności inkrementu dielektrycznego od temperatury w przejściu fazowym SmA–SmC* umożliwiła otrzymanie zależności kąta pochylenia molekuł od temperatury w fazie SmC* w membranie Anopore. Otrzymany z pomiarów dielektrycznych kąt pochylenia związany jest z pochyleniem składowej podłużnej momentu dipolowego w kierunku pola mierzącego. Zależność kąta pochylenia od temperatury opisałem wzorem $\theta = \theta_0(T_{AC} - T)^\beta$, gdzie T_{AC} oznacza temperaturę przejścia fazowego, θ_0 jest parametrem dopasowania i β wykładnikiem krytycznym. Otrzymany w doświadczeniu wykładnik $\beta = 0,37$ jest zgodny z wynikami innych eksperymentów [85]. Kolejnym dowodem na istnienie fazy pochyłonej w porach jest także nieliniowa zmiana przenikalności statycznej w zależności od temperatury po przejściu do fazy SmC*.

Należy zauważyć, że otrzymana z pomiarów elektrooptycznych zależność kąta pochylenia od temperatury w punkcie zmiany znaku polaryzacji sugeruje znikanie kąta pochylenia molekuł. Jest to jednak artefakt wynikający z zastosowania metody elektrooptycznej do wyznaczania kąta pochylenia, ponieważ w punkcie zmiany znaku polaryzacji jest ona równa zero i pole elektryczne nie jest w stanie przełączyć próbki (brak sprzężenia pola elektrycznego z wektorem polaryzacji spontanicznej). Kąt pochylenia otrzymany z pomiarów dielektrycznych jest większy niż uzyskany z pomiarów optycznych, jednak nie wykazuje żadnej anomalii w punkcie zmiany znaku polaryzacji spontanicznej. Ten

wynik jest zgodny z pomiarami optycznymi kąta pochylenia w bardzo cienkich próbkach oraz pomiarami aktywności optycznej.

Podsumowując, pomiary dielektryczne jednoznacznie potwierdziły istnienie pochylonej fazy smektycznej w cylindrycznych porach membrany Anopore po przejściu do fazy SmC*. Obserwacje te są zgodne z pomiarami aktywności optycznej materiałów chiralnych umieszczonych w membranie Anopore [22, 23] oraz z występowaniem selektywnego odbicia światła dla antyferroelektrycznego ciekłego kryształu znajdującego się w membranie porowatej [18]. Ponadto nie występuje żadna anomalia w zależności kąta pochylenia molekuł od temperatury w punkcie zmiany znaku polaryzacji spontanicznej.

5.4.2 Ferroelektryczny ciekły kryształ IS-2424 w układach dyspersyjnych

Membrany oraz inne materiały porowate dają tylko ograniczoną możliwość wyboru różnych średnic porów w celu badania wpływu ograniczeń geometrycznych na mody kolektywne w FCK. Jednak w układach dyspersyjnych FCK-aerosil przypadkowy nieporządek może być wprowadzony do FCK w sposób kontrolowany, co daje możliwość bardziej szczegółowego badania zmian w dynamice modów kolektywnych poddanych ograniczeniom geometrycznym

Materiały ciekłokrystaliczne z elektroujemnymi atomami obecnymi w molekułach (np. atom tlenu lub azotu) mogą tworzyć wiązania wodorowe z nanocząstkami aerosilu hydrofilowego. Wiadomo także, że molekuły cyjanobifenyli są silnie kotwiczone i zorientowane homeotropowo na powierzchni nanocząstek aerosilu hydrofilowego [86]. Dla aerosilu hydrofobowego grupy silanolowe ($\equiv\text{SiOH}$) są zastąpione w dużym stopniu przez grupy $\text{SiO-Si}(\text{CH}_3)_2$, które uniemożliwiają aglomerację w roztworze nanocząstek aerosilu poprzez wiązania wodorowe. Również oddziaływanie, poprzez wiązania wodorowe z molekułami CK w mieszaninie, jest silnie ograniczone.

Podstawowym celem pracy [H5] było zbadanie wpływu przypadkowego nieporządku, będącego wynikiem wprowadzenia do ferroelektrycznego ciekłego kryształu nanocząstek aerosilu, na dynamikę procesów kolektywnych (mod miękki - SM i mod Goldstone'a - GM) w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC*. Podobnie jak w pracy [H8] wykorzystałem ferroelektryczny ciekły kryształ (*S*)-2-methylbutyl 4-*n*-nonanoyloxybiphenyl-4'-carboxylate (FCK IS-2424), który w temperaturze 292 K wykazuje zmianę znaku polaryzacji spontanicznej. Przygotowałem mieszaniny FCK z hydrofilowym aerosilem 300 o gęstości aerosilu w kompozycie równej 0,025 g/cm³, 0,05 g/cm³, 0,08 g/cm³, 0,15 g/cm³

i $0,20 \text{ g/cm}^3$ za pomocą metody odparowania rozpuszczalnika, którą opisałem poprzednio. Zastosowałem szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (BDS) w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10^7 Hz oraz w zakresie temperatur od 336 K do 308 K . Próbki były schładzane z krokiem około 50 mK w celu uzyskania odpowiedniej rozdzielczości w przejściu fazowym SmA–SmC*. Wykorzystałem także różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), w zakresie od 233 K do 336 K , w celu wyznaczenia temperatury oraz entalpii poszczególnych przejść fazowych.

W fazie izotropowej swobodnego FCK dominuje przewodnictwo z pewną pozostałością procesu molekularnego od strony wyższych częstotliwości. Po przejściu do fazy SmA, w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC*, pojawia się podwójnie zdegenerowany mod miękki (SM). W fazie SmA jego inkrement dielektryczny rośnie, a częstotliwość relaksacji maleje wraz z maleniem temperatury. Po przejściu do fazy SmC* podwójna degeneracja zostaje usunięta i mod miękki rozpada się na mod Goldstone'a oraz mod miękki w fazie SmC*. Teraz częstotliwość relaksacji SM rośnie, a inkrement dielektryczny maleje z maleniem temperatury. W fazie SmC* dominuje mod Goldstone'a z bardzo dużą wartością inkrementu dielektrycznego i nieznaczną zależnością częstotliwości relaksacji od temperatury.

Wraz ze wzrostem gęstości nanocząstek aerosilu w mieszaninie zaobserwowałem znaczne zmiany w dynamice procesów kolektywnych w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC*:

- inkrement dielektryczny modu miękkiego i modu Goldstone'a stopniowo maleje wraz ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie,
- dla gęstości aerosilu około $0,20 \text{ g/cm}^3$ mod Goldstone'a znika z widma dielektrycznego, natomiast mod miękki w fazie SmC* jest znacznie poszerzony, a jego inkrement dielektryczny przyjmuje niewielką wartość,
- częstotliwość relaksacji modu Goldstone'a ulega nieznacznemu przesunięciu w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie,
- degeneracja częstotliwości w przejściu fazowym SmA–SmC* obserwowana w fazie swobodnej FCK zostaje usunięta w obecności aerosilu,
- charakterystyczna częstotliwość relaksacji modu miękkiego oraz przerwa w częstotliwości między SM i GM, w przejściu fazowym SmA–SmC*, wzrasta wraz ze wzrostem gęstości aerosilu,
- temperatura przejścia fazowego SmA–SmC* jest nieznacznie przesunięta w stronę niższych temperatur o około $0,5 \text{ K}$.

W kompozycie FCK-aerosil ferroelektryczny ciekły kryształ podzielony jest na dość duże domeny o skończonym rozmiarze, które są rozłożone przypadkowo w przestrzeni. Występowanie tego typu struktury domenowej potwierdzono w badaniach statycznego rozpraszania światła w mieszaninie nematycznego CK z aerosilem [9]. Wewnątrz domen mogą formować się warstwy smektyczne oraz mniej lub bardziej zdeformowana struktura helikoidalna. Ze wzrostem gęstości aerosilu rozmiary domen smektycznych stają się porównywalne z wartością skoku helikoidy. W tych warunkach następuje silna deformacja skoku helikoidy powodując wzrost częstotliwości relaksacji GM oraz malenie jego inkrementu dielektrycznego.

Ponadto, inkrement dielektryczny SM i GM maleje ze wzrostem gęstości aerosilu, ponieważ: (i) domeny smektyczne są bardziej jednorodnie rozłożone w przestrzeni, (ii) mniej domen jest zorientowanych w preferowanym kierunku mierzącego pola elektrycznego, (iii) rozmiary domen maleją ze wzrostem gęstości aerosilu i więcej molekuł FCK jest unieruchomionych przez oddziaływania z powierzchnią nanocząstek aerosilu.

Wyzaczyłem także zależność iloczynu inkrementu dielektrycznego modu Goldstone'a $\Delta\varepsilon_G$ oraz częstotliwości relaksacji f_G od temperatury i koncentracji aerosilu. Iloczyn ten jest odwrotnie proporcjonalny do lepkości rotacyjnej modu Goldstone'a w fazie SmC*. Wielkość $\Delta\varepsilon_G \cdot f_G$ maleje wraz z maleniem temperatury oraz wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu.

Wprowadzone do FCK hydrofilowe nanocząstki aerosilu tworzą nieuporządkowaną strukturę działającą jak pole przypadkowo zamrożonych defektów. Dla krytycznej gęstości aerosilu mod GM znika całkowicie, ponieważ pole przypadkowo zamrożonych defektów uniemożliwia formowanie struktury helikoidalnej. Usunięcie degeneracji częstotliwości modu SM i GM, zwiększenie częstotliwości modu SM oraz przerwy w częstotliwości między modem SM i GM w przejściu fazowym SmA–SmC* związane jest głównie z deformacją warstw smektycznych powodowaną przez współzawodnictwo między siłami sprężystości oraz silnym oddziaływaniem z powierzchnią. Hydrofilowe nanocząstki aerosilu rozproszone w ciekłym kryształzie powodują powstanie defektów oraz deformację warstw smektycznych, szczególnie w pobliżu powierzchni nanocząstek (średnica nanocząstki aerosilu jest rzędu 7 nm, a grubość warstwy smektycznej około 2-3 nm). Ponieważ powierzchnia aerosilu w stosunku do jego objętości jest bardzo duża, to efekty powierzchniowe ulegają znacznemu wzmocnieniu, co umożliwia ich obserwację z wykorzystaniem BDS. W badaniach wysoko-rozdzielczego rozpraszania promieni X pokazano, że nawet niewielka ilość aerosilu może

zniszczyć długozasięgowe uporządkowanie w fazie smektycznej [13]. Dodatkowo, badania dyfrakcji promieni X przeprowadzone dla mieszaniny FCK CE8 z aerosilem hydrofilowym wykazały znaczną kompresję warstw smektycznych prowadzącą do wystąpienia rozrzutu grubości warstw i pojawienia się przed-przejściowego uporządkowania z pochyleniem molekuł, które rośnie wraz ze wzrostem gęstości aerosilu [15].

Również należy zwrócić uwagę na możliwość homeotropowego kotwiczenia molekuł CK na powierzchniach hydrofilowego aerosilu w wyniku wiązań wodorowych, co wpływa znacznie na porządek orientacyjny mezofazy. Wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu efekty oddziaływania powierzchni rosną i uporządkowanie powierzchniowe jest przenoszone na całą próbkę. Ważną rolę odgrywa także wzajemna relacja między wielkością skoku p struktury helikoidalnej i średnim rozmiarem l_0 pustek (wnęk) w strukturze tworzonej przez aerosil w CK. Wraz z maleniem l_0 struktura helikoidalna poddawana jest coraz silniejszej deformacji, aż do jej zaniku dla określonej koncentracji aerosilu.

Z przeprowadzonych przeze mnie badań DSC wynika, że temperatury przejść fazowych oraz ich entalpie dla kompozytu IS-2424-aerosil różnią się tylko nieznacznie od fazy swobodnej IS-2424. Jednakże dla kompozytu IS-2424-aerosil obserwuje się znaczne rozmycie piku przejścia fazowego SmA–SmC*. Pomiary dielektryczne [53] i kalorymetryczne [54] układu FCK CE8 z aerosilem hydrofilowym wykazały jakościowo podobne wyniki do tych opisanych powyżej.

W pracy [H6] kontynuowałem badania dynamiki procesów relaksacji molekularnej i kolektywnej w ferroelektrycznym ciekłym kryształ IS-2424, z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10^7 Hz. Tym razem podstawowym celem pracy było przeprowadzenie badań, w szerokim zakresie temperatur od 336 K do około 263 K, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu koncentracji nanocząstek aerosilu hydrofilowego na procesy relaksacji w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej ($T_{INV} = 292$ K).

Jak już wspominałem przy omawianiu wyników pracy [H5], w fazie izotropowej IS-2424, w widmie zależności strat dielektrycznych od temperatury i częstotliwości, występuje proces związany z przewodnictwem CK (zanieczyszczenia jonowe) oraz pewna pozostałość procesu molekularnego od strony wyższych częstotliwości. Po przejściu do fazy SmA dominuje aktywowany termicznie proces δ związany z rotacją molekuly wokół krótkiej osi molekularnej. W pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* pojawia się podwójnie zdegenerowany mod miękki (SM), którego inkrement dielektryczny rośnie, a częstotliwość

relaksacji maleje. W fazie SmC* mod miękki rozpada się na mod Goldstone'a (GM) oraz mod miękki w fazie SmC*, którego inkrement dielektryczny maleje, a częstotliwość relaksacji ponownie rośnie. Częstotliwość relaksacji GM prawie nie zależy od temperatury (charakterystyczny pik w pobliżu przejścia fazowego związany jest z maksimum skoku struktury helikoidalnej w fazie SmC*), jednak w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej zarówno jego częstotliwość relaksacji jak i inkrement dielektryczny gwałtownie maleją, aby poniżej T_{INV} ponownie wzrosnąć.

W fazie SmC* występuje lokalnie niezerowa polaryzacja spontaniczna, której kierunek jest prostopadły do płaszczyzny pochylenia molekuł i rotuje helikoidalnie od warstwy do warstwy smektycznej z kątem azymutalnym $\phi = 2\pi z / p$, gdzie p oznacza skok helikoidy. Mod Goldstone'a obserwowany w fazie SmC* jest wynikiem sprzężenia między polem elektrycznym, a zmianami polaryzacji spontanicznej będącymi wynikiem fluktuacji kąta azymutalnego definiującego położenie molekuł. W fazie swobodnej, w temperaturze T_{INV} nadal istnieje struktura helikoidalna o bardzo małym skoku, lecz teraz polaryzacja wypadkowa jest równa zeru i mod Goldstone'a nie może zostać wzbudzony. W wyniku tego inkrement dielektryczny GM silnie maleje w punkcie T_{INV} . Natomiast obserwowane malenie częstotliwości relaksacji GM w punkcie T_{INV} , w fazie swobodnej, związane jest z zanikiem momentu ferroelektrycznego oraz wzrostem lepkości rotacyjnej wraz z obniżaniem temperatury.

Należy zwrócić uwagę, że kilka stopni poniżej przejścia fazowego SmA–SmC*, w fazie SmC* występuje także proces δ , którego częstotliwość relaksacji maleje wraz z maleniem temperatury, natomiast jego inkrement dielektryczny rośnie. Zależność częstotliwości relaksacji procesu δ od temperatury ma charakter arrheniusowski i nie wykazuje żadnej anomalii w punkcie zmiany znaku polaryzacji spontanicznej [H8].

Wpływ koncentracji ρ_s nanocząstek aerosilu hydrofilowego na mody kolektywne w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* był już dokładnie analizowany przy okazji omawiania wyników pracy [H5]. Dodatkowo zauważmy, że układ FCK IS-2424-aerosil można scharakteryzować przez wprowadzenie następujących wielkości:

- średni rozmiar pustek (wnęk) formowanych przez połączone wiązaniami wodorowymi nanocząstki aerosilu, $l_0 = 2/(a\rho_s)$, gdzie $a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$ jest charakterystyczną powierzchnią aerosilu,

- ilość unieruchomionych molekuł FCK poprzez zakotwiczenie na powierzchniach aerosilu, $p = l_b a \rho_s$, gdzie l_b oznacza grubość warstwy granicznej, która jest rzędu długości molekuly (około 2 nm).

W badanym zakresie koncentracji ρ_s nanocząstek aerosilu hydrofilowego, l_0 zmienia się od około 270 nm do 30 nm i jest znacznie mniejsze od wielkości skoku helikoidy w fazie SmC* FCK IS-2424. To swego rodzaju współzawodnictwo między skalami długości oraz podział ciekłego kryształu na domeny o różnych rozmiarach i orientacjach jest przyczyną efektów obserwowanych w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* oraz punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej. Należy także przypomnieć, że nanocząstki aerosilu powodują powstanie defektów w ułożeniu warstw smektycznych oraz ich deformację, co ma między innymi istotny wpływ na dynamikę modu miękkiego oraz temperaturę przejścia fazowego SmA–SmC*.

Jedno z możliwych wyjaśnień efektu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej w badanym ciekłym kryształcie polega na założeniu istnienia w ciekłym kryształcie co najmniej dwóch rodzajów konformerów o przeciwnych momentach dipolowych. Zmiany konformacyjne w rotacji wokół wiązania węgiel-węgiel ulokowanego na chiralnym atomie węgla w molekułe mogą powodować zmianę znaku polaryzacji spontanicznej [85]. W tym kontekście obserwowana w przeprowadzonym doświadczeniu odwrócona sekwencja częstotliwości relaksacji GM, wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu powyżej i poniżej punktu T_{INV} , sugeruje odmienny wpływ ograniczeń geometrycznych na dynamikę różnych konformerów. Może to wpływać na zależność steryczną między polaryzacją i direktorem, czego wynikiem jest złożona relacja między polaryzacją spontaniczną i kątem pochylenia molekuł. Powoduje to opisane zmiany w dynamice modu Goldstone'a w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej. Potwierdzeniem powyższej interpretacji jest liniowe malenie temperatury T_{INV} w zależności od odwrotności grubości cienkiej warstwy FCK (*freely suspended film*), które nie jest powiązane w jakiś szczególny sposób ze zmianą kąta pochylenia molekuł [87].

W pracy [H7] przedstawiłem szczegółowe badania wpływu koncentracji nanocząstek aerosilu hydrofilowego, wykorzystując spektroskopię dielektryczną w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10 MHz, na dynamikę modu Goldstone'a (GM) w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej w ferroelektrycznym ciekłym kryształcie IS-2424. Była to kontynuacja badań przedstawionych w pracach [H5, H6], gdzie wykazałem silny wpływ

efektów związanych z QRD na dynamikę modów kolektywnych w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC*.

Należy zauważyć, że centrum chiralne w molekuie FCK IS-2424 odpowiedzialne za polaryzację spontaniczną ulokowane jest na elastycznym łańcuchu alkilowym w dużej odległości od rdzenia aromatycznego. Dlatego należało się spodziewać, że badany układ powinien być czuły na ograniczenia geometryczne również w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji spontanicznej.

Zależność przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(\omega)$ od temperatury, dla wybranych częstotliwości z zakresu od 1 Hz do 20 kHz, wykazuje następujące prawidłowości dla fazy swobodnej FCK IS-2424:

- dla niskich częstotliwości, w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC*, dominuje mod Goldstone'a w fazie SmC*, a jego przyczynek do przenikalności elektrycznej maleje ze wzrostem częstotliwości,
- dla wyższych częstotliwości, powyżej 1 kHz obserwowane zmiany przenikalności elektrycznej związane są z modem miękkim oraz przenikalnością ε_∞ ,
- w punkcie zmiany znaku polaryzacji przenikalność $\varepsilon'(\omega)$ maleje do wartości porównywalnej z ε_∞ ,
- poniżej temperatury T_{INV} przenikalność elektryczna związana z modem Goldstone'a rośnie ponownie i po osiągnięciu maksimum znacznie niższego w porównaniu z tym w przejściu fazowym SmA–SmC* maleje gwałtownie z krystalizacją próbki.

Natomiast straty dielektryczne $\varepsilon''(\omega)$ dla modu Goldstone'a wykazują następujące zależności:

- rozpoczynając od temperatury przejścia fazowego SmA–SmC* (315,65 K) straty dielektryczne rosną wraz z maleniem temperatury i osiągają maksimum dla 311,84 K, a następnie ponownie maleją,
- przy dalszym obniżaniu temperatury $\varepsilon''(\omega)$ osiąga minimum dla 291,16 K (dokładna temperatura zmiany znaku polaryzacji jest równa $T_{INV} = 291,65$ K),
- następnie straty dielektryczne rosną ponownie.

Zależność strat dielektrycznych od temperatury odzwierciedla złożoną zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury dla badanego FCK.

Przejdę teraz do omówienia wpływu koncentracji nanocząstek aerosilu na zależność przenikalności elektrycznej $\varepsilon'(\omega)$ od temperatury. Dla zakresu częstotliwości, w którym dominuje mod Goldstone'a stała dielektryczna maleje wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu

zarówno w przejściu fazowym SmA–SmC* jak i poniżej punktu zmiany znaku polaryzacji. Dla dużych koncentracji aerosilu ($> 0,20 \text{ g/cm}^3$), gdzie mod Goldstone'a staje się nieaktywny, obserwuje się jedynie przyczynę pochodzący od wysokoczęstotliwościowej przenikalności ε_∞ . Zależność $\varepsilon'(\omega)$ od koncentracji aerosilu odzwierciedla zmiany zachodzące w dynamice modu Goldstone'a oraz jego inkrement dielektrycznym w zależności od koncentracji aerosilu.

Rozważmy teraz dynamikę modu Goldstone'a w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji. W temperaturze zmiany znaku polaryzacji spontanicznej T_{INV} , w fazie swobodnej FCK, polaryzacja jest równa zero i nie ma możliwości wzbudzenia modu Goldstone'a. Dlatego też, inkrement dielektryczny GM oraz charakterystyczna częstotliwość relaksacji GM dąży do zera w wyniku braku sprzężenia między polem elektrycznym i polaryzacją spontaniczną w T_{INV} . Ponadto wraz ze wzrostem gęstości aerosilu hydrofilowego zaobserwowałem pewne interesujące szczegóły w zależności częstotliwości relaksacji oraz inkrementu dielektrycznego od temperatury. Po obydwu stronach T_{INV} inkrement dielektryczny GM maleje w porównaniu do próbki swobodnej ze wzrostem gęstości aerosilu. Natomiast charakterystyczna częstotliwość relaksacji GM nieznacznie rośnie ze wzrostem gęstości aerosilu z jednoczesnym zanikiem charakterystycznego minimum w T_{INV} . Wzrost charakterystycznej częstotliwości GM w punkcie T_{INV} wraz ze wzrostem gęstości aerosilu jest wynikiem deformacji struktury helikoidalnej pod wpływem ograniczeń geometrycznych. Jednocześnie częstotliwość relaksacji powyżej T_{INV} maleje z maleniem gęstości aerosilu, lecz poniżej tego punktu maleje ze wzrostem ρ_s . Jeżeli weźmiemy pod uwagę model zakładający istnienie co najmniej dwóch konformerów z przeciwną orientacją średnich momentów dipolowych w stosunku do płaszczyzny pochylenia molekuł, to można z dużym prawdopodobieństwem powiedzieć, że sieć utworzona z połączonych wiązaniami wodorowymi nanocząstek aerosilu w odmienny sposób wpływa na te dwa rodzaje molekuł. Dlatego zmiany w dynamice GM powyżej i poniżej T_{INV} objawiają się jako odwrócenie zależności charakterystycznej częstotliwości relaksacji od rosnącej gęstości aerosilu.

Wzór strukturalny FCK IS-2424 sugeruje, że nanocząstki aerosilu hydrofilowego pokryte grupami hydroksylowymi mogą formować wiązania wodorowe z elektroujemnym atomem tlenu obecnym w molekule. Heteroatomy tlenu ulokowane są w pobliżu sztywnego dwufenylowego szkieletu molekuły i łączą stosunkowo długie łańcuchy alifatyczny na jednym końcu molekuły z chiralnym centrum na jej drugim końcu. Zaczepienie cząstek aerosilu poprzez wiązanie wodorowe do molekuły CK może wpływać na swobodę rotacji centrum

chiralnego względem długiej osi molekuly lub może zmieniać elastyczność łańcucha alifatycznego. Omówione oddziaływania mają wpływ na dynamikę modu Goldstone'a w badanym kompozycie FCK IS-2424-aerosil.

Z rozważań teoretycznych wynika, że iloczyn inkrementu dielektrycznego $\Delta\varepsilon_G$ oraz charakterystycznej częstotliwości relaksacji f_G dla modu Goldstone'a można opisać zależnością: $\Delta\varepsilon_G \cdot f_G = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\gamma_G} \left(\frac{P_s}{\theta}\right)^2$, gdzie P_s oznacza polaryzację spontaniczną, θ kąt pochylenia molekuł, ε_0 przenikalność elektryczną próżni i γ_G lepkość rotacyjną dla modu Goldstone'a [88]. W omawianej pracy wyznaczyłem zależność $\Delta\varepsilon_G \cdot f_G$ od temperatury dla kilku wybranych koncentracji nanocząstek aerosilu. W pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* wielkość ta osiąga wartość maksymalną. Jednak przy dalszym zmniejszaniu temperatury nie nasycy się, lecz systematycznie maleje. Dwie przyczyny mogą być odpowiedzialne za taką zależność od temperatury:

- 1) nietypowa zależność polaryzacji spontanicznej P_s od temperatury. Wartość polaryzacji maleje wraz z maleniem temperatury i osiąga wartość równą zero w punkcie zmiany znaku polaryzacji T_{INV} . Aby wyjaśnić zmianę znaku polaryzacji wziąłem pod uwagę model, w którym zakłada się współzawodnictwo między dwoma różnymi konformerami tej samej molekuly, co prowadzi do następującej zależności polaryzacji od temperatury: $P_s = \left\{ P_A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + P_B \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right] \right\} (T_{AC} - T)^\alpha$, gdzie P_A , P_B ,

ΔE oraz α oznaczają parametry dopasowania, a k_B oznacza stałą Boltzmanna [85]. Poniżej punktu T_{INV} polaryzacja ponownie rośnie. Natomiast kąt pochylenia molekuł θ nie wykazuje żadnej anomalii w tym punkcie, co wykazałem w pracy [H8].

- 2) zależność lepkości rotacyjnej modu Goldstone'a od temperatury. Należy spodziewać się wzrostu lepkości rotacyjnej GM wraz z maleniem temperatury.

Wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu zaobserwowałem malenie iloczynu $\Delta\varepsilon_G \cdot f_G$ po obydwu stronach punktu zmiany znaku polaryzacji. Zmiany te można powiązać ze wzrostem lepkości rotacyjnej kompozytu w wyniku powstania usieciowanej struktury cząstek aerosilu połączonych wiązaniami wodorowymi.

Opis teoretyczny przejścia fazowego SmA–SmC* w FCK bazuje na wprowadzeniu, posiadającego dwie składowe, parametru porządku związanego z kątem pochylenia molekuł $\xi = (\xi_1, \xi_2)$ oraz polaryzacją $P = (P_x, P_y)$. W ferroelektrycznych CK występują dwa aktywne

procesy relaksacji dielektrycznej związane z fluktuacjami kąta pochylenia i kąta azymutalnego direktora, które zwyczajowo nazywamy modem miękkim i modem Goldstone'a. W układzie chiralnym symetria zezwala na sprzężenie piezoelektryczne, $P_x \xi_2 - P_y \xi_1$ oraz fleksoelektryczne, $P_x \frac{d\xi_1}{dz} + P_y \frac{d\xi_2}{dz}$ między kątem pochylenia i polaryzacją. W celu dokładniejszego wyjaśnienia anomalnego zachowania się FCK w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* zaproponowano wprowadzenie dodatkowego sprzężenia typu $(P_x \xi_2 - P_y \xi_1)^2$ (*biquadratic coupling*). W pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* jedynie sprzężenie fleksoelektryczne odgrywa rolę. W niższych temperaturach człon kwadratowy staje się bardziej istotny i wzmacnia sprzężenie fleksoelektryczne.

Należy także wspomnieć, że zależność odwrotności inkrementu dielektrycznego modu miękkiego $\Delta \varepsilon_s$ od temperatury dla fazy swobodnej FCK jest liniowa w fazie SmC* i nieliniowa po stronie fazy SmA. Nieliniowe zmiany $1/\Delta \varepsilon_s$ od temperatury w fazie SmA można opisać empiryczną zależnością $1/\Delta \varepsilon_s = B(T - T_{AC})^\delta$. Dla fazy swobodnej $B = 10$, a $\delta = 0,44$, natomiast dla gęstości aerosilu $\rho_s = 0,025 \text{ g/cm}^3$ i $0,05 \text{ g/cm}^3$, $B \sim 4$ oraz $\delta = 0,08$. Nieliniową zależność $1/\Delta \varepsilon_s(T)$ w fazie SmA można wytłumaczyć biorąc pod uwagę temperaturową zmianę stosunku energii typu *twist* i *piezo* [89]. Ponadto nachylenie $1/\Delta \varepsilon_s(T)$ maleje wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu, co jest wywołane zmianami wielkości materiałowych b_3 , b_7 , X pod wpływem nanocząstek aerosilu, gdzie $\Delta \varepsilon_s = \frac{1}{2X\varepsilon_0} \left(\frac{b_3}{b_7} \right)^2$.

W fazie SmC* odwrotność inkrementu dielektrycznego modu miękkiego można opisać zależnością $1/\Delta \varepsilon_s = a'(T - T_{AC})^\delta + A'$, gdzie $a' = 4\varepsilon_0 a_0 / (b_3 / b_7)^2$ oraz $A' = A / (b_3 / b_7)^2$. A nazywamy parametrem odcięcia, a $(b_3 / b_7)^2$ odzwierciedla kwadrupolowe uporządkowanie krótkich osi molekuł. Parametry b_3 i b_7 związane są także ze sprzężeniem bikwadratowym między kątem pochylenia i polaryzacją. Dla fazy swobodnej oszacowane wartości tych wielkości są następujące: $A \sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ C}^2 \text{m}^{-4}$, a $b_3 / b_7 \sim 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}$. Natomiast dla gęstości aerosilu $\rho_s = 0,025 \text{ g/cm}^3$ i $0,05 \text{ g/cm}^3$, $A \sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^2 \text{m}^{-4}$, a $b_3 / b_7 \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}$. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że parametry A i b_3 / b_7 są o wiele większe w kompozycie FCK-aerosil, w porównaniu do fazy swobodnej. Pokazuje to znaczącą modyfikację własności fizycznych badanego FCK w pobliżu fazy SmA–SmC*, która jest spowodowana wprowadzeniem nanocząstek aerosilu hydrofilowego do CK.

5.5 Antyferroelektryczny ciekły kryształ w membranie porowatej Anopore

Celem pracy [H10] było zbadanie wpływu cylindrycznych ograniczeń geometrycznych na procesy relaksacji kolektywnych (mod miękki i mod Goldstone'a) oraz mody antyferroelektryczne występujące w antyferroelektrycznych ciekłych kryształach (AFCK). Z wiedzy autora wynika, że jest to pionierska praca pokazująca wpływ ograniczeń geometrycznych na procesy relaksacji dielektrycznej w fazie antyferroelektrycznej SmC_a^* . Przedmiotem badań dielektrycznych, w zakresie częstotliwości od 0,1 do 10^7 Hz, był antyferroelektryczny ciekły kryształ *(S)-(+)-4'-(1-methylheptyloxy-carbonyl)biphenyl-4-yl 4-(6-heptanoyloxyhex-1-oxy)benzoate* umieszczony w membranie porowatej Anopore o średnicy porów 200 nm. Badania te były naturalną kontynuacją zainteresowań habilitanta wpływem specyficznych ograniczeń geometrycznych na różne fazy ciekłokrystaliczne.

Wyniki badań dielektrycznych dynamiki procesów relaksacji w fazie swobodnej (*bulk*) AFCK omówiłem szczegółowo w pracy [90]. Wykorzystam je tutaj w celu porównania z dynamiką tych procesów w membranie Anopore.

Zarówno dynamika procesów kolektywnych (mod miękki i mod Goldstone'a) jak i modów antyferroelektrycznych P_H i P_L ulega w badanym AFCK znacznej modyfikacji pod wpływem cylindrycznych ograniczeń geometrycznych wywieranych na ciekły kryształ umieszczony w porach membrany Anopore. Inkrementy dielektryczne poszczególnych procesów relaksacji obecnych w AFCK ulegają znacznej redukcji w porównaniu do fazy swobodnej. Charakterystyczna częstotliwość modu miękkiego wzrasta w przejściu fazowym $\text{SmA}-\text{SmC}^*$ jako wynik deformacji i kompresji warstw smektycznych. Następuje usunięcie degeneracji charakterystycznej częstotliwości modu miękkiego i modu Goldstone'a w przejściu fazowym $\text{SmA}-\text{SmC}^*$. Deformacja i kompresja warstw smektycznych to wynik współzawodnictwa między siłami oddziaływania z powierzchnią, a siłami sprężystości powstającymi w wyniku zakrzywienia powierzchni porów. Na podstawie wzoru

$\Delta T_{AC} \approx T_{AC} \left(\frac{q}{q_A} - 1 \right)$ można oszacować względną zmianę grubości warstw smektycznych q/q_A ,

jeżeli znane jest przesunięcie ΔT_{AC} w temperaturze przejścia fazowego oraz temperatura T_{AC} przejścia fazowego $\text{SmA}-\text{SmC}^*$ [53]. W przypadku badanego AFCK, $T_{AC} = 345$ K oraz $\Delta T_{AC} < 1$ K. Oszacowana na tej podstawie wartość $q/q_A = 1,003$. Dodatkowo, obserwowane przesunięcie Δf_s w charakterystycznej częstotliwości modu miękkiego w przejściu fazowym

$\text{SmA}-\text{SmC}^*$ można obliczyć ze wzoru $\Delta f_s \approx \frac{a_0 \Delta T_{AC}}{2\pi\gamma}$ dla typowych stałych materiałowych

równych $a_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}\text{K}^{-1}$ oraz $\gamma = 0,1 \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ [53]. Dla $\Delta T_{AC} < 1 \text{ K}$ przesunięcie częstotliwości modu miękkiego jest równe około $\Delta f_s = 10^5 \text{ Hz}$, co zgadza się dobrze z obserwowaną różnicą między częstotliwością modu miękkiego w membranie Anopore, a charakterystyczną częstotliwością modu Goldstone'a w próbce swobodnej.

W fazie smektycznej C^* oraz fazie $\text{Sm}C_a^*$ dla AFCK umieszczonego w membranie Anopore zaobserwowałem jedynie dwa procesy relaksacji, dla których charakterystyczna częstotliwość nie ulega praktycznie zmianie w przejściu fazowym $\text{Sm}C^*-\text{Sm}C_a^*$. Charakterystyczna częstotliwość pierwszego procesu relaksacji (o niższej częstotliwości) zależy od temperatury i zachowuje się w pobliżu przejścia $\text{SmA}-\text{Sm}C^*$ jak mod miękkiej. Jest to widoczne zarówno w zależności inkrementu dielektrycznego jak i częstotliwości relaksacji od temperatury. Jednakże wraz z maleniem temperatury częstotliwość relaksacji tego procesu także zaczyna maleć w fazie $\text{Sm}C^*$, czego przyczyną jest nałożenie się procesu molekularnego związanego z rotacją molekuł wokół krótkiej osi. Podobna sytuacja obserwowana jest w fazie SmA , gdzie w wyższej temperaturze dominuje proces molekularny, a blisko przejścia fazowego $\text{SmA}-\text{Sm}C^*$ przeważa mod miękkiej. To swego rodzaju współzawodnictwo między modem miękkim i procesem molekularnym w porach membrany Anopore wynika z rozkładu orientacji warstw smektycznych w porach. Warstwy smektyczne nie są ułożone idealnie prostopadle do osi porów (wtedy obserwowany byłby tylko proces molekularny), lecz tworzą bardziej złożoną strukturę o zróżnicowanej orientacji warstw smektycznych, czego wynikiem jest możliwość obserwacji również innych procesów relaksacji. Inaczej mówiąc, uporządkowanie warstw smektycznych w porach jest kombinacją obszarów z pochyłymi warstwami smektycznymi w stosunku do osi porów oraz obszarów o idealnej orientacji warstw smektycznych prostopadle do osi porów. Częstotliwość relaksacji drugiego procesu jest prawie niezależna od temperatury zarówno w fazie $\text{Sm}C^*$ jak i w fazie $\text{Sm}C_a^*$. Jest ona znacznie wyższa niż częstotliwość relaksacji modu Goldstone'a, a zarazem niższa od częstotliwości relaksacji procesu P_H w fazie swobodnej AFCK. Omawiany proces można powiązać z relaksacją wynikającą z silnie zdeformowanej struktury helikoidalnej występującej w cylindrycznych porach membrany Anopore (*phason relaxation*). Z przeprowadzonych pomiarów rentgenowskich wynika, że cylindryczne ograniczenia geometryczne wywierają znaczny wpływ na zależność kąta pochylenia molekuł od temperatury w przejściu fazowym $\text{SmA}-\text{Sm}C^*$, co związane jest z kompresją warstw smektycznych [91].

W fazie antyferroelektrycznej SmC_a^* swobodnego AFCK obserwuje się dwa procesy relaksacji dielektrycznej znane jako wysokoczęstotliwościowy proces P_H i niskoczęstotliwościowy proces P_L , których charakterystyczne cechy zostały opisane dokładniej w pracy [90]. Należy przypomnieć, że występowanie modów kolektywnych P_H i P_L związane jest z fluktuacjami kąta azymutalnego określającego położenie molekuł w fazie antyferroelektrycznej. Okazało się, że te dość słabe procesy relaksacji obecne w AFCK znikają po umieszczeniu ciekłego kryształu w cylindrycznych porach membrany Anopore. Obserwowany efekt jest wynikiem silnej deformacji fazy SmC_a^* po umieszczeniu AFCK w porach. Należy również zauważyć, że specyficzna orientacja warstw smektycznych w porach może utrudniać detekcję sygnału pochodzącego od procesu P_H i P_L .

6. PODSUMOWANIE

Różnorodność zjawisk fizycznych obserwowanych w ciekłych kryształach poddanych oddziaływaniu ograniczeń geometrycznych jest ogromna. Znaczące zmiany obserwuje się we właściwościach termodynamicznych, optycznych i dielektrycznych badanych materiałów ciekłokrystalicznych. Topologia matryc porowatych może zmieniać się od bardzo prostej takiej jak w membranach Anopore do bardzo złożonej jak w membranach Synpor [H1-H4, H8, H10]. Dodatkowo zamrożony przypadkowy nieporządek może być wprowadzony do ciekłego kryształu przez zmieszanie go z hydrofilowymi czy hydrofobowymi nanocząstkami aerosilu [H5-H7, H9].

W membranach Anopore dominują efekty związane z porządkującym oddziaływaniem powierzchni i molekuly ciekłego kryształu orientują się prawie idealnie planarnie-osiowo w niezmodyfikowanych chemicznie porach. Orientacja CK może być łatwo zmieniona na homeotropową (planarno-radialną) na ściankach porów poprzez zastosowanie odpowiednich surfaktantów. Ta unikalna właściwość membran Anopore o cylindrycznej symetrii porów wpływa znacznie na zmianę dynamiki relaksacji molekularnej i kolektywnej w porównaniu z fazą swobodną CK. W nematycznych CK poddanych działaniu różnych ograniczeń geometrycznych, opisanych w pracach [H1, H2, H9], charakterystyczna częstotliwość relaksacji związana z hamowaną rotacją molekuly wokół krótkiej osi jest przesunięta w stronę wyższych, a dla procesu libracyjnego w stronę niższych częstotliwości w porównaniu do fazy swobodnej. To przesunięcie w częstotliwości relaksacji związane jest ze wzrostem uporządkowania molekuł CK w niezmodyfikowanych porach oraz maleniem uporządkowania

spowodowanego przez defekty związane z zakrzywioną, zmodyfikowaną surfaktantem powierzchnią cylindrycznych porów w membranie Anopore. Zależność charakterystycznej częstotliwości relaksacji od temperatury w pobliżu przejścia fazowego I-N jest nieliniowa i związana z zależnością parametru porządku od temperatury.

Znaczące zmiany dynamiki modu miękkiego i modu Goldstone'a obserwowane w cylindrycznych porach membrany Anopore [H3, H8, H10] zależą zarówno od efektów związanych z oddziaływaniem z powierzchniami jak i właściwości fizycznych badanych FCK. W układach FCK-Anopore, dla których FCK charakteryzuje się dużym skokiem helikoidy ale małą wartością polaryzacji spontanicznej zarówno mod miękki jak i mod Goldstone'a są nieaktywne dielektrycznie. Wynika to z idealnej orientacji warstw smektycznych prostopadle do osi porów oraz mierzącego pola elektrycznego. W tej konfiguracji pomiary dielektryczne wykazały istnienie pochylonej fazy smektycznej wewnątrz porów i umożliwiły wyznaczenie zależności kąta pochylenia molekuł od temperatury w fazie SmC* [H8]. Superstruktura helikoidalna istnieje w cylindrycznych porach, co zostało również potwierdzone w wielu badaniach optycznych tych kompozytów. Natomiast dla FCK z małym skokiem spirali, ale dużą wartością polaryzacji spontanicznej umieszczonego w membranie Anopore zaobserwowałem proces relaksacji wynikający ze sprzężenia mierzącego pola elektrycznego z wektorem polaryzacji fleksoelektrycznej.

W bardziej złożonych matrycach porowatych oraz układach dyspersyjnych z aerosilem ciekłe kryształy podlegają oddziaływaniom z powierzchniami rozłożonymi przypadkowo w przestrzeni. Znaczące zmiany w uporządkowaniu orientacyjnym wywołane są przez indukowany obecnością powierzchni porządek, który zanika z odległością oraz odkształceniem sprężystym, które rośnie ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie. Matryce porowate narzucają bardzo silne ograniczenia geometryczne na ciekły kryształ i procesy relaksacji dielektrycznej zmieniają się radykalnie. W mieszaninach z aerosilem zamrożony przypadkowy nieporządek (QRD) wprowadzany jest stopniowo do fazy CK i umożliwia bardziej dokładnie badanie zmian procesów relaksacji wraz ze wzrostem efektów związanych z ograniczeniami geometrycznymi.

W nematycznych CK umieszczonych w membranie Synpor [H2] zależność częstotliwości procesów relaksacji od temperatury jest jakościowo bardzo podobna do tej obserwowanej w membranach Anopore. Obserwowana zmiana w stosunku inkrementu dielektrycznego dla procesu δ oraz modu libracyjnego w porównaniu do fazy swobodnej wynika z efektów QRD, które powodują bardziej izotropowe rozłożenie molekuł w matrycy

porowatej. Natomiast wpływ raczej silnych ograniczeń geometrycznych w membranie Synpor na mody kolektywne w FCK zależy między innymi od wielkości skoku helikoidy w porównaniu do średnicy porów oraz wielkości polaryzacji spontanicznej. Dla niektórych FCK mody kolektywne są całkowicie stłumione, lecz dla innych występuje w widmie tylko znacznie zmodyfikowany mod miękki. Jeżeli polaryzacja spontaniczna jest wystarczająco duża, a skok helikoidy niewielki, to obserwuje się mod miękki oraz proces relaksacji o wysokiej częstotliwości podobny do modu Goldstone'a.

W mieszaninie 5CB-aerosil dynamika procesów relaksacji jest porównywalna z tą obserwowaną w membranach porowatych. Częstotliwość relaksacji obydwu procesów molekularnych (proces δ oraz mod libracyjny) stopniowo zmienia się ze wzrostem gęstości aerosilu i leży między obserwowaną w membranie Anopore i fazą swobodną. Zależność energii aktywacji od temperatury procesu relaksacji w fazie izotropowej CK krytycznie wzrasta w pobliżu przejścia fazowego I-N i jest przesunięta w stronę niższych wartości wraz ze wzrostem gęstości aerosilu. Zmniejszenie energii aktywacji wraz ze wzrostem gęstości aerosilu (szczególnie dla aerosilu hydrofobowego) związane jest z wpływem nanocząstek aerosilu na formowanie uporządkowania prenematycznego w fazie izotropowej NCK.

Częstotliwości relaksacji obydwu procesów obserwowanych w fazie nematicznej 5CB różnią się swoją zależnością od temperatury. Zależność częstotliwość relaksacji procesu δ od temperatury spełnia prawo Arrheniusa w nominalnej fazie nematicznej (z wyjątkiem obszaru bardzo bliskiego przejściu fazowemu I-N), natomiast dla modu libracyjnego spełniona jest zależność VFT. Odstępstwo od prawa Arrheniusa wzrasta wraz ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie. Szczegółowa analiza danych pokazuje, że prawo Arrheniusa ma pewne ograniczenia i w niektórych przypadkach musi być zastąpione przez bardziej odpowiednią zależność jak np. przez prawo VFT.

Dynamika modu miękkiego i modu Goldstone'a zmienia się znacznie ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie FCK-aerosil [H5]. Zwiększenie przerwy w częstotliwości między modem miękkim i modem Goldstone'a można wyjaśnić jako wynik kompresji warstw smektycznych pod wpływem nanocząstek aerosilu. Malenie inkrementu dielektrycznego obydwu procesów relaksacji ze wzrostem gęstości aerosilu wynika z podziału FCK na małe domeny zorientowane przypadkowo w przestrzeni. Dla pewnej krytycznej gęstości aerosilu (około $0,20 \text{ g/cm}^3$) mod Goldstone'a znika całkowicie jako wynik zaniku superstruktury helikoidalnej. Przyczyną wzrostu częstotliwości relaksacji modu Goldstone'a jest deformacja

helikoidy w usieciowanej strukturze wnek powstałej w FCK, w wyniku połączenia ze sobą nanocząstek aerosilu za pomocą wiązań wodorowych.

W antyferroelektrycznym ciekłym kryształach poddanych oddziaływaniu cylindrycznych ograniczeń geometrycznych mody antyferroelektryczne P_H i P_L są nieaktywne w wyniku silnej deformacji fazy $Sm C_a^*$ [H10].

7. NAJWAŻNIEJSZE WYNIKI ROZPRAWY

Wyniki rozprawy habilitacyjnej są rezultatem zainicjowanych przez mnie badań dielektrycznych dynamiki procesów molekularnych w nematycznym ciekłym kryształach 5CB oraz dynamiki modów kolektywnych (mod miękki i mod Goldstone'a) w ferroelektrycznych ciekłych kryształach (FCK) umieszczonych w membranach porowatych Anopore i Synpor. Ponadto obejmują badania dielektryczne dynamiki procesów molekularnych w kompozytach 5CB-aerosil, modów kolektywnych w układach dyspersyjnych FCK-aerosil oraz modów kolektywnych w kompozytach AFCK-Anopore.

Do najważniejszych wyników rozprawy należy zaliczyć:

- 1) Odkrycie i wyjaśnienie wpływu ograniczeń geometrycznych na dynamikę procesu δ oraz modu libracyjnego w nematycznym ciekłym kryształach *4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl* (5CB) umieszczonym w membranach porowatych Anopore i Synpor [H1, H2].
- 2) Zaobserwowanie i wyjaśnienie różnicy między dynamiką molekularną procesu δ oraz modu libracyjnego w membranach Anopore i Synpor, a dynamiką molekularną w układach dyspersyjnych 5CB-aerosil [H9]. Powiązanie zaobserwowanych prawidłowości w przesunięciach częstotliwości procesów relaksacji ze zmianami parametru porządku.
- 3) Odkrycie wpływu koncentracji aerosilu hydrofilowego i hydrofobowego na formowanie uporządkowania prenematycznego w fazie izotropowej, w pobliżu przejścia fazowego z fazy izotropowej do fazy nematycznej [H9].
- 4) Wykazanie, że znikanie modu Goldstone'a i modu miękkiego dla FCK o dużym skoku helikoidy i małej wartości polaryzacji spontanicznej, po umieszczeniu w porach o symetrii cylindrycznej, wynika z idealnego uporządkowania warstw smektycznych prostopadle do osi porów membrany Anopore [H3, H8].
- 5) Wyjaśnienie znikania modu Goldstone'a w membranach Synpor o złożonej strukturze porów wpływem zamrożonego przypadkowego nieporządku na formowanie struktury

helikoidalnej w fazie SmC^* dla FCK o dużym skoku helikoidy i małej wartości polaryzacji spontanicznej [H3].

- 6) Wykazanie, że po umieszczeniu FCK o dużej wartości polaryzacji spontanicznej i małym skoku helikoidy w porach membrany Synpor, oprócz modu miękkiego, obserwuje się proces relaksacji podobny do modu Goldstone'a [H4]¹.
- 7) Wykazanie, że w układach dyspersyjnych FCK-aerosil hydrofilowy obserwuje się:
 - malenie inkrementu dielektrycznego modu miękkiego i modu Goldstone'a wraz ze wzrostem gęstości aerosilu w mieszaninie,
 - zanikanie modu Goldstone'a dla określonej gęstości nanocząstek aerosilu,
 - wpływ gęstości aerosilu na częstotliwość modu miękkiego i modu Goldstone'a,
 - usunięcie degeneracji charakterystycznej częstotliwości modu Goldstone'a i modu miękkiego w przejściu fazowym $SmA-SmC^*$ wraz ze wzrostem gęstości aerosilu,
 - nieznaczne przesunięcie temperatury przejścia fazowego $SmA-SmC^*$.

Zaobserwowane prawidłowości wyjaśniłem biorąc pod uwagę deformację warstw smektycznych, rozbicie fazy ferroelektrycznej na domeny oraz wprowadzenie do fazy ciekłokrystalicznej zamrożonego przypadkowego nieporządku poprzez dodanie nanocząstek aerosilu [H5].

- 8) Wyjaśnienie zmian w częstotliwości relaksacji modu Goldstone'a w punkcie zmiany znaku polaryzacji spontanicznej różnicą w oddziaływaniu nanocząstek aerosilu hydrofilowego z dwoma rodzajami konformerów tworzących fazę ferroelektryczną [H6, H7].
- 9) Udowodnienie za pomocą pomiarów dielektrycznych istnienia pochylonej fazy smektycznej w FCK umieszczonym w membranie Anopore [H8].
- 10) Pokazanie, że znikanie modów antyferroelektrycznych P_H i P_L dla AFCK umieszczonego w membranie Anopore związane jest z silną deformacją fazy antyferroelektrycznej SmC_a^* [H10].
- 11) Opracowanie metodyki przygotowywania próbek kompozytowych ferroelektryczny ciekły kryształ – membrana porowata oraz układów dyspersyjnych ferroelektryczny ciekły kryształ – aerosil [H1-H10].

¹ W tego typu FCK po umieszczeniu w membranie Anopore obserwuje się mod fleksoelektryczny [30].

Przedstawione wyniki badań dielektrycznych pokazują, że zastosowanie nanocząstek o określonej geometrii, rozmiarach i własnościach powierzchni może być kluczowym elementem w przygotowaniu nowych materiałów nanostrukturalnych. Należy podkreślić, że jednym z celów najnowszych badań ciekłych kryształów jest dążenie do rozszerzenia ich własności metodami fizycznymi bez potrzeby syntezy nowych materiałów [92]. Jedną z możliwości osiągnięcia tego celu jest właśnie umieszczenie nanocząstek w ciekłym kryształach lub umieszczenie ciekłego kryształu w matrycy porowatej. Przykładowo nanocząstki mogą formować periodyczną sieć dając materiał kompozytowy, który może być zastosowany w fotonice. Dodanie niewielkiej ilości nanocząstek do nematycznego ciekłego kryształu powoduje malenie napięcia i czasu przełączania wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Domieszkowanie namatyków nanocząstkami ferroelektrycznymi przyczynia się do zwiększenia ich anizotropii dielektrycznej i optycznej. Natomiast domieszkowanie ferroelektrycznych ciekłych kryształów metalowymi lub krzemionkowymi nanocząstkami powoduje zwiększenie ich polaryzacji spontanicznej i przenikalności elektrycznej [93].

8. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

(Liczby z literą A odnoszą się do spisu opublikowanych prac (Załącznik 3). Liczby z literą K odnoszą się do spisu komunikatów konferencyjnych (Załącznik 4). Liczby z literą O odnoszą się do referatów konferencyjnych (Załącznik 3).)

W latach **1980 - 1990** uczestniczyłem w realizacji programu badawczego **MR-I.5.3.03** oraz Centralnego Programu Badań Podstawowych **CPBP 01.12**.

W latach **1980 – 1984** odbywałem studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (IFM PAN, Poznań) gdzie w ramach programu **MR-I.5.3.03** zajmowałem się badaniem, metodami optycznymi, struktury ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FCK). Zbudowałem stanowisko przeznaczone do badania generacji drugiej harmonicznej światła w ciekłych kryształach [O1]. Wykorzystałem kilka metod optycznych (metoda dyfrakcji światła, metoda selektywnego odbicia światła, klin Cano, obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym) w celu zweryfikowania wartości skoku spirali w ferroelektrycznym ciekłym kryształach DOBAMBC (FCK DOBAMBC) [A1]. Zbadałem wpływ pola elektrycznego na skok helikoidy FCK w pobliżu przejścia fazowego SmA–SmC* [A2, K1]. Wyznaczyłem diagram fazowy zależności krytycznego pola elektrycznego od temperatury ($E-T$) oraz wykładnik krytyczny dla tego pola. Odkryłem nowe

zjawisko elektrooptyczne polegające na zmianie położenia płaszczyzny osi optycznych w FCK indukowane polem elektrycznym [K3] analogiczne do termo-optycznego efektu Mitscherlicha obserwowanego w niektórych kryształach dwuosiowych. Wynikiem tych badań była praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Małeckiego pt. „*Własności optyczne ferroelektrycznych ciekłych kryształów*”.

W roku **1985** podjąłem pracę, na stanowisku starszego asystenta, w Akademii Medycznej w Bydgoszczy, w nowopowstałej Katedrze i Zakładzie Biofizyki kierowanym przez prof. dr hab. Aleksandra Gutsze.

W latach **1986 – 1990** pracowałem na stanowisku adiunkta w IFM PAN w Poznaniu, w grupie kierowanej przez prof. dr hab. Andrzeja Graję. W ramach programu **CPBP 01.12** zajmowałem się badaniem właściwości magnetycznych soli jonorodnikowych $(\text{DIMET})_2\text{ClO}_4 \times \text{THF}$ i $(\text{DIMET})_x(\text{NO}_3)_y \times (\text{THF})_z$ oraz organicznych nadprzewodników $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{AuI}_2$ wykorzystując technikę elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [A31, A32, K5, K6]. Dla soli DIMET zmierzyłem anizotropię szerokości linii oraz współczynnika g (g -factor) w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach. Pomiar potwierdził dwuwymiarowy charakter soli DIMET [A32]. Dla organicznego nadprzewodnika $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{AuI}_2$ wyznaczyłem zależność szerokości linii oraz charakterystycznego stosunku A/B od temperatury dla linii typu Dysona [A31].

W tym czasie uruchomiłem stanowisko do badań EPR pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym oraz wykonałem badania soli $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ i $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ [O9, K4, K8]. Ponadto zaprojektowałem gradientowe nabiegunniki magnezu, który został wykorzystany przy budowie wagi magnetycznej w IFM PAN w Poznaniu.

Zajmowałem się także spektrofotometrią w podczerwieni kryształów molekularnych. Wykorzystując technikę widm odbiciowych badałem półprzewodniki molekularne typu $(\text{TTF})_{14}(\text{MCl}_4)_4$ dla $M = \text{Co}, \text{Mn}$ i Zn [A3, K7]. Pokazałem, że trzy badane materiały są kwasi-dwuwymiarowymi półprzewodnikami. Wykazałem selektywność sprzężeń elektronowo-molekularnych związanych ze specyficznym uporządkowaniem nie ekwiwalentnych trimerów obecnych w strukturze półprzewodnika molekularnego. Badałem również wpływ temperatury na widmo w podczerwieni napromieniowanego politetrafluoroetyleny [K7]. W zakresie widmowym od 1500 cm^{-1} do 400 cm^{-1} zaobserwowałem trzy dublety, których intensywność rosła wraz ze wzrostem dawki promieniowania.

We wrześniu **1990** roku podjąłem pracę w I Liceum Ogólnokształcącym im. Marii Skłodowskiej-Curie w Pile, gdzie pracowałem na stanowisku nauczyciela fizyki i informatyki do **2001** roku. Wprowadziłem wiele innowacyjnych metod nauczania oraz zrealizowałem wiele projektów edukacyjnych finansowanych przez Fundację im. Stefana Batorego. Na lekcjach fizyki zastosowałem komputerowy system COACH wspomagający wykonywanie i automatyzację pomiarów. Wprowadziłem nauczanie przedsiębiorczości, a I LO jako pierwsze w Pile uzyskało dostęp do Internetu w ramach projektu Internet dla Szkół koordynowanego przez Uniwersytet Warszawski. Uzyskałem specjalizację trzeciego stopnia z fizyki. W tym czasie byłem kierownikiem trzech projektów badawczych finansowanych przez Komitet Badań Naukowych (KBN) oraz prowadziłem aktywną działalność naukową.

W **1992** roku, w ramach stypendium Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), które odbyłem w Max Planck Institute for Polymer Research - Mainz (Niemcy) w grupie prof. dr Friedricha Kremera, uczestniczyłem w badaniach dielektrycznych polimerów przewodzących domieszkowanych jodkiem sodu (NaI). W badanych materiałach zaobserwowałem zarówno zjawisko relaksacji dielektrycznej jak i procesy związane z przewodnictwem jonowym oraz polaryzacją elektrod. Zbadałem wpływ koncentracji soli NaI na wymienione procesy [A5, K11].

W **1994** roku, w ramach stypendium Volkswagen Foundation i DAAD, które odbyłem w Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig (Niemcy), w laboratorium dielektrycznym prof. dr Friedricha Kremera, uczestniczyłem w badaniach właściwości dielektrycznych materiałów ciekłokrystalicznych umieszczonych w matrycy porowatej Anopore. Badałem wpływ geometrii oraz rozmiarów porów na procesy relaksacji w ciekłych kryształach [A6-A10, K9, K12, K14-K16]. Powierzchnię wewnętrzną matrycy porowatej modyfikowałem różnymi surfaktantami (np. kwas karboksylowy), co prowadziło do określonej, kontrolowanej orientacji molekuł ciekłego kryształu w jej wnętrzu. W tak przygotowanych próbkach zmierzyłem anizotropię dielektryczną nematycznego ciekłego kryształu 5CB (NCK 5CB) w szerokim zakresie częstotliwości oraz wyznaczyłem parametr porządku [A9, K14]. Badania dielektryczne wykazały silny wpływ modyfikacji powierzchni porów na orientację molekuł ciekłego kryształu [A7, A8]. Wykorzystując membrany Anopore wypełnione ciekłym kryształem 5CB wyznaczyłem zależność czasu relaksacji od temperatury dla procesu związanego z rotacją molekuly 5CB wokół krótkiej osi molekularnej (relaksacja typu δ) oraz oscylacji molekuł wokół kierunku direktora (mod libracyjny). Pokazałem, że

dynamika procesów relaksacji molekularnej w NCK 5CB w badanych materiałach porowatych ulega zmianie w porównaniu z fazą swobodną.

W latach **1994 - 1995** byłem kierownikiem projektu badawczego **2 P302 014 06** pt. „*Wpływ zmiennego pola elektrycznego na własności optyczne i strukturę ferroelektrycznych ciekłych kryształów*” finansowanego przez Komitet Badan Naukowych (KBN). W ramach projektu wykonałem badania wpływu przemiennego pola elektrycznego o częstotliwości w zakresie od 0 Hz do 10 kHz na strukturę helikoidalną ferroelektrycznego ciekłego kryształu DOBAMBC. Wykorzystałem obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym, metodę dyfrakcji światła oraz technikę figur konoskopowych. Wyzaczyłem zależność krytycznego pola elektrycznego i skoku helikoidy od częstotliwości. Zbadałem rolę polaryzacji spontanicznej oraz anizotropii dielektrycznej w procesie rozwijania helikoidy. Pokazałem, że w wyniku oddziaływania zmiennego pola elektrycznego z ferroelektrycznym ciekłym kryształem powstaje stabilizowana polem struktura domenowa o okresie znacznie większym od skoku spirali w FCK. Przedyskutowałem możliwe mechanizmy prowadzące do powstania periodycznej struktury domenowej oraz jej zachowania w przemiennym polu elektrycznym [A33, K3, K10, K13].

W roku **1997 i 1998** odbyłem miesięczne staże naukowe w Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig (Niemcy), w grupie prof. dr Friedricha Kremera. Kontynuowałem badania dynamiki procesów molekularnych w nematycznych ciekłych kryształach oraz procesów kolektywnych w ferroelektrycznych ciekłych kryształach umieszczonych w materiałach porowatych (szkła porowate, membrany nieorganiczne Anopore i organiczne Synpor). Badania prowadziłem w ramach kierowanego przeze mnie projektu badawczego **2 PO3B 085 12** pt. „*Wpływ ograniczeń geometrycznych na orientację i własności fizyczne ciekłych kryształów*” finansowanego przez Komitet Bada Naukowych. Wykorzystałem spektroskopię dielektryczną w zakresie częstotliwości od 0,01 Hz do 1 GHz w celu zbadania dynamiki procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach umieszczonych w nanometrowych wnękach membran celulozowych Synpor, natomiast do badań właściwości optycznych i elektrooptycznych zastosowałem mikroskopię polaryzacyjną [A11-A13]. Z porównania obserwowanych procesów relaksacji wynika, że dynamika procesów molekularnych w badanych ciekłych kryształach ulega niewielkiej zmianie pod wpływem ograniczeń geometrycznych nawet dla porów o rozmiarach rzędu nanometrów. Jednakże wpływ ograniczeń geometrycznych na dynamikę modów kolektywnych

występujących w ferroelektrycznych ciekłych kryształach (mod Goldstone'a - GM i mod miękkiej - SM) jest dramatyczny [A18, K17, K18, K23].

Przeprowadziłem również badania właściwości elektrooptycznych kompozytu membrana porowata Synpor - nematyczny ciekły kryształ 5CB pod kątem możliwości zastosowania w urządzeniach o kontrolowanej polu elektrycznym transmisji światła (np. wyświetlacze ciekłokrystaliczne, modulatory światła, itp.). Wykazałem, że uporządkowanie direktora rośnie wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego. Jest ono tym większe im dłuższa długość koherencji związana z polem elektrycznym jest mniejsza od średniego rozmiaru porów [A15, K20].

W latach **2000 - 2001** realizowałem projekt badawczy **2 PO3B 51 18** pt. „*Własności dielektryczne ciekłokrystalicznych kompozytów i układów dyspersyjnych*”, także finansowany przez Komitet Badań Naukowych. Projekt ten poświęcony był kompleksowym badaniom dynamiki molekularnej oraz modów kolektywnych metodami spektroskopii dielektrycznej w układach matryca porowata - ferroelektryczny ciekły kryształ. Głównym celem było zbadanie efektów, które wpływają na modyfikację procesów relaksacji dielektrycznej w ograniczeniach geometrycznych, w porównaniu do tych obserwowanych w ciekłych kryształach w fazie swobodnej [A17-A19, K25, K27-K30]. Przeprowadzone badania pokazały, że istotnymi parametrami wykorzystanych materiałów FCK, które należy uwzględnić w interpretacji wyników wpływu ograniczeń geometrycznych na procesy relaksacji kolektywnej w FCK, są: wielkość polaryzacji spontanicznej i długość skoku helikoidy. Okazało się, że nie mniej istotna jest również topologia wykorzystanych materiałów porowatych, która zmieniała się od dobrze zdefiniowanych cylindrycznych porów membrany Anopore do złożonej, fraktalnej struktury membrany Synpor. W jednym z wykonanych doświadczeń zinterpretowałem proces relaksacji dielektrycznej podobny do modu Goldstone'a jako mod fleksoelektryczny [A19] związany z silnym oddziaływaniem molekuł FCK ze ściankami porów membrany Anopore.

Od marca **1999** do lutego **2001** roku przebywałem na stypendium naukowym (postdoc) w grupie prof. dr Hermana Pauwelsa, Department of Electronics and Information Systems - ELIS, University of Ghent, (Belgia), w ramach Belgian Impulse Program IUAP-IV-13, gdzie realizowałem następujące projekty:

- badanie właściwości elektrooptycznych antyferroelektrycznych ciekłych kryształów (AFCK). Celem projektu było znalezienie optymalnego sygnału adresującego umożliwiającego sterowanie skalą szarości wyświetlacza ciekłokrystalicznego oraz

określenie mechanizmu formowania się struktury domenowej w kolejnych przedziałach czasowych sygnału sterującego [A14, K21].

- wykorzystanie ciekłokrystalicznych przestrzennych modulatorów światła zbudowanych na bazie ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FLC SLM) w układach przeznaczonych do rozpoznawania obrazów. SLM zastosowałem do zbudowania układu, który umożliwiał automatyzację procesu porównywania obiektów (obrazów). Projekt związany był z określeniem parametrów wpływających na wydajność procesu korelacji optycznej [A16, K22, O6].

Od lipca do grudnia **2002** roku przebywałem w Research Institute for Solid State Physics and Optics of the Hungarian Academy of Sciences, Liquid Crystals Department, w grupie prof. dr Agnes Buka. Zajmowałem się z badaniami zjawisk elektrohydrodynamicznych w nematycznych ciekłych kryształach oraz dynamiką formowania struktur periodycznych w cieczach anizotropowych. W badaniach wykorzystałem metodę dyfrakcji światła, co umożliwiło detekcję czasu relaksacji struktur będących wynikiem elektrokonwekcji oraz porównanie otrzymanych wyników z opisem teoretycznym zjawiska [A21, K31, K35].

W okresie od lipca **2003** roku do grudnia **2005** roku prowadziłem badania, z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS), kompozytów ciekłokrystalicznych w ramach *senior post-doctoral fellowship* pod kierunkiem prof. dr Jana Thoena (ATF, Katholieke Universiteit Leuven, Belgia). Badałem wpływ efektów związanych z oddziaływaniem powierzchni oraz zamrożonego przypadkowego nieporządku (QRD) w różnego rodzaju ograniczeniach geometrycznych, od układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki aerosilu [A25, A22, A23, A25, A26, O2-O5, K32-K34, K36, K37] do membran porowatych (Anopore) [A24, A28, K38], na procesy relaksacji molekularnej i kolektywnej w ciekłych kryształach. W celu wyznaczenia podstawowych parametrów fizycznych badanego ferroelektrycznego ciekłego kryształu, a mianowicie polaryzacji spontanicznej oraz kąta pochylenia molekuł w fazie SmC* uruchomiłem stanowisko do pomiaru tych wielkości. Wykorzystałem mikroskop polaryzacyjny wyposażony w układ do stabilizacji temperatury oraz zastosowałem metodę impulsu trójkątnego. Większość wyników badań uzyskanych w trakcie mojego pobytu w KU Leuven stanowi podstawę mojej rozprawy habilitacyjnej.

W **2005** roku miałem okazję przebywać na Uniwersytecie w Magdeburgu, w grupie prof. dr Ralfa Stannariusza, gdzie zajmowałem się badaniem formowania struktur periodycznych w nematycznych ciekłych kryształach. Celem tych pomiarów było

przygotowanie propozycji projektu dla German Science Foundation (DFG). Wizyta ta była wspierana finansowo przez Uniwersytet w Magdeburgu w ramach grantu dla naukowców zaproszonych z Europy Wschodniej.

W okresie od **1 lipca do 30 września 2006 r.** oraz od **7 lipca do 30 września 2007 roku** prowadziłem badania, z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej, dynamiki kooperatywnej w cieczach złożonych poddanych ograniczeniom geometrycznym, w ramach *senior post-doctoral fellowship*, w grupie prof. dr Michaela Wübbenhorsta, ATF, Katholieke Universiteit Leuven, Belgia. Głównym celem projektu było rozwinięcie nowej metody doświadczalnej w celu studiowania dynamiki molekularnej i kolektywnej procesów relaksacji w ograniczeniach geometrycznych (cienkie warstwy molekularne) opartej na kombinacji dwóch metod - spektroskopii dielektrycznej oraz napyłania cienkiej warstwy molekularnej (OMBD - *Organic Molecular Beam Deposition*). Pierwsze badania przeprowadziłem wykorzystując glicerol oraz inne ciecze formujące fazę szklaną, przy współpracy z grupą Prof. Jürga Hulligera (University of Berne, Switzerland) pokazując użyteczność tej metody. W pierwszym okresie realizacji pobytu zajmowałem się projektowaniem i konstrukcją systemu OMBD. Następnie wykonywałem pomiary dielektryczne dwóch substancji formujących fazę szklaną - threitolu i xylitolu w laboratorium prof. J. Hulligera. Przeprowadziłem systematyczne badania depozycji-desorpcji w temperaturach niewiele wyższych od temperatury przejścia do fazy szklistej w celu ustalenia wpływu grubości warstwy molekularnej na dynamikę procesów kooperatywnych [A29, K39-K41]. Zebrane doświadczenia w laboratorium prof. J. Hulligera zostały wykorzystane przy skonstruowanym przeze mnie systemie pomiarowym OMBD w KU Leuven, Belgia.

Od **2001 roku** pracuję w Państwowej Wyższej Szkole Zawodowej im. Stanisława Staszica w Pile. Jestem kierownikiem Pracowni Matematyki, Fizyki i Chemii. Prowadzę wykład z fizyki na kierunku Budownictwo, Transport, Budowa i Eksploatacja Maszyn oraz Elektrotechnika, ćwiczenia rachunkowe z fizyki oraz opiekuję się pracownią fizyczną.

9. LITERATURA

- [1] Jin, T., Finotello, D. 2004, Phys. Rev. E, 69, 041704.
- [2] Jin, T., Finotello, D. 2001, Phys. Rev. Lett., 86, 818.
- [3] Vilfan, M., Apih, T., Gregorovič, A., Zalar, B., Lahajnar, G., Žumer, S., Hinze, G., Böhmer, R., Althoff, G. 2001, Mag. Reson. Imag., 19, 433.
- [4] Jin, T., Finotello, D. 2005, Europhys. Lett., 69, 221.
- [5] Zalar, B., Blinc, R., Žumer, S., Jin, T., Finotello, D. 2002, Phys. Rev. E., 65, 041703.
- [6] Cramer, Ch., Cramer, Th., Kremer, F., Stannarius, R. 1997, J. Chem. Phys., 106, 3730.
- [7] Ondris-Crawford, R. J., Ambrožič, M., Doane, J. W., Žumer, S. 1994, Phys. Rev. E., 50, 4773.
- [8] Zeng, H., Zalar, B., Iannacchione, G. S., Finotello, D. 1999, Phys. Rev. E, 60, 5607.
- [9] Roshi, A., Iannacchione, G.S., Clegg, P. S., Birgeneau, R. J. 2004, Phys. Rev. E, 69, 031703.
- [10] Iannacchione, G. S., Garland, C. W., Mang, J. T., Rieker, T. P. 1998, Phys. Rev. E, 58, 5966.
- [11] Haga, H., Garland, C. W. 1997, Phys. Rev. E, 56, 3044.
- [12] Haga, H., Garland, C. W. 1997, Liq. Cryst., 23, 645.
- [13] Park, S., Leheny, R. L., Birgeneau, R. J., Gallani, J. -L., Garland, C. W., Iannacchione, G. S. 2002, Phys. Rev. E, 65, 050703.
- [14] Leheny, R. L., Park, S., Birgeneau, R. J., Gallani, J. -L., Garland, C. W., Iannacchione, G. S. 2003, 67, 011708.
- [15] Cordoyiannis, G., Nounesis, G., Bobnar, V., Kralj, S., Kutnjak, Z. 2005, Phys. Rev. Lett., 94, 027801.
- [16] Arcioni, A., Bacchiochi, C., Vecchi, I., Venditti, G., Zannoni, C. 2004, Chem. Phys. Lett., 396, 433.
- [17] Arcioni, A., Bacchiochi, C., Vecchi, I., Zannoni, C. 2005, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 421, 213.
- [18] Panarin, Yu. P., Rosenblatt, Ch., Aliev, F. M. 1998, Phys. Rev. Lett., 81, 2699.
- [19] Aliev, F. 2002, J. Non-Cryst. Solids, 307-310, 489.
- [20] Jákli, A., Káli, Gy., Rosta, L. 1997, Phys. B, 234-236, 297.
- [21] Jákli, A., Almásy, L., Borbély S., Rosta, L. 1999, Eur. Phys. J. B, 10, 509.
- [22] Schmiedel, H., Stannarius, R., Feler, G., Cramer, Ch. 1994, Liq. Cryst., 17, 323.

- [23] Binder, H., Schmiedel, H., Lantsch, G., Cramer, C., Klose, G. 1996, *Liq. Cryst.*, 21, 415.
- [24] Róžański, S. A., Stannarius, R., Groothues, H., Kremer, F. 1997, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 303, 319.
- [25] Róžański, S. A. 2000, *Synthetic Metals* 109, 245.
- [26] Róžański, S. A., Naji, L., Stannarius, R., Kremer, F. 1998, *Proc. SPIE.*, 3488, 36.
- [27] Róžański, S. A., Naji, L., Kremer, F., Stannarius, R. 1999, *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 329, 483.
- [28] Róžański, S. A., *Dynamics of molecular and collective relaxation processes in confined liquid crystals*, Chapter 8 in "Dielectric properties of liquid crystals", Z. Galewski and L. Sobczyk, Eds., Research Signpost, 2008, pp. 183-216.
- [29] *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2002, F. Kremer, and A. Schönhal, (Eds.), Springer-Verlag, New York.
- [30] Róžański, S. A., Stannarius, R., Kremer, F. 2001, *Proc. SPIE.*, 4759, 178.
- [31] Sandhya, K. L., Krishna Prasad, S., Shankar Rao, D. S., Bahr, Ch. 2002, *Phys. Rev. E.*, 66, 031710.
- [32] Ray, T., Kundu, S., Roy, S. K., Roy, S. S., McLaughlin, J. A., Stannarius, R. 2004, *Int. J. Mod. Phys. B*, 18, 4119.
- [33] Naji, L., Kremer, F., Stannarius, R. 1998, *Liq. Cryst.*, 25, 363.
- [34] Batalla, B., Sinha, G. P., Aliev, F. M. 1999, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 331, 1981.
- [35] Nazario, Z., Sinha, G., Aliev, F. 2000, The 18th International Liquid Crystal Conference, July 24 – 28, Sendai, Japan, Abstracts, 489.
- [36] Xu, H., Vij, J., K., Rappaport, A., Clark, N. A. 1997, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 249.
- [37] Aliev, F. M., Kelly, J. 1994, *Ferroelectrics*, 151, 263.
- [38] Sinha, G. P., Aliev, F. M. 1998, *Phys. Rev. E.*, 58, 2001.
- [39] Aliev, F. M. 1995, *Dynamics of liquid crystals confined in random porous matrices*, In: "Access in Nanoporous Materials", T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Eds., Plenum Press, New York, 335.
- [40] Aliev, F. M., Nazario, Z., Sinha, G. P. 2002, *J. Non-Cryst. Solids*, 305, 218.
- [41] Pozhidaev, E. P., Ganzke, D., Zyryanov, V. Ya., Smorgon, S. L., Hasse, W. 2002, *Liq. Cryst.*, 29, 1305.

- [42] Pozhidaev, E., Haase, W. 2003, *Dielectric properties and switching processes in ferroelectric liquid crystals based composites*, W. Hasse and S. Wróbel (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 376.
- [43] Sinha, G., Leys, J., Glorieux, C., Thoen, J. 2005, *Phys. Rev. E*, 72, 051710.
- [44] Funza, S., Frunza, L., Tintaru, M., Enache, I., Beica, T., Schönhals, A. 2004, *Liq. Cryst.*, 31, 913.
- [45] Frunza, S., Frunza, L., Schönhals, A., Zubowa, H. –L., Kosslick, H., Carius, H., –E., Fricke, R. 1999, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 167.
- [46] Frunza, S., Frunza, L., Goering, H., Sturn, H., Schönhals, A. 2001, *Europhys. Lett.*, 56, 801.
- [47] Lobo, Ch. V., Krishna Prasad, S., Yelamagge, C. V. 2006, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18, 767.
- [48] Sinha, G., Oka, A., Glorieux, C., Thoen, J. 2004, *Liq. Cryst.*, 31, 1123.
- [49] Hourri, A., Bose, T. K., Thoen, J. 2001, *Phys. Rev. E*, 63, 051702.
- [50] Hourri, A., Jamée, P., Bose, T. K., Thoen, J. 2002, *Liq. Cryst.*, 29, 459.
- [51] Leys, J., Sinha, G., Glorieux, C., Thoen, J. 2005, *Phys. Rev. E*, 71, 051709.
- [52] Sinha, G., Glorieux, C., Thoen, J. 2004, *Phys. Rev. E*, 69, 031707.
- [53] Kutnjak, Z., Kralj, S., Žumer, S. 2002, *Phys. Rev. E*, 66, 041702.
- [54] Kutnjak, Z., Cordoyiannis, G., Nounesis, G. 2003, *Ferroelectrics*, 294, 105.
- [55] Zaki Ewiss, M. A., Nabil, G., Stoll, B., Herminghaus, S. 2003, *Liq. Cryst.*, 30, 1241.
- [56] Tschierske, S., Yaroshchuk, O. V., Kresse, H. 1995, *Cryst. Res. Technol.*, 30, 571.
- [57] Aliev, F. M., Sinha, G. P., Kreuzer, M. 2001, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 359, 217.
- [58] Kremer, F., Huwe, A., Schönhals, A., Rózański, S. A. 2002, *Molecular dynamics in confining space*, In: *Broadband Dielectric Spectroscopy*, F. Kremer, and A. Schönhals, (Eds.), Springer-Verlag, New York, 171.
- [59] Stannarius, R., Kremer, F. 2005, *Liquid crystals in confining geometries*, In: *Molecules in interaction with surfaces and interfaces*, R. Haberlandt, D. Michel, A. Poppel, and R. Stannarius, (Eds.), Springer-Verlag, 297.
- [60] *Liquid crystals in complex geometries*. 1996, G. P. Crawford, and S. Žumer, (Eds.), Taylor & Francis, London, Bristol.
- [61] Kondo, K., Takezoe, H., Fukuda, A., Kuze, E. 1982, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 224.
- [62] Panarin, Yu. P., Kalmykov, Yu. P., Mac Lughadha, S. T., Xu, H., Vij, J. K. 1994, *Phys. Rev. E*, 50, 4763.

- [63] Novotná, V., Glogarová, M., Bubnov, A. M., Sverenyák, H. 1997, *Liq. Cryst.*, 23, 511.
- [64] Škarabot, M., Kralj, S., Blinc, R., Muševič, I. 1999, *Liq. Cryst.*, 26, 723.
- [65] Povše, T., Muševič, I., Žekš, B., Blinc, R. 1993, *Liq. Cryst.*, 14, 1587.
- [66] Havriliak, S., Negami, S. 1967, *Polymer*, 8, 161.
- [67] Richert, R., Angell, C. A. 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 9016.
- [68] Stickel, F., Fischer, E. W., Richert, R. 1995, *J. Chem. Phys.*, 102, 6251.
- [69] Ryabov, Y. E., Puzenko, A., Feldman, Yu. 2004, *Phys. Rev. B*, 69, 014204.
- [70] Crawford, G. P., Steele, L. M., Ondris-Crawford, R., Iannacchione, G. S., Yeager, C. J., Deane, J. W., Finotello, D. 1992, *J. Chem. Phys.*, 96, 7788.
- [71] Crawford, G. P., Allender, D. W., Doane, J. W. 1992, *Phys. Rev. A*, 45, 8693.
- [72] Crawford, G. P., Ondris-Crawford, R., Žumer, S., Doane, J. W. 1993, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 1838.
- [73] Van Beek, L.K.H. 1967, *Dielectric Behaviour of Heterogeneous Systems*, Progress in dielectrics, Vol. 7, J. B. Birks (Ed.), London, Heywood, 69.
- [74] *Basic Characteristics of AEROSIL® Fumed Silica*, Technical Bulletin No. 11, Degussa Corp.
- [75] Zhou, B., Iannacchione, G., S., Garland, C. W., Bellini, T. 1997, *Phys. Rev. E*, 55, 2962.
- [76] Zeller, H. R. 1982, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 334.
- [77] Lay, E. H., Kirakosian, A., Lin, J.-L., Petrovykh, D. Y., Crain, J. N., Himpfel, F. J., Shah, R. R., Abbott, N. L. 2000, *Langmuir*, 16, 6731.
- [78] Radzihovsky, L., Toner, J. 1997, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 4214.
- [79] Radzihovsky, L., Toner, J. 1997, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4414.
- [80] Bellini, T., Radzihovsky, L., Toner, J., Clark, N.C. 2001, *Science*, 294, 1074.
- [81] Zakharov, A. V., Thoen, J. 2004, *Phys. Rev. E*, 69, 011704.
- [82] Feldman, D. E., Pelcovits, R. A. 2004, *Phys. Rev. E*, 70, 040702(R).
- [83] Frunza, L., Kosslick, H., Bentrup, U., Pitsch, I., Fricke, R., Frunza, S., Schönhals, A. 2003, *J. Mol. Structure*, 651-653, 341.
- [84] Bellini, T., Buscaglia, M., Chccoli, C., Mantegazza, F., Pasini, P., Zannoni, C. 2000, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 1008.
- [85] Goodby, J. W., Chin, E., Geary, J. M., Patel, J. S., Finn, P. L. 1987, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83, 3429.
- [86] Marinelli, M., Ghosh, A. K., Mercuri, F. 2001, *Phys. Rev. E*, 63, 061713.
- [87] Bahr, Ch., Booth, C. J., Fliegner, D., Goodby, J. W. 1996, *Europhys. Lett.*, 34, 507.

- [88] Levstik, A., Kutnjak, Z., Filipic, C., Levstik, I., Bregar, Z., Zeks, B., Carlsson, T. 1990, Phys. Rev. A, 42, 2204.
- [89] Khened, S. M., Krishna Prasad, S., Shivkumar, B., Sadashiva, B. K. 1991, J. Phys. II, 1, 171.
- [90] Rózański, S. A., Thoen, J. 2007, Liq. Cryst., 34, 519.
- [91] Sandhya, K. L., Krishna Prasad, S., Shankar Rao, D. S., Bahr, Ch. 2002, Phys. Rev. E, 66, 031710.
- [92] Blanca, Ch., Coursaultc, D., Lacazec, E. 2013, Liq. Cryst. Rev., 1, 83.
- [93] Gorkunov, M. V., Shandryuk, G. A., Shataloʻya, A. M., Kutergina, I. Yu., Merkalov, A. S., Kudryavtsev, Y. V., Talrozeb, R. V., Osipov, M. A. 2013, Soft Matter, 9, 3578.

Piła, 20.02.2015 r.



dr Stanisław Andrzej Rózański