



Magdalena Knapkiewicz

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

Rozprawa doktorska

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

pod kierunkiem:
promotora dr. hab. Adama Rachockiego

oraz promotora pomocniczego
dr. inż. Michała Bielejewskiego

Poznań, 2019

Streszczenie

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

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

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

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

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

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

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

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

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