Uniwersytet Jagielloński w Krakowie Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Aleksandra Deptuch

Nr albumu: 1062211

Badania struktury faz krystalicznych i ciekłokrystalicznych związków z szeregu homologicznego nOS5 metodami komplementarnymi

Praca magisterska

na kierunku Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia

Praca wykonana pod kierunkiem

dr Teresy Jaworskiej-Gołąb z Zakładu Fizyki Ciała Stałego oraz

dr hab. Moniki Marzec z Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów

Kraków 2015

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Kraków, dnia

Podpis autora pracy

Oświadczenie kierującego pracą

Potwierdzam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i kwalifikuje się do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

Kraków, dnia

Podpis kierującego pracą

Składam serdeczne podziękowania wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy, a szczególnie dr Teresie Jaworskiej-Gołąb i dr hab. Monice Marzec za zainteresowanie mnie krystalografią, dyfrakcją rentgenowską i tematyką kompleksowych badań ciekłych kryształów oraz za życzliwość i pomoc na każdym etapie powstawania tej pracy, dr. Keigo Nagao za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów metodą jednoczesnego pomiaru XRD-DSC, oraz prof. dr hab. Januszowi Chruścielowi i prof. dr hab. Mirosławie Ossowskiej-Chruściel za udostępnienie próbek.

Abstract

Phase transitions of three thermotropic liquid crystalline compounds denoted as 7OS5, 8OS5 and 10OS5 from 4-n-penthylphenylthiol-4'-n-alkoxythiobenzoate homologous series have been studied. Differential scanning calorimetry and polarizing microscopy have been used to obtain the temperatures and the sequence of phase transitions. X-ray diffraction of polycrystalline samples has given information about the structure of crystalline phases and basic parameters of liquid crystalline phases and isotropic liquid phase, like the thickness of smectic layers, the average distance between long axes of molecules and the correlation length.

Abstrakt

Przeprowadzono badania przejść fazowych trzech związków z szeregu homologicznego 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu: 7OS5, 8OS5 oraz 10OS5, tworzących termotropowe fazy ciekłokrystaliczne. Wykonano pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i mikroskopii polaryzacyjnej (PM) w celu wyznaczenia temperatur oraz sekwencji przejść fazowych. Wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na próbkach polikrystalicznych do określenia struktury faz krystalicznych oraz podstawowych parametrów charakteryzujących fazy ciekłokrystaliczne i fazę cieczy izotropowej, takich jak grubość warstw smektycznych, średnia odległość między długimi osiami molekuł i długość korelacji.

Wstęp

Ciekłe kryształy znajdują liczne zastosowania w różnych dziedzinach, głównie w technice wyświetlaczy LCD i innych urządzeń elektrooptycznych, w których wykorzystuje się przede wszystkim fazy nematyczne i fazy ciekłokrystaliczne o właściwościach ferroelektrycznych lub antyferroelektrycznych [1-4]. Ciekłokrystaliczne modulatory SMP (*Spatial Light Modulator*) mogą być stosowane w holografii [5-7]. Cholesteryczne ciekłe kryształy, ze względu na swoją dużą czułość na temperaturę i zdolność do selektywnego rozpraszania światła widzialnego, wykorzystywane są w termografii i jako barwniki [1, 8]. Istnieją ogniwa słoneczne oparte na ciekłych kryształach [2]. Możliwe jest również wykorzystanie ciekłych kryształów w roli anizotropowych rozpuszczalników w pomiarach spektroskopowych, chromatografii gazowej lub jako środowisko do przeprowadzania reakcji chemicznych [1, 9].

Za datę odkrycia ciekłych kryształów przyjmuje się rok 1888, w którym Friederich Reinitzer zaobserwował w próbce benzoesanu cholesterylu dwa punkty topnienia i fazę cholesteryczną między nimi [1, 2, 10], a sam termin "ciekły kryształ" został wprowadzony po raz pierwszy przez korespondującego z Reinitzerem Ottona Lehmanna [1]. Obecnie znanych jest ponad 100000 związków tworzących fazy ciekłokrystaliczne (według danych z [I]).

Do badania przejść fazowych ciekłych kryształów wykorzystuje się zazwyczaj mikroskopię polaryzacyjną i różnicową kalorymetrię skaningową. W celu uzyskania dokładnych informacji strukturalnych konieczne jest skorzystanie z metod dyfrakcyjnych. Dyfrakcja rentgenowska jest powszechnie wykorzystywana do badania kryształów od 1912 r., kiedy Max von Laue, Walter Friedrich i Paul Knipping jako pierwsi otrzymali dyfraktogram $ZnSO_4$ [11]. Nieco ponad dziesięć lat później, począwszy od 1925 r., zaczęto wykorzystywać dyfrakcję rentgenowską do badania ciekłych kryształów. Umożliwiło to m. in. potwierdzenie warstwowej budowy smektyków, którą przewidywano już wcześniej na podstawie badań mikroskopowych [1].

Przedmiotem badań niniejszej pracy są związki 7OS5, 8OS5 i 10OS5 z szeregu homologicznego 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu (oznaczanego w skrócie nOS5). Związki te są szczególnie interesujące ze względu na bogaty polimorfizm faz ciekłokrystalicznych i krystalicznych [12-17]. Przejścia fazowe powyższych związków były wielokrotnie badane, lecz dotychczas nie udało się rozwiązać struktury ich faz krystalicznych. Dodatkową motywacją było zakupienie do Instytutu Fizyki UJ przystawki temperaturowej Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) umożliwiającej m. in. pomiary XRD ciekłych kryształów.

W pierwszym rozdziale zawarto definicję mezomorfizmu, klasyfikację ciekłych kryształów z wyszczególnieniem faz termotropowych oraz opis szeregu nOS5. W drugim rozdziale zostały opisane wykorzystane metody badawcze: różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia polaryzacyjna i dyfrakcja rentgenowska na fazach krystalicznych i ciekłokrystalicznych. W rozdziale trzecim przedstawiono sposób przygotowania próbek i opis przeprowadzonych eksperymentów, a następnie omówiono otrzymane wyniki dotyczące temperatur i sekwencji przejść fazowych oraz parametrów faz ciekłokrystalicznych i krystalicznych. W Dodatkach opisano A) sposób wyznaczenia parametrów związanych z uporządkowaniem bliskiego zasięgu, B) sposób opracowania dyfraktogramów faz krystalicznych, C) wyznaczenie błędu systematycznego w próbkach z wzorcem wewnętrznym badanych w geometrii Braga-Brentano, D) wyniki pomiaru XRD w geometrii Bragga-Brentano dla płaskich próbek w standardowych kuwetach E) wyznaczenie temperatur przejść fazowych w pomiarze XRD-DSC.

Oznaczenia i skróty stosowane w pracy

- $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ wektory bazowe sieci rzeczywistej
- $\vec{a}_1^*, \, \vec{a}_2^*, \, \vec{a}_3^*$ wektory bazowe sieci odwrotnej
- $a,\,b,\,c,\,\alpha,\,\beta,\,\gamma$ parametry komórki elementarnej
- Kr faza krystaliczna
- $D-{\rm grubość}$ warstw ${\rm smektycznych}$
- d-średnia odległość między długimi osiami molekuł
- d_{hkl} odległość między płaszczyznami (hkl)
- DSC różnicowa kalorymetria skaningowa (Differential Scanning Calorimetry)
- F czynnik struktury
- f czynnik atomowy
- Φ faza czynnika struktury
- ϕ kąt nachylenia molekuł w warstwie smektycznej
- φ kąt odchylenia molekuły oddirectoraw nematyku
- \vec{G}^* wektor sieci odwrotnej
- \vec{g} wektor dyfrakcji
- $h,\,k,\,l$ wskaźniki Millera
- ${\cal I}$ natężenie promieniowania rentgenowskiego
- Iz ciecz izotropowa
- \vec{k} wektor falowy rozproszonego promieniowania rentgenowskiego
- \vec{k}_0 wektor falowy padającego promieniowania rentgenowskiego
- λ długość fali promieniowania rentgenowskiego

N - nematyk

- nOS5 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylany S-4-pentylofenylu
- PM mikroskopia polaryzacyjna (Polarizing Microscopy)
- \vec{r} wektor położenia atomu w komórce elementarnej
- RT temperatura pokojowa (room temperature)
- $S-{\rm parametr}$ porządku
- $\mathrm{Sm}-\mathrm{smektyk}$
- T temperatura
- θ kąt Bragga
- ξ długość korelacji
- XRD dyfrakcja rentgenowska (X-Ray Diffraction)
- Z-liczba cząsteczek w komórce elementarnej

Spis treści

1.	Faz	y ciek	łokrystaliczne	9							
	1.1.	Mezon	norfizm	9							
	1.2.	Chara	kterystyka termotropowych kalamitycznych mezofaz	10							
		1.2.1.	Faza nematyczna	10							
		1.2.2.	Fazy smektyczne	11							
	1.3.	Szereg	homologiczny nOS5	14							
2 .	Me	tody b	oadawcze	15							
	2.1.	Różnie	cowa kalorymetria skaningowa	15							
	2.2.	Mikros	skopia polaryzacyjna	16							
	2.3.	Dyfral	cja rentgenowska	17							
		2.3.1.	Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z próbką $\ .\ .\ .$	17							
		2.3.2. Warunki dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego na krysztale $$. 1^{\prime}									
		2.3.3.	Związek kształtu refleksu dyfrakcyjnego z typem uporządkowania	19							
		2.3.4.	Metody dyfrakcyjne zastosowane w badaniach n OS5	20							
3.	Czę	ść eks	perymentalna	23							
	3.1.	Przygo	otowanie próbek	23							
	3.2.	Opis e	ksperymentu	24							
		3.2.1.	Mikroskopia polaryzacyjna	24							
		3.2.2.	Różnicowa kalorymetria skaningowa	24							
		3.2.3.	Dyfrakcja rentgenowska	24							
		3.2.4.	Pomiar XRD-DSC	26							
	3.3.	Wynik	si i dyskusja	27							
		3.3.1.	10OS5	27							
		3.3.2.	8OS5	39							
		3.3.3.	7OS5	45							
4.	Poc	lsumo	wanie	51							

1. Fazy ciekłokrystaliczne

1.1. Mezomorfizm

Fazy mezomorficzne lub mezofazy (gr. *mesos* - "pomiędzy") to fazy mające charakter pośredni między krystalicznym ciałem stałym a cieczą [1, 10, 18, 19]. Kryształ odznacza się porządkiem pozycyjnym i orientacyjnym dalekiego zasięgu w trzech wymiarach, zaś w cieczy cząsteczki mogą się swobodnie przemieszczać i porządek dalekiego zasięgu nie występuje [1, 10, 18, 19]. Fazy mezomorficzne charakteryzują się częściowym uporządkowaniem i zalicza się do nich kryształy plastyczne, kryształy *condis* oraz ciekłe kryształy [1, 10, 18]. Termin "mezofazy" jest niekiedy używany tylko w odniesieniu do ciekłych kryształów [1] i w takim znaczeniu będzie używany w dalszej części pracy.

Kryształy plastyczne to fazy, w których zachowany jest porządek pozycyjny, ale zaburzony jest lub nie występuje porządek orientacyjny. Fazy te tworzone są przez cząsteczki o globularnym kształcie [1, 10, 18].

Kryształy *condis* (ang. *conformationally disordered*) tworzone są przez wydłużone, giętkie, ułożone równolegle cząsteczki, które mają możliwość przyjmowania różnych konformacji (nieporządek konformacyjny) [1, 10].

Ciekłe kryształy to fazy, w których zachowany jest porządek orientacyjny, lecz porządek pozycyjny nie występuje bądź jest słabiej zaznaczony niż w kryształach [1, 10, 18]. Z tego powodu fazy ciekłokrystaliczne tak jak ciecz mają zdolność płynięcia, a jednocześnie wykazują charakterystyczną dla kryształów anizotropię właściwości fizycznych, np. współczynnika załamania światła, stałej dielektrycznej, stałej elastycznej lub lepkości [1, 18]. Biorąc pod uwagę sposób powstawania, wyróżnia się ciekłe kryształy liotropowe i termotropowe [1, 9, 10, 18].

Liotropowe ciekłe kryształy wymagają obecności odpowiedniego rozpuszczalnika [1, 9, 10, 18, 19]. Tworzone są przez cząsteczki amfifilowe grupujące się w warstwy lub micele oraz przez makromolekuły o wydłużonym kształcie (m. in. polipeptydy i kwasy nukleinowe) [1, 7, 10, 18]. Na organizację molekuł w mezofazach liotropowych wpływa zarówno temperatura, jak i stężenie poszczególnych składników [1, 18].

Termotropowe ciekłe kryształy mogą powstawać zarówno w układach jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych. Występują w określonym zakresie temperatur, między temperaturą topnienia (przejście fazowe kryształ - ciekły kryształ) a temperaturą klarowania (przejście fazowe ciekły kryształ - ciecz) [1, 9, 18]. Tworzone są przez cząsteczki o wyraźnie anizotropowym kształcie, m. in. prętopodobne, dyskotyczne, bananopodobne i przez niektóre polimery [1, 7, 10, 12, 18, 19].

1.2. Charakterystyka termotropowych kalamitycznych mezofaz

Tematem niniejszej pracy są kalamityczne ciekłe kryształy, które tworzone są przez cząsteczki o wydłużonym kształcie [1, 9]. Wśród mezofaz tego typu wyróżnia się nematyk i smektyki [1, 18]. Oryginalna klasyfikacja G. Friedela z 1922 r. wprowadzała podział na trzy grupy: nematyk, cholesteryk i smektyki [1, 9], lecz w późniejszych latach cholesteryk został włączony do grupy nematyków [1].

1.2.1. Faza nematyczna

Nematyk (rys. 1a) oznaczany symbolem N jest najprostszą fazą ciekłokrystaliczną. Cząsteczki w fazie nematycznej mogą się przemieszczać i rotować (nieporządek pozycyjny), lecz ich długie osie są ułożone średnio w jednym kierunku (porządek orientacyjny). Wektor jednostkowy wyznaczający ten kierunek jest nazywany direktorem \hat{n} . W nematyku nie występuje uporządkowanie typu głowa-ogon [1, 7, 9, 10, 18, 20].

Stopień orientacyjnego uporządkowania cząsteczek wzdłuż direktora jest określony przez parametr porządku S, który wyraża się wzorem [1, 7, 18, 20]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2 \varphi - 1 \rangle \tag{1}$$

W powyższym wzorze φ oznacza kąt odchylenia cząsteczki od kierunku direktora, nawias $\langle \rangle$ oznacza wartość średnią, a średniowanie odbywa się po czasie lub po zespole molekuł. Parametr porządku może przyjmować wartości od 0 (całkowity nieporządek orientacyjny - ciecz izotropowa) do 1 (idealne uporządkowanie - kryształ) [1, 18]. W nematykach parametr porządku zmienia się z temperaturą i wynosi zazwyczaj 0,4-0,7 [1].

Cholesteryk (rys. 1b) tworzony jest przez molekuły chiralne, dlatego nazywa się go też skręconym nematykiem (symbol N^{*}) [1, 18]. Strukturę fazy cholesterycznej można przedstawić schematycznie w formie warstw, przy czym w każdej warstwie cząsteczki są uporządkowane jak w zwykłym nematyku, a direktor jest równoległy do warstwy. W kolejnych warstwach direktory zmieniają kierunek, zakreślając helisę (rys. 1), zaś odległość, po której następuje obrót direktora o 360° , jest skokiem helisy p [1, 10, 18]. Ze względu na obrót direktora cholesteryki mają budowę periodyczną, zaś długość okresu stanowi połowę skoku helisy, który może wynosić od ok. 100-200 nm do nieskończoności i jest czuły na zmiany temperatury [1, 7, 18]. Jeśli długość okresu jest rzędu długości fali światła widzialnego, cholesteryk może je selektywnie rozpraszać, co stanowi pewną analogię do braggowskiego rozpraszania promieni X na kryształach [1, 7, 18].



Rys. 1. Struktura a) nematyka b) cholesteryka (skręconego nematyka).

1.2.2. Fazy smektyczne

Smektyki to fazy ciekłokrystaliczne charakteryzujące się porządkiem pozycyjnym w co najmniej jednym kierunku, co przejawia się w warstwowym ułożeniu cząsteczek [1, 10, 18]. W mniej uporządkowanych smektykach warstwy cząsteczkowe bywają słabiej zaznaczone i w tym przypadku należy mówić raczej o periodycznej zmianie gęstości elektronowej w jednym kierunku [1].

Ze względu na orientację direktora względem warstw smektycznych wyróżnia się smektyki ortogonalne i pochylone. W smektykach ortogonalnych (np. A, B_{hex} , B, E) długie osie molekuł są średnio zorientowane prostopadle do warstw (rys. 2a), podczas gdy w smektykach pochylonych (C, F, G, H, I, J, K) średni kierunek długich osi molekuł jest odchylony od normalnej do płaszczyzny smektycznej [1, 18] (rys. 2b). W przypadku smektyków pochylonych tworzonych przez molekuły chiralne, np. SmC^{*}, może występować spiralny obrót direktora [1, 7, 9, 18], podobnie jak ma to miejsce w cholesterykach.





a) smektyk ortogonalny

b) smektyk pochylony

Rys. 2. Smektyk a) ortogonalny b) pochylony; ϕ to kąt nachylenia direktora.

Smektyki mogą różnić się także uporządkowaniem cząsteczek w obrębie warstw. Wyróżnia się smektyki bez uporządkowania w warstwach (A i C), heksatyczne (B_{hex} , F, I), heksagonalne (B, G, J) i *herring-bone* (E, H, K) [1, 18]. Porównanie wszystkich wymienionych faz smektycznych przedstawiono na rys. 3.

Najprostszymi smektykami są ortogonalny smektyk A i pochylony smektyk C, które charakteryzują się brakiem porządku pozycyjnego w obrębie warstw [1, 10, 7, 18]. Możliwe jest jedynie powstawanie niewielkich obszarów o uporządkowaniu heksagonalnym, które zanika na odległości 15-25 Å [1]. Fazy A i C są czasami określane mianem dwuwymiarowych cieczy [10, 18]. W smektykach heksatycznych B_{hex} , F oraz I istnieją domeny o uporządkowaniu heksagonalnym, które osiągają większe rozmiary, rzędu 100 Å [1, 18]. O ile w smektykach A i C domeny mogą być zorientowane względem siebie w dowolny sposób, to w fazach heksatycznych lokalne sieci heksagonalne mają jednakową orientację. Jest to porządek orientacyjny dalekiego zasięgu określany nazwą *bond-orientational order* [1, 7, 9, 18]. Smektyk B_{hex} jest ortogonalny, F oraz I to smektyki pochylone różniące się nachyleniem direktora względem sieci heksagonalnej. W fazie I cząsteczki są nachylone w kierunku równoległym do jednej z przekątnych sześciokąta, a w fazie F w kierunku prostopadłym do przekątnej [1, 18] (rys. 3).

Następne dwie grupy smektyków: heksagonalne B, G i J oraz E, H i K o uporządkowaniu *herring-bone* odznaczają się trójwymiarowym porządkiem pozycyjnym dalekiego zasięgu, choć nadal słabiej zaznaczonym, niż w kryształach [18]. Z tego względu smektyki te nazywane są miękkimi kryształami (ang. *soft crystals*) lub nawet anizotropowymi kryształami plastycznymi [1, 18]. Fazy B, G i J przypominają odpowiednio smektyki B_{hex}, F oraz I, różniąc się obecnością porządku dalekiego zasięgu. Z kolei fazy E, H i K to odpowiedniki faz B, G i J różniące się możliwością rotowania cząsteczek. W fazach heksagonalnych cząsteczki nadal mają możliwość rotowania wokół swoich długich osi, podczas gdy w fazach o uporządkowaniu *herring-bone* cząsteczki mogą wykonywać tylko ruchy oscylacyjne [1, 18].

Do smektyków nie zalicza się już fazy oznaczonej literą D. Faza ta została początkowo uznana za smektyczną, lecz później na podstawie badań XRD i pomiarów współczynnika załamania światła dowiedziono, że nie jest smektykiem i nie ma budowy warstwowej, za to opisywana jest przez sieć regularną. Komórka elementarna w fazie D ma zwykle krawędź o długości rzędu kilkudziesięciu Å i może mieścić setki cząsteczek [1, 18].



Rys. 3. Klasyfikacja faz smektycznych (na podstawie [1, 9]).

1.3. Szereg homologiczny nOS5

Związki należące do szeregu 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu oznaczanego nOS5 charakteryzują się tworzeniem licznych faz ciekłokrystalicznych o różnym stopniu uporządkowania. Cząsteczki nOS5 (rys. 4) są wydłużone i achiralne, zaś obecność atomu siarki w miejscu atomu tlenu zwiększa elastyczność molekuły [12].

Szereg nOS5 był obiektem m. in. badań dielektrycznych [22-27], kalorymetrycznych [13, 14, 16, 17, 28], badań metodą mikroskopii polaryzacyjnej i pokrewną metodą TLI (*Transimitted Light Intensity*) [13-17], metodą spektroskopii ramanowskiej i spektroskopii w podczerwieni [29, 30] oraz XRD [31-35] i kwazielastycznego rozpraszania neutronów QNS (*Quasielastic Neutron Scattering*) [36, 37]. Dla 7OS5 i 8OS5 przeprowadzano symulacje DFT [29, 30]. Badano również mieszaniny związków z szeregu nOS5 ze sobą [14] i z innymi ciekłymi kryształami [14, 16].

Związki z szeregu nOS5 tworzą takie fazy krystaliczne, jak nematyk i smektyki A, C, J i E [12-14, 16, 17]. Są też doniesienia o występowaniu faz SmB i SmG [14, 31, 38]. Najbogatszy polimorfizm (pięć faz ciekłokrystalicznych) wykazują mezogeny o pośredniej długości łańcucha alkilowego: 9OS5, 10OS5 i 11OS5 [12]. Dotychczas rozwiązano struktury faz krystalicznych 4OS5, 5OS5 i 6OS5. W układzie jednoskośnym krystalizują 4OS5 (jedna z faz w grupie przestrzennej C2/c, druga P2₁/c) [33] i 5OS5 (P2₁/c) [34], 6OS5 krystalizuje w układzie rombowym (Pbca) [35]. We wszystkich wymienionych fazach krystalicznych oprócz 4OS5 krystalizującego w grupie przestrzennej P2₁/c stwierdzono obecność słabych wiązań wodorowych C-H...O.



Rys. 4. Cząsteczka nOS5.

2. Metody badawcze

2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, ang. Differential Scanning Calorimetry) opiera się na jednoczesnym ogrzewaniu lub ochładzaniu próbki badanej i próbki odniesienia w taki sposób, aby temperatury obu próbek były w każdej chwili identyczne, oraz na pomiarze różnicy przepływu ciepła przez obie próbki w funkcji temperatury. Ten rodzaj kalorymetrii nazywa się kompensacyjną (pc-DSC, ang. power compensation), w odróżnieniu od nie używanej w tej pracy kalorymetrii przepływowej (hf-DSC, ang. heat flux) [4, 20, 39]. Gdy w badanej próbce zachodzi przemiana fazowa, na krzywej DSC pojawia się anomalia, z którą można powiązać pięć temperatur (rys. 5): onset - początek, peak - pik (ekstremum), end - koniec, oraz dwa punkty styku z linią bazową, T_1 i T_2 . Za temperaturę przemiany (niekiedy z niewielką poprawką) przyjmuje się onset, a pole pod anomalią jest równe wartości entalpii przemiany [4, 20, 39].



Rys. 5. Przykładowa anomalia na krzywej DSC. T_1, T_2 - punkty styku z linią bazową, T_{on} - onset, T_{end} - end, T_{peak} - ekstremum.

W pracy przyjęto następującą konwencję: minima oznaczają przemianę egzotermiczną, przebiegającą z wydzieleniem energii, a maksima oznaczają przemianę endotermiczną, związaną z pobraniem energii.

2.2. Mikroskopia polaryzacyjna

Mikroskopia polaryzacyjna PM (*Polarizing Microscopy*) jest metodą wykorzystującą właściwości optyczne próbki. Umożliwia określenie temperatur przemian fazowych oraz identyfikację faz ciekłokrystalicznych na podstawie ich tekstur. Kryształy, oprócz tych o budowie regularnej, są anizotropowe optycznie (dwójłomne) [40]. Również ciekłe kryształy są w większości dwójłomne, z wyjątkiem fazy kubicznej D, niebieskich faz (*blue phases*) [1, 7, 18] i niektórych faz TGB (*twist-grain-boundary*) [7]. Anizotropia znika po przejściu do fazy ciekłej [18].

W mikroskopie polaryzacyjnym cienka próbka jest umieszczona między skrzyżowanymi polaryzatorami (rys. 6). Jeśli próbka jest optycznie anizotropowa, wiązka ulega rozszczepieniu na promień zwyczajny i nadzwyczajny, które spolaryzowane są w kierunkach wzajemnie prostopadłych i zależnych od symetrii danej substancji. W mikroskopie obserwuje się wtedy obraz nazywany teksturą [4, 18, 20, 40]. Jeśli badana substancja jest optycznie izotropowa, wiązka światła przechodzące przez drugi z polaryzatorów (analizator) ulega wygaszeniu. Kolory widziane pod mikroskopem polaryzacyjnym nie odzwierciedlają rzeczywistej barwy próbki, lecz związane są z interferencją promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego [40]. Odmianą PM jest TLI (*Transmission Light Intensity*), w której mierzy się natężenie światła przechodzącego przez próbkę [4, 20].



Rys. 6. Zasada działania mikroskopu polaryzacyjnego.

2.3. Dyfrakcja rentgenowska

2.3.1. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z próbką

Promieniowanie X (rentgenowskie) to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali rzędu angstremów (10^{-10} m), odkryte w 1895 r. przez Wilhelma Conrada Röntgena [11, 41, 42]. Podstawowymi źródłami promieniowania X do celów badawczych są lampy rentgenowskie (wykorzystywane w tej pracy) i synchrotrony. W lampie rentgenowskiej elektrony pod wpływem wysokiego napięcia między katodą i anodą są przyspieszane i uderzają w anodę. W wyniku hamowania elektronów na anodzie powstaje ciągłe (polichromatyczne) promieniowanie rentgenowskie, tzw. promieniowanie hamowania. Jeśli napięcie między katodą i anodą jest wystarczająco duże, anoda emituje na (drodze fluorescencji) dyskretne promieniowanie rentgenowskie (promieniowanie charakterystyczne, o długości fali zależnej od materiału anody) [4, 7, 41-43]. W synchrotronie naładowane cząstki, elektrony lub pozytony, poruszają się w polu magnetycznym po zakrzywionym torze i emitują promieniowanie o dużej intensywności i szerokim zakresie długości fali [4, 7, 43].

Promieniowanie X oddziałuje z elektronami znajdującymi się w próbce. W wyniku zderzenia fotonu z elektronem może dojść do absorpcji lub rozproszenia tego pierwszego. Rozproszenie fotonu może przebiegać nieelastycznie, z przekazaniem części energii do elektronu - jest to efekt Comptona. Dochodzi wtedy do emisji niespójnego promieniowania X o mniejszej energii, niż promieniowanie padające. Dyfrakcja rentgenowska (XRD, ang. *X-Ray Diffraction*) to metoda oparta na elastycznym rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego na badanym materiale, gdzie elektrony emitują spójne promieniowanie o takiej samej energii, co promieniowanie padające [41, 43, 44].

2.3.2. Warunki dyfrakcji promieniowanie rentgenowskiego na krysztale

Istnieją trzy równoważne opisy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na krysztale [7, 11, 41, 42, 44]: opis z wykorzystaniem sieci odwrotnej i sfery Ewalda, warunki Lauego i wzór Braggów (rys. 7). Podstawowym narzędziem służącym do opisu dyfrakcji jest sieć odwrotna. Węzły sieci odwrotnej odpowiadają odpowiednim płaszczyznom w sieci rzeczywistej. Wektor sieci odwrotnej $\vec{G}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ jest prostopadły do płaszczyzny (*hkl*) sieci rzeczywistej. Wektory sieci rzeczywistej: \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 są powiązane z wektorami sieci odwrotnej: \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* i \vec{a}_3^* następującą zależnością:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} \tag{2}$$

Na rys. 7a przedstawiono schematycznie opis dyfrakcji za pomocą sieci odwrotnej i sfery Ewalda. Kryształ znajduje się w centrum sfery Ewalda, promień sfery jest równy $1/\lambda$, gdzie λ jest długością promieniowania X. Wektory falowe promienia padającego \vec{k}_0 i rozproszonego \vec{k} mają swój początek w centrum sfery i końce na jej brzegu, wektor dyfrakcji $\vec{g} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Dyfrakcja zachodzi dla węzłów sieci odwrotnej przecinających sferę Ewalda.

Laue potraktował kryształ jako siatkę dyfrakcyjną (rys. 7b) ze względu na to, że odległości międzyatomowe w krysztale są tego samego rzędu, co długość promieniowania X. Aby promienie ugięte na krysztale wykazywały interferencję konstruktywną, różnica ich dróg optycznych musi być wielokrotnością λ , co prowadzi do równań:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$
 $b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$ $c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$ (3)

gdzie a, b, c to stałe sieciowe, h, k, l to liczby całkowite. W zapisie wektorowym równania Lauego przyjmują postać:

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = h\lambda \qquad \vec{a}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = k\lambda \qquad \vec{a}_3 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = l\lambda \tag{4}$$

Opis Braggów traktuje dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego jako odbicie lustrzane od płaszczyzn krystalograficznych (rys. 7c). Ponownie rozpatrywany jest warunek na interferencję konstruktywną, prowadzący do zależności:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda\tag{5}$$

gdzie θ to kąt Bragga, 2θ to kąt odbłysku.



Rys. 7. Opis dyfrakcji w ujęciu a) Ewalda b) Lauego c) Braggów.

Pomiar XRD dostarcza informacji o gęstości elektronowej $\rho(\vec{r})$ materiału [4, 7, 11, 41, 42, 44]. Wielkość zespolona opisująca rozpraszanie promieniowania X i nazywana czynnikiem struktury $F(\vec{g})$, gdzie \vec{g} to wektor falowy, jest transformatą Fouriera z $\rho(\vec{r})$.

$$F(\vec{g}) = \int \rho(\vec{r}) exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$
(6)

Ponieważ w krysztale czynnik struktury przyjmuje niezerowe wartości tylko dla określonych dyskretnych współrzędnych wektora \vec{g} , $F(\vec{g})$ można zapisać jako sumę:

$$F(\vec{g}) = \sum_{n} f_n exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_n) = \sum_{n} f_n exp(i\Phi_n)$$
(7)

gdzie f_n to czynnik atomowy będący stosunkiem amplitudy promieniowania rozpraszanego przez atom n i amplitudy rozpraszania przez pojedynczy elektron, $\vec{r_n}$ to wektor określający położenie atomu n w komórce elementarnej, Φ_n to faza czynnika struktury. Dla wektora falowego \vec{g} o współrzędnych (h, k, l) (gdzie h, k, l to wskaźniki Millera) i atomów o współrzędnych (x_n, y_n, z_n) w komórce elementarnej czynnik struktury można zapisać jako:

$$F_{hkl} = \sum_{n} f_n exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n))$$
(8)

W idealnym przypadku równa, intensywność rozproszonego promieniowania $I(\vec{r})$ jest proporcjonalna do wartości bezwzględnej $F(\vec{g})$ podniesionej do kwadratu, przez co pomiar XRD nie daje informacji o fazie czynnika struktury (problem fazowy).

$$I(\vec{g}) \propto |F(\vec{g})|^2 \tag{9}$$

2.3.3. Związek kształtu refleksu dyfrakcyjnego z typem uporządkowania

Kryształy charakteryzują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Struktura krystaliczna jest splotem sieci przestrzennej i motywu, czyli atomów lub jonów o określonych współrzędnych w komórce elementarnej, będącej podstawową jednostką, przez której translację można odtworzyć strukturę krystaliczną [7, 42, 44]. W kwazikryształach nie ma porządku translacyjnego, ale nadal występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu [44], przez co zarówno tradycyjne kryształy, jak i kwazikryształy dają dyskretny obraz dyfrakcyjny. Porządek dalekiego zasięgu można w pierwszym przybliżeniu przedstawić jako szereg delt Diraca $\delta(x - x_0)$ odległych o siebie o stałą sieciową a. Transformata Fouriera daje wtedy w przestrzeni wektora falowego $g = 2sin\theta/\lambda$ refleksy w postaci delt Diraca $\delta(g - g_0)$ odległych od siebie o 1/a [1, 18] (rys. 8a). W rzeczywistym pomiarze refleksy na dyfraktogramach ulegają poszerzeniu związanemu z niedoskonałością badanego materiału i czynnikami aparaturowymi.

W ciekłych kryształach pojawia się uporządkowanie pseudo-dalekiego zasięgu, które zanika algebraicznie jak $r^{-\eta}$, gdzie η jest parametrem zależnym od temperatury i od własności elastycznych materiału. Przykładem uporządkowania pseudo-dalekiego zasięgu jest warstwowe ułożenie molekuł w smektykach. Ten rodzaj uporządkowania daje refleks o kształcie opisanym funkcją $(g - g_0)^{\eta-2}$ [1, 7, 18, 21] (rys. 8b). W praktyce refleksy ulegają poszerzeniu, przez co rozróżnienie porządku dalekiego i pseudo dalekiego zasięgu jest trudne i możliwe tylko w pomiarach o dużej rozdzielczości [18, 21].

W cieczach i słabiej uporządkowanych ciekłych kryształach występuje tylko porządek bliskiego zasięgu, który zanika w sposób eksponencjalny jak $exp(-r/\xi)$, gdzie parametr ξ jest długością korelacji. Porządek bliskiego zasięgu daje w XRD refleks opisywany krzywą Lorentza, przy czym połowa szerokości połówkowej refleksu w przestrzeni wektora falowego jest równa $1/2\pi\xi$ [1, 7, 18] (rys. 8c).



Rys. 8. Teoretyczny kształt refleksu w przypadku porządku a) dalekiego zasięgu b) pseudo dalekiego zasięgu c) bliskiego zasięgu.

2.3.4. Metody dyfrakcyjne zastosowane w badaniach nOS5

Związki będące przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy były badane głównie poprzez XRD dla próbek polikrystalicznych ze względu na trudność w otrzymaniu monokryształów nOS5 o długich łańcuchach węglowych (tj. dla n>6) wystarczająco dobrej jakości.

Próbki polikrystaliczne składają się z dużej liczby krystalitów o różnych orientacjach, przez co dwuwymiarowe dyfraktogramy polikryształów nie mają postaci pojedynczych maksimów, lecz koncentrycznie położonych pierścieni, tzw. pierścieni Debye'a. Umożliwia to pomiar jednowymiarowych dyfraktogramów określających intensywność wiązki ugiętej w funkcji kąta 2θ . Próbkę przed pomiarem często rozciera się, żeby zmniejszyć rozmiar krystalitów i zwiększyć prawdopodobieństwo ich przypadkowej orientacji, jednak nie wszystkie próbki dają się łatwo sproszkować. Ponadto większość substancji wykazuje tendencję do teksturowania, tzn. pewna orientacja krystalitów w próbce jest uprzywilejowana. Czynniki te utrudniają badanie próbek polikrystalicznych.

Geometria Bragga-Brentano [4, 45] (rys. 9a) służy do badania płaskich próbek. W tej metodzie, tak samo jak w metodzie Debye'a-Scherrera, stosuje się monochromatyczne promieniowanie X. W przeciwieństwie do metody Debye'a-Scherrera, w geometrii Bragga-Brentano przemieszczeniu ulega i źródło promieniowania, i detektor. Geometria Bragga-Brentano oparta jest na tzw. pseudoogniskowaniu. Źródło, próbka i detektor leżą na okręgu ogniskowania, którego promień zmienia się w czasie pomiaru. Wiązka padająca jest rozbieżna. Do odbicia idealnie na okręgu ogniskowania ulegają tylko niektóre promienie, padające na środkowy, styczny do tego okręgu obszar próbki. Wraz ze zwiększaniem się kata padania rośnie głębokość penetracji promieniowania X w próbkę, w związku z czym przy małych katach padania odpowiedź próbki pochodzi głównie z jej powierzchni, a przy większych kątach z jej głębszych obszarów. Aby zniwelować ten efekt, można stosować geometrię stałego kąta padania, ang. grazing incidence (rys. 9b). Stosowanie geometrii Bragga-Brentano wiąże się z występowaniem błędu systematycznego w położeniu maksimów dyfrakcyjnych, zwłaszcza w przypadku próbek o chropowatej powierzchni. Sposobem na zlikwidowanie błędu statystycznego jest użycie wzorca wewnętrznego o znanych stałych sieciowych. W pomiarach w geometrii Bragga-Brentano dla próbek nOS5 wykorzystano wzorzec Si NBS. Do badania próbek płaskich w pomiarze XRD-DSC wykorzystano geometrię wiązki równoległej, działającej na podobnej zasadzie co geometria Bragga-Brentano. Zastosowano tu dodatkowo zwierciadło paraboliczne, przez co wiązka padająca była równoległa (rys. 9c).

Geometrię Debye'a-Scherrera [41] (rys. 9d i e) stosuje się do badania próbek w kapilarach. Podczas pomiaru kapilara wprawiana jest w ruch obrotowy wokół własnej osi, żeby ujednolicić rozkład orientacji krystalitów. W geometrii Debye'a-Scherrera źródło monochromatycznego promieniowania X pozostaje nieruchome, a detektor poruszający się po okręgu wokół kapilary. W pomiarach stosowano zarówno zbieżną, jak i równoległą wiązkę padającą, z wykorzystaniem odpowiednio zwierciadła eliptycznego i parabolicznego.



Rys. 9. Geometrie pomiarowe dla próbek polikrystalicznych: a) Bragga-Brentano b) wiązki równoległej c) stałego kąta padania d) Debye'a-Scherrera z wiązką zbieżną e) Debye'a-Scherrera z wiązką równoległą.

3. Część eksperymentalna

3.1. Przygotowanie próbek

W badaniach związków z szeregu nOS5 dla n = 7, 8, 10 metodami XRD, DSC i PM wykorzystano próbki uzyskane z Instytutu Chemii Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach.

- Do pomiarów PM próbki nOS5 (n = 7, 8, 10) umieszczone zostały w komórkach elektrooptycznych, napełnianych poprzez ogrzanie badanych substancji do temperatury przejścia do cieczy izotropowej i wypełnienie komórki na drodze efektu kapilarnego. Komórki wymuszały teksturę planarną. Parametry komórek elektrooptycznych dla poszczególnych próbek (d to grubość komórki, C to pojemność elektryczna): 7OS5 d = 11,9 μ m, C = 28,0 pF; 7OS5-d₂₆ d = 11,9 μ m, C = 25,0 pF; 8OS5 d = 11,8 μ m, C = 24,0 pF; 10OS5 d = 11,8 μ m; C = 24,0 pF.
- Do pomiarów DSC próbki nOS5 (n = 7, 8, 10) umieszczone zostały w naczyńkach z aluminium.
- Do pomiarów XRD-DSC w geometrii wiązki równoległej polikrystaliczne próbki 7OS5-d₂₆ i 8OS5 (z pokruszonych kapilar ze szkła borokrzemowego) zostały umieszczone w płaskich naczyńkach pomiarowych z aluminium.
- Polikrystaliczna próbka 10OS5 w kapilarze (szkło borokrzemowe, średnica zewnętrzna 0,3 mm) do pomiarów XRD w geometrii Debye'a-Scherrera została wykonana poprzez ogrzanie substancji do fazy cieczy izotropowej, a następnie napełnienie kapilary na drodze efektu kapilarnego.
- Płaskie próbki polikrystaliczne nOS5 (n = 7, 8, 10) z domieszką krzemu (na szkiełkach mikroskopowych) do pomiarów XRD w geometrii Bragga-Brentano wykonane poprzez ogrzanie próbki do cieczy izotropowej, zmieszanie z krzemem (SRM 640) i powolne ochłodzenie do temperaturze pokojowej.
- Płaskie próbki polikrystaliczne nOS5 (n = 7, 8, 10) w standardowych kuwetach do pomiarów XRD w geometrii Bragga-Brentano wykonane zostały metodą "pakowania od dołu" (ang. *back loading*).

3.2. Opis eksperymentu

3.2.1. Mikroskopia polaryzacyjna

Zdjęcia tekstur związków z szeregu nOS5 wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Nikon Eclipse LV100POL z przystawką grzewczą w dwóch cyklach ogrzewania i ochładzania z szybkością 6°C/min., dla 7OS5-d₂₆ dodatkowo z szybkością 2°C/min.

3.2.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Próbki ogrzano do cieczy izotropowej, schłodzono do -10°C i wykonano pomiar przy ogrzewaniu i ochładzaniu. Pomiary DSC dla 10OS5 zostały wykonane na kalorymetrze Perkin Elmer Pyris 1 DSC, a dla 7OS5 i 8OS5 na kalorymetrze DSC 8000 Perkin Elmer w zakresie temp. od -10 do 95°C, przy zmianie temperatury z szybkością 6°C/min.

3.2.3. Dyfrakcja rentgenowska

Dla próbek nOS5 (n = 7, 8, 10) w standardowych kuwetach pomiarowych oraz dla tych samych próbek w ze wzorcem wewnętrznym przygotowanych na szkiełkach mikroskopowych zostały wykonane pomiary w geometrii **Bragga-Brentano** (dyfraktometr Empyrean 2, PANalytical, lampa z anodą miedzianą, CuK α , detektor PIXcel pracujący w trybie *scanning line detector* 1D, rys. 10a):

- zakres $2\theta = 2 32^{0}$, krok 0,026⁰, 900,15 s na krok, pierwszy pomiar dla próbek z wzorcem krzemowym w zakresie $2\theta = 2 58^{0}$
- wiązka pierwotna: szczeliny Sollera 0,02 rad, maska 10 mm, szczelina 1/32°, szczelina przeciwrozproszeniowa 1/16°
- wiązka rozproszona: filtr Ni, szczeliny Sollera 0,02 rad

Dla 10OS5 w kapilarze wykonano pomiar w geometrii **Debye'a-Scherrera** (rys. 10b) w temperaturze pokojowej i w zakresie temperatur od -10°C do 90° przy grzaniu i chłodzeniu (dyfraktometr jak wyżej, stolik do pomiarów w poziomej rotującej kapilarze, przystawka temperaturowa Cryostream 700 Plus, Oxford Cryosystems):

- zakres $2\theta = 2 50^{\circ}$, krok $0,013^{\circ}$, 300 s na krok
- ogrzewanie/ochładzanie z szybkością 6°C/min., 5 min. stabilizacji temperatury przed rozpoczęciem pomiaru
- wiązka pierwotna: zwierciadło paraboliczne, szczeliny Sollera 0,02 rad, szczelina 1/4°
- wiązka rozproszona: szczeliny Sollera 0,02 rad, szczelina przeciwrozproszeniowa dla kapilar



Rys. 10. Układ pomiarowy a) w geometrii Bragga-Brentano (próbki na szkiełku były umieszczone w uchwycie w analogiczny sposób do widocznej na zdjęciu próbki w kuwecie) b) w geometrii Debye'a-Scherrera z wiązką równoległą.

Dla próbki 10OS5 w kapilarze został również wykonany pomiar w geometrii **Debye'a-Scherrera** (rys. 11a) w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze SmartLab 9kW, Rigaku, z rotującą anodą miedzianą, CuK α , i detektorem High-speed 1D detector D/teX Ultra 250 w trybie 1D:

- zakres $2\theta = 2 40^{\circ}$, krok $0, 02^{\circ}$, 1,2 s na krok
- $\bullet\,$ optyka wiązki pierwotnej: zwierciadło eliptyczne, szczeliny Sollera $1^o,$ szczelina przeciwrozproszeniowa $0,7\,\,{\rm mm},$ szczelina 10 mm
- optyka wiązki rozproszonej: szczelina 15 mm, szczeliny Sollera 1°, szczelina 20 mm

3.2.4. Pomiar XRD-DSC

Pomiar XRD-DSC dla 7OS5- d_{26} i 8OS5 w geometrii **wiązki równoległej** (rys. 11b) w zakresie temperatur od -10 do 100°C przy ogrzewaniu, ochładzaniu i ponownym ogrzewaniu został wykonany na dyfraktometrze SmartLab 9 kW z przystawką do DSC:

- zakres $2\theta = 2 40^{\circ}$, krok $0,02^{\circ}$, 0,015 s na krok
- ogrzewanie/ochładzanie z szybkością 2^{o} /min
- optyka wiązki pierwotnej: zwierciadło paraboliczne, szczeliny Sollera 5°, szczelina 0,4 mm, szczelina 5 mm
- optyka wiązki rozproszonej: szczelina 15 mm, szczeliny Sollera 5°, szczelina 20 mm



Rys. 11. Układ pomiarowy a) w geometrii Debye'a-Scherrera ze zbieżną wiązką b) w geometrii wiązki równoległej (fot. T. Glenc).

3.3. Wyniki i dyskusja

3.3.1. 10OS5

W tabeli 1 zestawiono temperatury przejść fazowych obserwowanych w 10OS5 w pomiarach metodami DSC i PM. Temperatury przemian wyznaczone metodą PM są niższe od wyznaczonych metodą DSC średnio o ok. 11°C przy ochładzaniu i o 2,5°C przy ogrzewaniu. Różnice w temperaturach wyznaczonych metodami DSC i PM są najprawdopodobniej związane z różnymi warunkami pomiaru: w DSC próbka znajduje się w zamkniętym naczyńku, w PM w szklanej komórce elektrooptycznej.

Przejścia fazowe w 10OS5 są w większości przejściami I rodzaju, z wyjątkiem przejść między fazami SmA i SmC. Na krzywej DSC zaobserwowano niewielką anomalię jedynie przy ochładzaniu, co pozwoliło określić temperaturę przejścia SmA \rightarrow SmC na ok. 64° C (rys. 12). Temperatury przemian fazowych 10OS5 uzyskane z pomiarów DSC zasadniczo zgadzają się z doniesieniami literaturowymi [12, 13] (tabela 1). Największa rozbieżność dotyczy temperatury przemiany $SmA \rightarrow SmC$ przy ochładzaniu (6°C wyższa w porównaniu z pomiarem PM z [13]). Widoczne są również różnice wartości temperatury przemiany $SmE \rightarrow Kr1$ przy ochładzaniu oraz wartości temperatury przejścia między fazami krystalicznymi Kr $1 \rightarrow$ Kr2 przy ogrzewaniu. W przypadku tych dwóch przejść fazowych na krzywej DSC zaobserwowano bardzo szerokie anomalie (rys. 12). Fazę krystaliczną, Kr2, zaobserwowano tylko podczas grzania. Interesującym jest fakt, że przejście Kr1 \rightarrow Kr2, mimo że zachodzi przy ogrzewaniu, jest przemianą egzotermiczną. Faza krystaliczna Kr1 stopniowo przechodzi do fazy Kr2, co zaobserwowano także pod mikroskopem polaryzacyjnym. Tą metodą nie udało się określić temperatury przejścia $SmC \rightarrow SmJ$ i $Kr1 \rightarrow Kr2$ ze względu na stopniową zmianę jednej tekstury w drugą. Tekstury obserwowane w pomiarze metodą PM przedstawiono na rys. 13.

przemiana fazowa	DSC^*	PM^*	DSC $[12]$	TLI [12]	DSC/PM^{**} [13]
$\mathrm{Iz} \to \mathrm{N}$	86,5	74,1	86,1	87	84,9
$\mathrm{N} \to \mathrm{SmA}$	81,0	73	80,5	80,6	79,3
$\rm SmA \to SmC$	64	$49,\!0$	64,0	$63,\!0$	58
$\rm SmC \to SmJ$	$48,\!6$	-	48,4	$47,\!3$	46,9
${\rm SmJ} \to {\rm SmE}$	$41,\!0$	$29,\!8$	41,0	39,1	39,4
${\rm SmE} \to {\rm Kr1}$	$28,\!3$	$19,\!5$	32,2	20,1	30,2
$Kr1 \rightarrow Kr2$	$15,\!8$	-	19,0	-	-
$\mathrm{Kr2} \rightarrow \mathrm{SmC}$	65,2	$63,\!6$	64,6	66,1	65,2
$\rm SmC \to SmA$	-	72	-	68,4	69
$\rm SmA \rightarrow \rm N$	80,9	$77,\!6$	80,4	81,8	80,1
$\mathrm{N} \to \mathrm{Iz}$	86,9	84,6	86,1	87,5	85,4

Tabela 1. Temperatury przemian fazowych 10OS
5 $[^o\mathrm{C}]$ przy ochładzaniu i ogrzewaniu.

 $^*6^o\mathrm{C/min},\,^{**}5^o\mathrm{C/min}$ przy ogrzewaniu, 2
 $^o\mathrm{C/min}$ przy ochładzaniu



Rys. 12. Pomiar DSC dla 10OS5 (6° C/min).



Rys. 13. Tekstury 10OS5 podczas ochładzania (a-f) i ogrzewania (g-j) próbki z szybkością 6°C/min.

Dyfraktogramy słabiej uporządkowanych faz ciekłokrystalicznych (N, SmA i SmC) i cieczy izotropowej przedstawione są na rys. 14 i 15. Na ich podstawie wyznaczone zostały dwie charakterystyczne dla tych faz odległości, oznaczone tu przez D i d. Wąskie maksimum obserwowane przy $2\theta \approx 3^{\circ}$ jest związane z odległością D, będącą grubością warstw smektycznych, a w przypadku nematyka, odpowiadającą przybliżonej długości molekuł. W fazie cieczy izotropowej maksimum to nie jest obserwowane (rys. 14c). Szerokie maksimum występujące przy $2\theta \approx 19^{\circ}$ odpowiada odległości d będącej średnią odległością między długimi osiami cząsteczek i pozwala na wyznaczenie długości korelacji ξ , która charakteryzuje porządek bliskiego zasięgu (Dodatek A). W granicy niepewności pomiarowych wartość d pozostaje stała w funkcji temperatury, średnio 4,53(64) Å, a wartości ξ maleją ze wzrostem temperatury i są mniejsze przy ogrzewaniu, niż przy ochładzaniu (rys. 16).



Rys. 14. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych i fazy cieczy izotropowej 10OS5 przy ogrzewaniu.



Rys. 15. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych N, SmA i SmC 10OS5 przy ochładzaniu.



Rys. 16. Zależność temperaturowa średniej odległości dmiędzy długimi osiami cząsteczek i długości korelacji ξ dla 10OS5.

Podczas ochładzania, poniżej fazy SmC pojawiają się fazy smektyczne o uporządkowaniu pozycyjnym dalekiego zasięgu w obrębie warstw - zamiast szerokiego maksimum związanego z porządkiem bliskiego zasięgu na dyfraktogramach pojawiają się wąskie maksima, jednak gorzej wykształcone, niż w krysztale. W temperaturze 44°C obserwuje się pochylony smektyk J o uporządkowaniu heksagonalnym (rys. 17a), a w temperaturze 30°C ortogonalny smektyk E o uporządkowaniu herring-bone (rys. 17b). Na rys. 18 przedstawiono grubość warstw smektycznych (w przybliżeniu równą średniej długości cząsteczek) w funkcji temperatury. Są one zgodne z długością molekuły w kryształach oszacowaną na podstawie dopasowań wykonanych dla faz krystalicznych w programie FullProf [49]. Parametry faz ciekłokrystalicznych i cieczy izotropowej 10OS5 wyznaczonych na podstawie pomiaru XRD zebrano w tabeli 2.



Rys. 17. Dyfraktogramy faz SmJ (a) i SmE (b).



Rys. 18. Zależność temperaturowa grubości warstw smektycznych i długością molekuł 10OS5 wyznaczonej z dyfraktogramów nematyka i otrzymanych na podstawie dopasowania w programie FullProf dla faz krystalicznych.

faza	temperatura $[^o\mathrm{C}]$	D [Å]	d [Å]	ξ [Å]		
SmA	75	30,8(1,6)	4,48(61)	5,334(27)		
Ν	85	30,6(1,5)	4,53(67)	4,945(28)		
iz	90	-	4,66(93)	3,733(75)		
N	84	30,6(1,4)	4,50(52)	6,315(78)		
SmA	72	30,7(1,4)	4,47(46)	7,130(83)		
SmC	55	29,8(1,4)	4,43(42)	$7,\!699(96)$		
SmJ	44	29,7(1,5)	-	-		
SmE	30	31,2(1,5)	-	-		
faza zestalona	17, 10, 0	31,2(1,5)	-	-		

Tabela 2. Parametry cieczy izotropowej i faz ciekłokrystalicznych 10OS5.

W tabeli 3 zebrano parametry sieciowe faz krystalicznych 10OS5. Wskaźnikowanie i wyznaczenie wstępnych modeli struktur przeprowadzono w programie Expo2014 [47], a udokładnianie metodą Rietvelda w programie FullProf [49] (Dodatek B). Podczas pomiaru temperaturowego 10OS5 w kapilarze zaobserwowano dwie fazy krystaliczne: Kr1 w 25°C i Kr2 w 55°C podczas ogrzewania. Obie fazy krystalizują w grupie przestrzennej P2₁/a (układ jednoskośny), a komórka elementarna zawiera cztery molekuły. Stałe sieciowe b i c są takie same w granicach niepewności pomiarowych, wartość stałej *a* i kąta β , a przez to objętość komórki elementarnej, rośnie z temperaturą. W obu fazach ułożenie molekuł w komórce elementarnej jest podobne (rys. 19a i b). Występuje różnica w konformacji molekuł, zwłaszcza pod względem kąta między pierścieniami benzenowymi w cząsteczce: w fazie Kr1 kąt ten wynosi 17,4°, w Kr2 68,1°. Długość molekuły liczona jako odległość między najbardziej oddalonymi atomami wynosi 30,0 Å w Kr1 i 30,6 Å w Kr2. Jest to wynik zgodny z wyznaczoną grubością warstw smektycznych (rys. 18). Dyfraktogramy Kr1 i Kr2 przedstawiono na rys. 20.

	Kr1	Kr2	KrRT	płaska próbka RT
a [Å]	33,46(10)	34,28(10)	$33,\!54(10)$	21,00(5)
b [Å]	5,506(3)	5,495(3)	5,504(3)	21,40(2)
c [Å]	14,36(2)	14,41(2)	14,37(2)	18,75(3)
$\alpha [\mathrm{deg}]$	90	90	90	90,00(13)
$\beta [{ m deg}]$	95,5(1)	97,6(1)	95,8(1)	102,4(1)
$\gamma ~[{ m deg}]$	90	90	90	105,00(18)
$V [Å^3]$	2634(1)	2690(1)	2639(1)	7932(24)
grupa przestrzenna	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	P1 lub P-1
Ζ	4	4	4	12

Tabela 3. Fazy krystaliczne 10OS5.

Dyfraktogram próbki w kapilarze zmierzony X 2014 r. w temperaturze pokojowej wskazywał na uporządkowanie smektyczne (maksimum w $2\theta \approx 3^{\circ}$, rys. 21b). Ponowny pomiar wykonany III 2015 r. wykazał, że próbka skrystalizowała w grupie przestrzennej P2₁/*a* (tabela 3, faza KrRT, rys. 21a). Ułożenie molekuł w komórce elementarnej różni się od tego w fazach Kr1 i Kr2 (rys. 19c), ale we wszystkich trzech fazach cząsteczki leżą równolegle do płaszczyzny (401). Długość molekuł w KrRT wynosi 28,8 Å, a kąt między pierścieniami benzenowymi jest równy 22,3^o.

We wszystkich trzech wymienionych fazach: Kr1, Kr2 i KrRT w procesie udokładniania podjęto próbę uwzględnienia tekstury podczas obliczeń. Zastosowanie preferowanej orientacji ($40\overline{1}$) - płaszczyzna leżąca równolegle do molekuł i (401) - płaszczyzna praktycznie prostopadła do molekuł nie spowodowało widocznej poprawy dopasowania (tabela 4).

preferowana orientacja	R_{wp} dla Kr1	R_{wp} dla Kr2	R_{wp} dla KrRT
brak	22,1	16,5	23,7
(401)	$21,\!8$	16,5	$23,\!6$
$(40\overline{1})$	22,1	16,3	23,2

Tabela 4. Wskaźnik ${\cal R}_{wp}$ dla końcowych modeli strukturalnych faz Kr
1, Kr 2 i Kr
RT 10OS5.

Płaska próbka 10OS5 ze wzorcem wewnętrznym, zmierzona w geometrii Bragga-Brentano (rys. 21b), skrystalizowała w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P1 lub P-1, z dużą komórką elementarną mieszczącą 12 cząsteczek. W Dodatku C opisano sposób obliczenia przesunięcia kąta 2θ . W tym przypadku nie udało się wyznaczyć struktury. Jest bardzo prawdopodobne, że nie wszystkie refleksy obserwowane w tym pomiarze pochodzą od 10OS5 lub Si. Wyniki pomiaru dla próbki w standardowej kuwecie w geometrii Bragga-Brentano przedstawiono w Dodatku D.



Rys. 19. Struktura faz krystalicznych a) Kr1 b) Kr2 c) KrRT 10OS5, rzut na płaszczyznę (010).



Rys. 20. Dyfraktogramy 10OS5
a) Kr1 b) Kr2 10OS5 z pomiaru temperaturowego wraz z dopasowaniami w program
ie FullProf.



Rys. 21. Dyfraktogramy 10OS5 a) KrRT wraz z dopasowaniem w programie FullProf b) próbki płaskiej i w kapilarze z X 2014 (wskaźnikowanie odnosi się do płaskiej próbki).

3.3.2. 8OS5

Temperatury przejść fazowych wyznaczone dla 80S5, zmierzone zarówno przy chłodzeniu jak i przy ogrzewaniu (tabela 7), są niższe od podawanych w dostępnej literaturze [12, 13, 16]. Przy przejściu N \rightarrow Iz zaobserwowano bardzo małą anomalię powyżej temperatury klarowania (rys. 23a). Wartość T_{onset} tej anomalii, 88,2°C, jest zbliżona do temperatury przemiany N \rightarrow Iz podawanej w literaturze [12, 13, 16], lecz pomiar PM wskazuje na to, że temperatura klarowania odpowiada anomalii w 77,4°C. Przemiana SmA \rightarrow SmC jest przejściem II rodzaju. Przejścia między SmA i N są również II rodzaju, inaczej niż w przypadku 100S5. W czasie ochładzania między SmJ i fazą krystaliczną pojawia się faza, o której nie ma dotychczas wzmianki. Ze względu na szeroką anomalię przy przejściu między tą fazą a kryształem, podobnie jak miało to miejsce przy przejściu SmE \rightarrow Kr1 dla 100S5, można wnioskować, że jest to SmE. Faza Kr1 przechodzi przy ogrzewaniu w Kr2 w temperaturze 9,1°C. Przejście to zaobserwowano również w [4] (pomiar DSC, 30°C/min). DSC wskazuje też na trzecią fazę krystaliczną Kr3 pojawiającą się tuż przed topnieniem i istniejącą w bardzo wąskim zakresie temperatur ok. 2,7°C. W pomiarze PM (rys. 22) nie zauważono wyraźnych zmian w teksturze fazy krystalicznej.

przemiana fazowa	DSC^*	PM^*	DSC^{**}	XRD**	[12]	DSC-PM*** $[13]$
$\mathrm{Iz} \to \mathrm{N}$	77,4	$74,\!8$	85(5)	84(2)	86	84,5
$\mathrm{N} \to \mathrm{SmA}$	$54,\!3$	$52,\!3$	-	63(1)	67	61
$\rm SmA \rightarrow SmC$	48,3	46,8	-	51,80(29)	50	51
$\rm SmC \to SmJ$	23,1	19,7	29,13(65)	28(2)	30	29,7
${\rm SmJ} \to {\rm SmE}$	$7,\!8$	2,2	13,36(37)	13(1)	18****	23,3****
$\mathrm{SmE} \to \mathrm{Kr1}$	-2,5	-8,5	9,63(10)	7(1)	-	-
$Kr1 \rightarrow Kr2$	9,1	-	-	20(1)	-	-
$\mathrm{Kr2} \rightarrow \mathrm{Kr3}$	45,7	-	51(2)	53(1)	-	-
$Kr3 \rightarrow SmA$	48,4	$53,\!8$	54,93(46)	56(2)	59	58,3
$\mathrm{SmA} \to \mathrm{N}$	$53,\!9$	60,2	-	65(3)	69	62,2
$\mathrm{N} \to \mathrm{Iz}$	77,4	82,8	84(1)	84(1)	86	85,4

Tabela 5. Temperatury przemian fazowych 8OS5 [°C].

*6°C/min., **2°C/min. - pomiar XRD-DSC, ***5°C/min. przy ogrzewaniu, 2°C/min. przy ochładzaniu, **** przejście SmJ \rightarrow Kr

Rys. 22. Tekstury 8OS5 podczas ochładzania (a-f) i ogrzewania (g-i) próbki z szybkością 6°C/min.

W jednoczesnym pomiarze przeprowadzonym w laboratorium aplikacyjnym Rigaku pomiary prowadzone były przy szybkości zmiany temperatury 2°C/min., a dyfraktogramy były mierzone co ok. 2,4°C, dlatego możliwe było zarejestrowanie na nich momentu przemiany fazowej i wykorzystanie ich do określenia temperatury przejścia. Na rys. 23 porównano wyniki pomiaru DSC (23b) i mierzone w tym samych czasie dyfraktogramy 80S5 (23c). W tabeli 5 w trzeciej i czwartej kolumnie zestawiono temperatury przejść 8OS5 wyznaczonych w pomiarze DSC (sposób wyznaczenia T_{onset} przedstawiono w Dodatku E) i określonych na podstawie dyfraktogramów. Temperatury wyznaczone obiema metodami są w większości przypadków zgodne w granicach niepewności pomiarowych. W przypadku przejścia SmE \rightarrow Kr1 różnica jest największa i zmiana struktury w XRD jest obserwowana w niższej temperaturze $(7^{\circ}C)$, niż wynika to z pomiaru DSC $(9,63^{\circ}C)$. Przejścia między nematykiem i smektykiem A, przejście SmA \rightarrow SmC oraz przemiana $Kr1 \rightarrow Kr2$ nie dawały wyraźnych anomalii na krzywej DSC, w związku z czym ich temperatury mogły być określone wyłącznie na podstawie dyfraktogramów (Dodatek E). W ogólności temperatury przemian wyznaczone w pomiarze XRD-DSC są wyższe w porównaniu z wynikami DSC i PM wykonanymi z szybkością 6°C/min.

Rys. 23. Wynik pomiaru a) DSC z szybkością 6°C/min. b) DSC z XRD-DSC z szybkością 2°C/min. (dla czytelności wykresu przesunięto krzywą przy ogrzewaniu o 0,2 mW w górę) c) XRD z XRD-DSC dla 8OS5.

W tabeli 6 zestawiono parametry faz ciekłokrystalicznych 8OS5, a na rys. 24a przedstawiono grubość warstw smektycznych D 8OS5 w funkcji temperatury policzoną na podstawie niskokątowego maksimum. Ze względu na dużą ilość punktów pomiarowych przedstawiono wartości ze środka przedziału temperatur występowania danej fazy. Przy przejściu do fazy nematycznej widoczny jest gwałtowny wzrost niepewności, dlatego wartości D dla nematyka (przybliżonej długości cząsteczek) nie przedstawiono na wykresie.

Na podstawie wartości D w SmA i SmC można wyznaczyć temperaturę przemiany między tymi fazami, która jest przejściem II rodzaju i nie daje anomalii na krzywej DSC. Temperaturę przejścia T_c wyznaczono na podstawie zmiany średniego kąta nachylenia molekuł w warstwach smektycznych ϕ w funkcji temperatury. Przybliżoną wartość kąta ϕ można obliczyć z korzystając zależności $cos\phi = D_{SmC}/D_{SmA}$, gdzie D_{SmC} i D_{SmA} to grubości warstw smektycznych (Dodatek E). Zależność $\phi(T)$ określona jest funkcją $\phi(T) = \phi_0(T_c - T)^{\beta_{kryt}}$ [1, 32], gdzie ϕ_0 jest stałą, a β_{kryt} jest wykładnikiem krytycznym. Temperaturę przejścia SmA \rightarrow SmC równą 51,80(29)°C wyznaczono poprzez dopasowanie tej funkcji do wykresu $\phi(T)$ w programie OriginPro 2015 (rys. 24b). Otrzymano również wartość parametru $\beta_{kryt} = 0,222(8)$, która sugeruje przemianę I rodzaju. Jednak dopasowanie przeprowadzono dla dużego zakresu temperatury, dlatego nie należy w oparciu o nie wyciągać takich wniosków. Celem tego dopasowania było jedynie wyznaczenie samej temperatury przemiany fazowej.

		r i i i i i i i i i i i i i i i i i i i		
faza	temperatura $[^{o}C]$	D [Å]	d [Å]	ξ [Å]
Iz	94	-	4,6(1,2)	2,823(40)
Ν	74	-	4,6(1,4)	2,307(58)
SmA	58,5	28,51(81)	4,6(2,5)	1,369(59)
SmC	41	27,04(67)	4,6(1,8)	1,86(10)
SmJ	20,2	26,37(56)	-	-
SmE	11	27,7(1,0)	-	-
SmA	62	28,1(1,3)	4,6(2,4)	1,400(59)
Ν	74	-	4,7(2,3)	1,501(56)
Iz	89	-	4,6(1,1)	3,071(48)

Tabela 6. Parametry cieczy izotropowej i faz ciekłokrystalicznych 8OS5 z pomiaru XRD-DSC w wybranych temperaturach

Rys. 24. Zależność temperaturowa grubości warstw smektycznych (a) kąta nachylenia molekuł (b) długości korelacji (c) w 8OS5 na podstawie pomiaru XRD-DSC.

Na podstawie szerokiego maksimum na dyfraktogramach SmA, SmC, N i cieczy izotropowej obliczono odległość między długimi osiami cząsteczek, średnio 4,6(1,8) Å, oraz długość korelacji ξ uporządkowania bliskiego zasięgu (rys. 24c). Przy ogrzewaniu wartość ξ rośnie z temperaturą, po czym po przejściu do fazy cieczy izotropowej utrzymuje się na stałym poziomie. Przy ochładzaniu wartość ξ w fazach ciekłokrystalicznych maleje ze spadkiem temperatury, ale po przejściu do SmC zaczyna rosnąć aż do przejścia do fazy SmJ, gdzie w obrębie warstw pojawia się już porządek dalekiego zasięgu.

Pomiary DSC i XRD-DSC wskazały na występowanie trzech faz krystalicznych 8OS5 (rys. 23). Podczas ochładzania próbka krystalizuje w fazie Kr1, po czym podczas ogrzewania przechodzi do fazy Kr2, a tuż przed topnieniem w bardzo wąskim zakresie temperatury pojawia się faza Kr3. Wykonano również pomiar w temperaturze pokojowej dla płaskiej próbki z dodatkiem wzorca Si w geometrii Bragga-Brentano. Otrzymany dyfraktogram nie należy do żadnej z faz z pomiaru XRD-DSC: Kr1, Kr2 czy Kr3, co wskazuje na istnienie jeszcze jednej fazy krystalicznej. Na rys. 25 przedstawiono dyfraktogram płaskiej próbki porównany z dyfraktogramem Kr2 z pomiaru XRD-DSC (ogrzewanie, 27°C).

Rys. 25. Porównanie dyfraktogramu fazy Kr2 8OS5 z pomiaru XRD-DSC w temperaturze 26°C i dyfraktogramu płaskiej próbki z wzorcem wewnętrznym w temperaturze pokojowej.

3.3.3. **70S5**

Spośród badanych związków 7OS5 wykazuje najmniejszy polimorfizm faz ciekłokrystalicznych (tylko N i SmC [12, 15, 17]). W tabeli 7 zamieszczono temperatury przejść fazowych wyznaczone metodą PM (rys. 26) i DSC (rys. 27) z szybkością 6°C/min. Również zaobserwowano małą anomalię w 87,9°C, mimo że pomiar PM wskazuje, że z przejściem do cieczy izotropowej związana jest anomalia w 76,9°C. 7OS5 krystalizuje w fazie Kr1, która przy ogrzewaniu przechodzi w fazę Kr2. Przejście Kr1 \rightarrow Kr2 zaobserwowano tylko w pomiarze DSC, pod mikroskopem polaryzacyjnym nie zauważono widocznej zmiany tekstury. Polimorfizm faz krystalicznych 7OS5 był badany w [15], gdzie zaobserwowano pojawianie się trzech różnych faz krystalicznych w zależności od temperatury, czasu i rodzaju komórki elektrooptycznej.

ab	ela 7. Temperatury prz	emian fa	zowych 7	7OS5 [°]
	przemiana fazowa	DSC^*	PM^*	[12]
	$\mathrm{Iz} \to \mathrm{N}$	$76,\!5$	$74,\!5$	88
	$\mathrm{N} \to \mathrm{SmC}$	$32,\!9$	$31,\!0$	33
	$\rm SmC \to Kr1$	18,7	$14,\!4$	21
	$\mathrm{Kr1} \rightarrow \mathrm{Kr2}$	34,2	-	-
	$\mathrm{Kr2} \to \mathrm{SmC}$	$45,\!5$	50,9	-
	$\rm SmC \rightarrow N$	48,9	$54,\!2$	53
	$\mathrm{N} \to \mathrm{Iz}$	$76,\!9$	81,9	88

|--|

Rys. 26. Tekstury 7OS5 podczas ochładzania (a-c) i ogrzewania (d-f) próbki z szybkością 6°C/min.

Rys. 27. Pomiar DSC dla 7OS5 (6°C/min.).

Zbadano dodatkowo przejścia fazowe deuterowanego 7OS5-d₂₆ (tabela 8). Oprócz pomiaru DSC (rys. 30a) i PM (rys. 28) z szybkością 6°C/min., wykonano pomiar PM (rys. 29) i pomiar XRD-DSC (rys. 30b i c) z szybkością 2°C/min. Przejścia fazowe w 7OS5-d₂₆ zachodzą w niższych temperaturach w porównaniu z 7OS5. W przypadku 7OS5-d₂₆ zaobserwowano fazę SmC tylko w pomiarach PM, podczas gdy w pomiarach DSC oraz XRD-DSC fazy tej nie zaobserwowano. Nie stwierdzono obecności fazy Kr3. Przejście między fazami Kr1 \rightarrow Kr2 nie było widoczne na krzywej DSC, podobnie jak w przypadku 8OS5. W pomiarze DSC przejścia między nematykiem i cieczą izotropową mają postać podwójnej anomalii, w pomiarze XRD-DSC temperatury tych przejść wyznaczone w oparciu o pomiar DSC są obarczone dużą niepewnością pomiarową.

Tabela 8. Temperatury przemian fazowych 7OS5- d_{26} [°C].						
przemiana fazowa	DSC^*	PM^*	PM^{**}	DSC***	XRD***	
$\mathrm{Iz} \to \mathrm{N}$	74,1	$71,\!3$	75,1	-	75(1)	
$\mathrm{N} \to \mathrm{SmC}$	-	14,2	20,9	-	-	
$\rm SmC \to Kr1$	8,9	$_{3,8}$	10,5	19,04(37)	17,3(9)	
$Kr1 \rightarrow Kr2$	-	-	-	-	34(4)	
${\rm Kr2} \rightarrow {\rm N}$	$43,\!0$	$49,\! 6$	48,9	45,05(61)	48,6(9)	
$\rm N \rightarrow \rm Iz$	70,2	76,7	$75,\!4$	73(8)	76(2)	

 $^*6^o\mathrm{C/min.},\,^{**}2^o\mathrm{C/min.},\,^{***}2^o\mathrm{C/min.},\,\mathrm{pomiar}$ XRD-DSC.

Rys. 28. Tekstury 7OS5-d₂₆ podczas ochładzania (a-c) i ogrzewania (d-i) próbki z szybkością 6°C/min.

Rys. 29. Tekstury 7OS5-d_{26} podczas ochładzania (a-c) i ogrzewania (d-i) próbki z szybkością 2°C/min.

Rys. 30. Wynik pomiaru a) DSC z szybkością 6°C/min. b) DSC z XRD-DSC z szybkością 2°C/min. (dla czytelności wykresu przesunięto krzywą przy ogrzewaniu o 0,3 mW w górę) c) XRD z XRD-DSC.

Odległość między długimi osiami molekuł w cieczy izotropowej i fazie nematycznej wynosi średnio 4,6(1,1) Å. Długość korelacji ξ maleje ze wzrostem temperatury (rys. 31), inaczej niż w 80S5. Maksimum niskokątowe w fazie nematycznej było słabo wykształcone i nie można było go wykorzystać do wyznaczenia średniej długości cząsteczek. W tabeli 9 zamieszczono wartości d i ξ w wybranych temperaturach.

faza	temperatura $[^o\mathrm{C}]$	d [Å]	ξ [Å]
Iz	89	4,7(1,1)	3,118(54)
Ν	69	4,59(94)	3,598(50)
Ν	49	4,53(86)	3,832(55)
Ν	33	4,48(79)	4,066(55)
N	63	4,59(99)	3,395(48)
Iz	89	4,7(1,1)	3,110(47)

Tabela 9. Parametry cieczy izotropowej i nematyka 70S5-d $_{26}$ z pomiaru XRD-DSC.

Rys. 31. Zależność temperaturowa długości korelacji w 7OS5-d₂₆ na podstawie pomiaru XRD-DSC.

7OS5 i 7OS5-d₂₆ krystalizują w różnych fazach, na co wskazuje pomiar w geometrii Bragga-Brentano dla płaskich próbek w temperaturze pokojowej (rys. 32). Dyfraktogram płaskiej próbki 7OS5-d₂₆ zgadza się z dyfraktogramami z pomiaru XRD-DSC ukazującymi przejście między Kr1 i Kr2, które odbywa się w zakresie temperatur ok. 25-42°C. Na rysunku 32 zamieszczono dyfraktogram 7OS5-d₂₆ zmierzony przy ogrzewaniu w temperaturze 35° C w porównaniu z wynikami dla płaskich próbek.

Rys. 32. Porównanie dyfraktogramu fazy Kr2 $7\mathrm{OS5-d_{26}}$ z pomiaru XRD-DSC w temperaturze $35^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ i dyfraktogramu płaskiej próbki z wzorcem wewnętrznym w temperaturze pokojowej.

4. Podsumowanie

Obiektem badań były ciekłokrystaliczne organiczne związki 7OS5, 8OS5 i 10OS5 z szeregu 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu. Wykazano, że w badaniach ciekłych kryształów konieczne jest wykorzystywanie metod komplementarnych. W pracy posłużono się mikroskopią polaryzacyjną (PM), różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) oraz dyfrakcją rentgenowską (XRD). Pomiary PM i DSC pozwalają na określenie temperatur przejść fazowych, natomiast pomiar XRD dostarcza informacji na temat struktury faz krystalicznych (parametrów sieciowych, grupy przestrzennej i ułożenia cząsteczek w kryształach) i ciekłokrystalicznych (grubości warstw smektycznych, odległości między długimi osiami molekuł i długości korelacji). Pokazano, że jednoczesny pomiar XRD-DSC pozwala na bardziej precyzyjne wyznaczenie temperatur przejść fazowych niż sam pomiar DSC, zwłaszcza w przypadku przejść, którym odpowiada szeroka anomalia, oraz przejść II rodzaju, które na ogół nie są widoczne w pomiarze DSC.

Polimorfizm faz ciekłokrystalicznych związków nOS5 silnie zależy od długości łańcucha węglowego. 10OS5, posiadający najdłuższy łańcuch węglowy spośród badanych związków, występuje w trzech enancjotropowych fazach ciekłokrystalicznych (SmC, SmA i N) oraz dwóch monotropowych fazach ciekłokrystalicznych (SmJ i SmE). 80S5 posiada dwie enancjotropowe fazy SmA i N oraz trzy monotropowe: SmC, SmJ i (prawdopodobnie) SmE. Najmniej faz ciekłokrystalicznych posiada natomiast 70S5: N i SmC. Związki nOS5 wykazują też bogaty polimorfizm faz krystalicznych. Udało się określić strukturę trzech faz krystalicznych 10OS5 na poziomie wartości parametru R_{wp} równego 22,1 dla Kr1, 16,5 dla Kr2 i 23,7 dla KrRT. Wszystkie te fazy krystalizowały w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2,/a, a w komórce elementarnej mieściły się cztery cząsteczki. Znaleziono cztery fazy krystaliczne 80S5 oraz dwie fazy krystaliczne 70S5 i 70S5-d₂₆, ale na obecnym etapie badań nie udało się określić ich struktury. W przyszłości planowane są dalsze badania nad strukturą faz krystalicznych tych związków.

Wyniki uzyskane w tej pracy prezentowane były na 56 Konwersatorium Krystalograficznym we Wrocławiu (2014, poster), w Laboratorium Aplikacyjnym Rigaku w Haijimie w Japonii (2014, referat), na seminarium Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (2015), na dwóch seminariach Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów w Instytucie Fizyki UJ (2014 i 2015), na IX Ogólnopolskiej Konferencji "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach fazy skondensowanej" w Chlewiskach k/Siedlec (2015, wystąpienie ustne) oraz będą prezentowane na 57 Konwersatorium Krystalograficznym we Wrocławiu (VI 2015, poster) i na konferencji Multiscale Phenomena in Molecular Matter w Krakowie (VII 2015, poster).

Dodatki

Dodatek A: Wyznaczenie średniej odległości między długimi osiami molekuł i długości korelacji

W przestrzeni wektora falowego \vec{g} kształt refleksu związanego z porządkiem bliskiego zasięgu jest opisany krzywą Lorentza (10). Korzystając z zależności $g = 2sin\theta/\lambda$ obliczono funkcję opisującą kształt refleksu w przestrzeni kąta θ (11).

$$I(k) \propto \frac{1}{1 + (2\pi\xi)^2 (g - g_0)^2}$$
(10)

$$I(\theta) \propto \frac{1}{1 + (\frac{4\pi\xi}{\lambda})^2 (\sin\theta - \sin\theta_0)^2}$$
(11)

Szerokość połówkowa refleksu opisywanego funkcją (11) wyraża się wzorem (12).

$$\theta_{\frac{1}{2}} = \arcsin\left(\sin\theta_0 + \frac{\lambda}{4\pi\xi}\right) - \arcsin\left(\sin\theta_0 - \frac{\lambda}{4\pi\xi}\right) \tag{12}$$

Do eksperymentalnych refleksów dopasowywano funkcję (13). Stały człon D uwzględnia obecność tła, liniowy człon -Cx dodano ze względu na spadek intensywności promieniowania rozproszonego ze wzrostem kąta 2θ . Dopasowania przeprowadzono w programie OriginPro 2015.

$$y = \frac{A}{1 + B^2 (\sin(\frac{x}{2}) - \sin(\frac{x_0}{2}))^2} - Cx + D$$
(13)

Przy obliczaniu niepewności wyznaczonych kątów θ uwzględniono połowę szerokości połówkowej refleksu i krok pomiaru XRD. Wartość d obliczono z równania Bragga (5), a niepewność metodą różniczki zupełnej.

$$\Delta \theta = \sqrt{\left(\frac{\theta_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{krok \ pomiaru}{2\sqrt{3}}\right)^2} \qquad \qquad \Delta d = \frac{d}{tg\theta} \Delta \theta \tag{14}$$

Wyznaczony parametr B pozwolił na obliczenie długości korelacji ξ .

$$\xi = \frac{\lambda B}{4\pi} \qquad \qquad \Delta \xi = \frac{\lambda}{4\pi} \dot{\Delta} B \qquad (15)$$

Dodatek B: Opracowanie dyfraktogramów faz krystalicznych

Wskaźnikowanie dyfraktogramów nOS5 przeprowadzono programami N-TREOR09 [46] w Expo2014 [47] i DICVOL04 [48] w FullProf Suite [49]. W przypadku płaskich próbek z dodatkiem wzorca krzemowego przed rozpoczęciem wskaźnikowania wyznaczano przesunięcie kąta 2θ , co omówiono w Dodatku C. Grupę przestrzenną określono w Expo2014 na podstawie wygaszeń systematycznych.

Do rozwiązania struktur trzech faz krystalicznych 10OS5 wykorzystano metodę symulowanego wygrzewania (ang. simulated annealing) działającą w oparciu o metody Monte Carlo. W programie Avogadro [50] zbudowano model molekuł 10OS5. Model wprowadzono do Expo2014. Proces szukania struktury polegał na losowym umieszczaniu molekuły w różnych pozycjach wewnątrz komórki elementarnej w celu znalezienia pozycji, w której wskaźnik R_{wp} osiąga najmniejszą wartość. Podczas obliczeń pozwolono na zmianę kątów torsyjnych w cząsteczce z wyjątkiem kątów torsyjnych w łańcuchach węglowych, które pozostawiono sztywne. Dla każdej fazy: Kr1, Kr2 i KrRT obliczono po trzy modele.

Modele struktur wyznaczone w Expo2014 wykorzystano do udokładaniania metodą Rietvelda analizy profilu linii w programie FullProf [49]. Na atomy wewnątrz cząsteczki nałożono więzy, aby zapobiec rozrywaniu cząsteczki w procesie udokładniania. Nie wprowadzano atomów wodoru, mimo że model używany w symulowanym wygrzewaniu je posiadał. Pozwolono na zmianę kątów torsyjnych w całej molekule. Udokładniono parametry sieciowe i pozycje wszystkich atomów oprócz atomów w pierścieniach benzenowych. Wprowadzono uprzywilejowaną orientację (401) i (401) w celu sprawdzenia, czy spowoduje to poprawę dopasowania. Po wybraniu najlepszego modelu dla każdej fazy dodano automatycznie atomy wodoru w Expo2014.

W obliczeniach korzystano z długości fali promieniowania charakterystycznego miedzi podanych w [II]: CuK α 1 = 1,540562 Å, CuK α 2 = 1,544390 Å.

Dodatek C: Wyznaczenie przesunięcia kąta 2 θ dla płaskich próbek nOS5 z krzemem

W celu usunięcia błędu systematycznego pojawiającego się przy stosowaniu geometrii Bragga-Brentano, wykorzystano wzorzec wewnętrzny, jakim jest krzem o stałej sieciowej a = 5,430940(35) Å. W programie WinPLOTR [51] należącym do oprogramowania FullProf Suite przeprowadzono dopasowanie profilu linii do maksimów (111), (220) i (311) krzemu na zmierzonych dyfraktogramach. Od wyznaczonych wartości kąta 2 θ dla krzemu odjęto wartości wzorcowe. Następnie narysowano wykres zależności przesunięcia 2 θ od zmierzonego 2 θ dla krzemu i dopasowano prostą (rys. 33). Korzystają z wyznaczonej w ten sposób zależności błędu systematycznego od kąta 2 θ poprawiono wartości 2 θ w całym zmierzonym zakresie.

Rys. 33. Wyznaczenie przesunięcia kąta 2θ na przykładzie 10OS5.

Dodatek D: Wyznaczenie temperatur przejść fazowych w pomiarze XRD-DSC

Pomiar DSC

Krzywe DSC z pomiaru na kalorymetrze Perkin Elmer Pyris 1 i DSC 8000 Perkin Elmer zostały opracowane za pomocą firmowego oprogramowania. Wyniki DSC z pomiarów XRD-DSC otrzymano w formie surowej. Temperatury *onsetu* zostały wyznaczone przez dopasowanie dwóch prostych (rys. 34). Do liniowego fragmentu anomalii dopasowano prostą $\Delta Q = aT + b$, do tła po obu stronach anomalii dopasowano prostą $\Delta Q = cT + d$, gdzie ΔQ to przepływ ciepła. Dopasowania przeprowadzono w programie OriginPro 2015. Otrzymana temperatura *onsetu* jest równa:

$$T_{onset} = \frac{d-b}{a-c} \tag{16}$$

$$\Delta T_{onset} = \sqrt{\frac{(\Delta a)^2 (b-d)^2}{(a-c)^4} + \frac{(\Delta b)^2}{(a-c)^2} + \frac{(\Delta c)^2 (b-d)^2}{(a-c)^4} + \frac{(\Delta d)^2}{(a-c)^2}}$$
(17)

Rys. 34. Wyznaczenie temperatury *onsetu* w pomiarze XRD-DSC na przykładzie przejścia $N \rightarrow Kr1$ 7OS5-d₂₆ przy ochładzaniu (ze względu na duże zagęszczenie przedstawiono co piąty punkt).

Wyznaczenie temperatury przejścia na podstawie dyfraktogramów

Kiedy przemiana fazowa nie była widoczna na krzywej DSC lub otrzymana w ten sposób temperatura była obarczona dużą niepewnością, określano temperaturę przejścia na podstawie gęsto mierzonych dyfraktogramów. Na rys. 35 przedstawiono przejście Kr1 \rightarrow Kr2 w 8OS5. Moment przemiany fazowej zarejestrowano na dyfraktogramie zmierzonym w temperaturze 20(1)°C i tę samą temperaturę przyjęto za temperaturę przejścia. Jeśli przejście zachodziło w szerokim zakresie temperatur i było zarejestrowane na kilku dyfraktogramach, np. przejście Kr1 \rightarrow Kr2 w 7OS5-d₂₆, za temperaturę przemiany fazowej przyjmowano temperaturę ze środka przedziału, a za niepewność połowę przedziału temperatury, w którym zachodziła przemiana.

Rys. 35. Przemiana fazowa Kr
1 \rightarrow Kr2 w 8OS5 przy ogrzewaniu zarejestrowana na dyfraktogramie w pomiarze XRD-DSC.

Przejście SmA-SmC w 80S5

Na podstawie położenia niskokątowego maksimum na dyfraktogramach faz SmA i SmC 80S5 obliczono grubość warstw smektycznych korzystając z równania Bragga:

$$D = \frac{\lambda}{2sin\theta} \qquad \qquad \Delta D = \frac{\lambda cos\theta}{2sin\theta} = Dctg\theta \qquad (18)$$

Wartość kata nachylenia molekuł w warstwach ϕ obliczono ze wzoru:

$$\phi = a\cos\left(\frac{D_{SmC}}{D_{SmA}}\right)^2 \qquad \qquad \Delta\phi = \sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta d_{SmC}}{d_{SmA}}\right)^2}{1 - \left(\frac{d_{SmC}}{d_{SmA}}\right)^2} + \frac{\left(\frac{d_{SmC}\Delta d_{SmA}}{d_{SmA}^2}\right)^2}{1 - \left(\frac{d_{SmC}}{d_{SmA}}\right)^2} \qquad (19)$$

Do dziesięciu punktów z zakresu temperatur od 50 do 29°C dopasowano w programie Origin Pro 2015 funkcję
 $\phi(T)=\phi_0(T_c-T)^{\beta_{kryt}}.$

Dodatek E: Pomiar w geometrii Bragga-Brentano dla próbek w standardowych kuwetach

Do pomiarów w geometrii Bragga-Brentano początkowo używano płaskich próbek w standardowych kuwetach. W przypadku 7OS5 i 10OS5 próbki tego typu dawały dyfraktogramy dobrej jakości (rys. 36a), mimo że ich powierzchnia nie była idealnie gładka. W przypadku 8OS5 (rys. 36c) próbka mimo uprzedniego sprasowania wystawała ponad powierzchnię kuwety i otrzymanie dyfraktogramu odpowiedniej jakości nie było możliwe. Ponadto nie była znana historia temperaturowa tych próbek, co w przypadku tych związków ma istotne znaczenie. Żeby ominąć te problemy, zdecydowano się na przygotowanie próbek z wzorcem krzemowym na szkiełkach mikroskopowych, które podczas przygotowania były ogrzewane do cieczy izotropowej, a następnie powoli chłodzone. Na rys. 36a i b zamieszczono zdjęcia płaskich próbek 7OS5 i 8OS5. Widoczne jest, że powierzchnia próbek na szkiełkach mikroskopowych jest gładsza, niż próbek w kuwetach, zwłaszcza w przypadku 8OS5.

Rys. 36. Dyfraktogramy płaskich próbek 10OS5 i 7OS5 w standardowych kuwetach (a) oraz zdjęcia płaskich próbek 7OS5 (b) i 8OS5 (c).

Literatura

- D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill et al., Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [2] I. Abdulhalim, Non-display bio-optic applications of liquid crystals, Liquid Crystals Today, 2(20) 2011, 44-60, DOI: 10.1080/1358314X.2011.563975.
- [3] J. A. Castellano, Liquid Crystal Display Applications, Past, Present and Future, Liquid Crystals Today, 1(1) 1991, 4-6, DOI: 10.1080/13583149108628568.
- [4] Komplementarne metody badań przemian fazowych pod red. E. Mikuli i A. Migdał-Mikuli, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2006.
- [5] A. Miniewicz, A. Gniewek, J. Parka, *Liquid crystals for photonic applications*, Optical Materials 21, 2002, 605-610.
- [6] A. Miniewicz, J. Mysliwiec, F. Kajzar, J. Parka, On the real-time reconstruction of digital holograms displayed on photosensitive liquid crystal systems, Optical Materials 28, 2006, 1389-1397, DOI: 10.1016/j.optmat.2005.08.020.
- [7] L. M. Blinov, Structure and properties of liquid crystals, Springer Science+Business Media B. V. 2011, DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1_4.
- T. J. Bunning, Cholesteric liquid crystals: properties and applications, Liquid Crystals Today, 1(23) 2014, 23-24, DOI: 10.1080/1358314X.2014.887505.
- [9] P. M. Zorkii, T. V. Timofeeva, A. P. Polishchuk, The structural study of liquid crystals, Russian Chemical Reviews, 58(12) 1989, 1119-1144, DOI: 10.1070/RC1989v058n12ABEH003500.
- [10] B. Wunderlich, J. Grebowicz, Thermotropic Mesophases and Mesophase Transitions of Linear, Flexible Macromolecules, Advances in Polymer Science 60/61, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1984, DOI: 10.1007/3-540-12994-4_1.
- [11] P. P. Ewald et al., Fifty years of X-ray diffraction, opublikowane dla Międzynarodowej Unii Krystalografii, 1962.
- [12] M. D. Ossowska-Chruściel, Otrzymywanie i badania ciekłokrystalicznych tioestrów, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.

- [13] M. Godlewska, M. Marzec, J. Chruściel, S. Wróbel, Calorimetric and microscopic investigations of selected members from the thioester homologous series, Thermochimica Acta, 269/270, 1995, 415-423, DOI: 10.1016/0040-6031(95)02526-X.
- [14] J. Chruściel, S. Wojciechowska, M. D. Ossowska-Chruściel, A. Rudzki, S. Zalewski, *Phase behaviour of novel liquid crystalline mixtures based on thiobenzoates*, Phase Transitions, Vol. 80, Nos 6-7 2007, 615-629, DOI: 10.1080/01411590701339807.
- [15] M. D. Ossowska-Chruściel, S. Zalewski, A. Rudzki, A. Filiks, J. Chruściel, *The phase behaviour of 4-n-pentyphenyl-4'-n-heptyloxythiobenzoate*, Phase Transitions, Vol. 79, No. 8 2006, 679-690, DOI: 10.1080/01411590600881958.
- [16] J. M. Czerwiec, M. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel, S. Wróbel, Room Temperature Ferroelectric Mixture of Chiral and Achiral Thioesters, Acta Physica Polonica A, Vol. 117, No. 4 2010, 549-552.
- [17] J. Chruściel, L. Richter, M. Rachwalska, Study of the Phase Situation in 4-npentylphenyl-4'-n-heptyloxythiobenzoate (7S5), Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 75, 1981, 155-167, DOI:10.1080/00268948108073611.
- [18] G. Vertogen, W. H. de Jeu, Thermoreopic liquid crystals, fundamentals, Springer-Verlag, Berlin Heidelbelg 1988.
- [19] R. G. Weiss, Creation of liquid crystalline phases: a comparative view emphasizing structure and shape of monomer liquid crystals, z Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals pod red. W. Brostowa, Chapman and Hall, London 1998.
- [20] Komplementarne metody badań faz skondensowanych pod red. J. Chruściela, A. Szytuły i W. Zająca, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.
- [21] J. Als-Nielsen, J. D. Litster, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, C. R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen, S. Mathiesen, Observation of algebraic decay of positional order in a smectic liquid crystal, Physical Review B, Vol. 22, No. 1, 1980.
- [22] J. Chruściel, S. Wróbel, H. Kresse, S. Urban, W. Otowski, Odd-even effect in the homologous series of thioesters, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 192, 1990, 107-112, DOI: 10.1080/00268949008035615.

- [23] J. Chruściel, R.K. Bamezai, H. Kresse, S. Urban, S. Wróbel, Molecular Dynamics in the Nematic Phase of 5S5 and 6S5 as Studied by Dielectric Methods, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt., 192, 1990, 101-106, DOI: 10.1080/00268949008035614.
- [24] J. Chruściel, S. Wróbel, H. Kresse, S. Urban, W. Otowski, Dielectric Studies of 4-n-Pentylphenyl-4-Octyloxythiobenzoate, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 127, 1985, 57-65, DOI: 10.1080/00268948508080831.
- [25] J. Chruściel, F.J. Bormuth, W. Haase, S. Wróbel. Low Frequency Dielectric Relaxation Behaviour at the N-SA and SA-SC Transitions of 8S5, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt., 192, 1990, 95-100, DOI: 10.1080/00268949008035613.
- [26] J. Chruściel, B. Gestblom, M. Makrenek, W. Haase, M. Pfeiffer, S. Wróbel, Molecular dynamics in the nematic, S_A and S_C phases of 8SS and 9S5 as studied by dielectric methods, Liquid Crystals, Vol. 14, No. 2, 565-572, DOI: 10.1080/02678299308027672.
- [27] J. Chruściel, H. Kresse, S. Urban, Megahertz dielectric relaxation process in the nematic and smectic phases of two thiol esters (9S5 and 10S5), Liquid Crystals, Vol. 11, No. 5, 711-718, DOI: 10.1080/02678299208029022.
- [28] C. A. Schantz, D. L. Johnson, Specific heat of the nematic, smectic-A and smectic-C phases of 4-n-pentylphenylthiol-4'-n-octyloxybenzoate: critical behavior, Physical Review A, Vol. 17, No. 4 1978, 1504-1512.
- [29] D. Dołęga, A. Migdał-Mikuli, J. Chruściel, Experimental (FT-IR, FT-RS) and theoretical (DFT) studies of vibrational dynamics and molecular structure of 4-npentylphenyl-40-n-heptyloxythiobenzoate(70S5), Journal of Molecular Structure, 933, 2009, 30-37, DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.05.051.
- [30] K. Drużbicki, E. Mikuli, M. D. Ossowska-Chruściel, Experimental (FT-IR, FT-RS) and theoretical (DFT) studies of vibrational dynamics and molecular structure of 4-npentylphenyl-40-n-octyloxythiobenzoate (80S5), Vibrational Spectroscopy, 52, 2010, 54-62, DOI: 10.1016/j.vibspec.2009.10.003.
- [31] P. S. Clegg, R. J. Birgeneau, S. Park, C. W. Garland, G. S. Iannacchione, R. L. Leheny, M. E. Neubert, *High-resolution x-ray study of the nematic-smectic-A and smectic-A-smectic-C transitions in liquid-crystal-aerosil gels*, Physical Review E, 68, 031706, 2003, DOI: 10.1103/PhysRevE.68.031706.

- [32] C. R. Safinya, M. Kaplan, J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, D. Davidov, J. D. Litster, D. L. Johnson, M. E. Neubert, *High-resolution x-ray study of a smectic-A - smectic-C phase transition*, Physical Review B, Vol. 21, No. 9 1980, 4149-4153.
- [33] M. D. Ossowska-Chruściel, Z. Karczmarzyk, J. Chruściel, The polymorphism of 4-npentylphenyl-4'-n-butyloxythio-benzoate (4OS5) in the crystalline state, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 382, 37-52, DOI: 10.1080/10587250290120233.
- [34] J. Chruściel, B. Pniewska, M. D. Ossowska-Chruściel, The Crystal and Molecular Structure of 4-Pentylphenyl-4'-Pentioxythiobenzoate (5S5), Mo. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 258, 1995, 325-331., DOI: 10.1080/10587259508034572.
- [35] Z. Karczmarzyk, M. D. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel, The Crystal and Molecular Structure of 4-n-Pentylphenyl-4'-n-Hexyloxythiobenzoate (60S5), Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 357, 2001, 117-125, DOI: 10.1080/10587250108028248.
- [36] J. Chruściel, W. Zajac, C.J. Carlile, Bayesian Analysis of Quasielastic Neutron Scattering Data in Liquid Crystalline Phases of 7S5, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 262, 1995, 361-369, DOI: 10.1080/10587259508033539.
- [37] J. Chruściel, W. Zając, Quasielastic neutron scattering study of molecular reorientation in the nematic and smectic phases of 4-n-pentylpheny1-4'n-octyloxythiobenzoate, Liquid Crystals, Vol. 10, No. 3, 1991, 419-424, DOI: 10.1080/02678299108026288.
- [38] D. J. Bishop, W. O. Sprenger, R. Pindak, M. E. Neubert, Mechanical Measurements of the Melting Transition in Thin Liquid-Crystal Films, Physical Review Letters, Vol. 49, No. 25, 1982.
- [39] G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
- [40] E. A. Wood, Kryształy i światło. Wstęp do optyki kryształów, PWN, Poznań 1967.
- [41] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Krystalografia i chemia strukturalna, PWN, Warszawa 1984.
- [42] P. Luger, Rentgenografia strukturalna monokryształów, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989.

- [43] Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych. Wybrane zagadnienia, pod. red. B. J. Kowalskiego, W. Paszkowicza i E. A. Görlicha, Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego, Warszawa Kraków 2011.
- [44] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [45] S. Mackiewicz, Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących nowe normy europejskie, Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych - "Popów 2005", 26-28 września 2005 r.
- [46] A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, P.-E. Werner, Advances in powder diffraction pattern indexing: N-TREOR09, J. Appl. Cryst. 42, 2009, 768-775.
- [47] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio, *EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data*, J. Appl. Cryst. 46, 2013, 1231-1235.
- [48] A. Boultif D. Louer, J. Appl. Cryst. 37, 2004, 724-731.
- [49] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B., 192, 55, 1993.
- [50] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Huthison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, Journal of Cheminformatics, 4, 17, 2012, DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [51] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, 118-123, Ed. R. Delhez, E. J. Mittenmeijer.

Źródła internetowe

- [I] http://liqcryst.lci-publisher.com/, dostęp sierpień 2014.
- [II] http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-14.pdf, dostęp grudzień 2014.