

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej



Aleksandra Deptuch

Nr albumu: 1062211

**Wpływ struktury molekularnej na właściwości
termotropowych chiralnych związków
ciekłokrystalicznych badany metodami
eksperymentalnymi i obliczeniowymi**

Praca doktorska na kierunku Fizyka

Promotorzy:

dr hab. Monika Marzec, prof. UJ, Zakład Inżynierii Nowych Materiałów
dr Teresa Jaworska-Gołąb, Zakład Fizyki Ciała Stałego

Kraków 2019

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński

Oświadczenie

Ja niżej podpisana Aleksandra Deptuch (nr indeksu: 1062211), doktorantka Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. "Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków ciekłokrystalicznych badany metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi" jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem dr hab. Moniki Marzec, prof. UJ i dr Teresy Jaworskiej-Gołąb. Pracę napisałam samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadoma, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Kraków, dnia

podpis doktorantki

Podziękowania

Składałam serdeczne podziękowania wszystkim, których życzliwość i wsparcie umożliwiły mi przygotowanie tej rozprawy, a w szczególności dziękuję:

dr Teresie Jaworskiej-Gołąb i dr hab. Monice Marzec, prof. UJ, moim Promotorkom, za wszechstronną pomoc na każdym etapie przygotowania pracy,

dr Magdalenie Urbańskiej z WAT w Warszawie za syntezę związków,

dr hab. inż. Marzenie Tykarskiej prof. WAT z WAT w Warszawie za udostępnienie próbek i dyskusję,

dr. hab. Damianowi Pocieszce z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego za umożliwienie wykonania pomiarów XRD w zakresie niskokątowym,

lic. Maciejowi Skolarczykowi z IF UJ i dr Kim Jungeun z Laboratorium Aplikacyjnego Rigaku w Haijime (Japonia) za przeprowadzenie pomiarów XRD-DSC dla związku 3F4FPhF,

dr Natalii Górskiej z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego za wykonanie pomiarów FT-IR,

dr Monice Srebro-Hooper, dr. Jamesowi Hooperowi i lic. Magdalenie Dziurce z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego za wprowadzenie do modelowania molekularnego i ciągłe wsparcie w części obliczeniowej,

moim kolegom z Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów IF UJ: mgr. Sebastianowi Lalikowi za wykonanie pomiarów dielektrycznych dla związku 3F5FPhF oraz dr. Jakubowi Fitasowi i mgr. Patrykowi Fryniowi za pomoc w pomiarach kalorymetrycznych, elektrooptycznych i dielektrycznych, a całemu Zespołowi za wspierającą atmosferę, oraz moim Rodzicom i Bratu za ciągłą wspierającą obecność.

Praca została częściowo zrealizowana w ramach projektów finansowanych z dotacji celowej DSC 2017: "Badanie właściwości materiałów z szeregu ciekłokrystalicznego 3FmHPhF metodami komplementarnymi" (decyzja MNiSzW Nr 7150/E-338/M/2017) oraz DSC 2018: "Badanie wpływu struktury molekularnej na właściwości ciekłokrystalicznych szeregów 3FmHPhF i 3FmFPhF" (decyzja MNiSzW Nr 7150/E-338/M/2018).

Do wykonania większości pomiarów dyfraktometrycznych wykorzystano dyfraktometr Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) zakupiony w ramach programu Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ (POIS 13.01.00-00-062/08).

Do wykonania pomiarów kalorymetrycznych wykorzystano kalorymetr DSC 8000 (PerkinElmer) zakupiono ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG.02.01.00-12-023/08).

Obliczenia kwantowo-mechaniczne zostały przeprowadzone częściowo na klastrach Zeus i Prometheus w Akademickim Centrum Komputerowym Cyfronet AGH.

Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków ciekłokrystalicznych badany metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi

Dziesięć chiralnych estrów z ciekłokrystalicznych szeregów $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ ($m = 2, 4, 5, 6, 7$; $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{H}, \text{F}$) przebadano komplementarnymi metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi pod kątem wpływu struktury molekularnej na przemiany fazowe i właściwości fizyczne. W oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne dla izolowanych molekuł (metodą DFT i pół-empiryczną metodą AM1) zdefiniowano poprawkę na nieliniowy kształt molekuł, przetestowano jej cztery warianty oraz wykazano, że jej wprowadzenie umożliwia wyznaczenie wartości nasycenia kąta pochylenia tego typu molekuł w oparciu o pomiary dyfrakcyjne. Wyniki przeprowadzonych obliczeń DFT wykorzystano również do analizy widm w podczerwieni dla związku 3F2HPhF . Zbadano polimorfizm faz smektycznych i krystalicznych, a dla wybranych homologów (3FmHPhF i 3FmFPhF , $m = 5$ i 7) przeprowadzono badania kinetyki krystalizacji. Wyznaczono temperaturowe zależności spontanicznej polaryzacji, czasu przełączania, lepkości rotacyjnej, grubości warstw smektycznych, kąta pochylenia molekuł oraz średnią odległość między molekułami i długość korelacji w warstwach smektycznych. Zidentyfikowano procesy relaksacyjne w fazach smektycznych (proces Goldstone’a, proces miękkiej, fazon ferroelektryczny, fazon antyferroelektryczny, proces domenowy, proces alfa). Na podstawie temperaturowej zależności czasu relaksacji procesu alfa określono wartość parametru kruchości dla homologów 3FmHPhF ($m = 5, 6, 7$), występujących w zeszkłonej fazie SmC_A^* .

Influence of molecular structure on properties of thermotropic chiral liquid crystals investigated by experimental and computation methods

An influence of the molecular structure on the phase sequence and physical properties of ten chiral liquid crystalline esters of the $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ series ($m = 2, 4, 5, 6, 7$; $\text{X}_1, \text{X}_2 = \text{H}, \text{F}$) were studied by complementary experimental and computational methods. Based on quantum-mechanical computations (by DFT and semi-empirical AM1 method) a correction for the nonlinear shape of the molecules was proposed, its four different definitions were tested and it was shown that the saturated values of the tilt angle of molecules can be successfully estimated based on X-ray diffraction as long as the shape-related correction is considered. The DFT results were also used to analyze the FT-IR spectra of the 3F2HPhF compound. Polymorphism of liquid crystalline and crystalline phases were investigated, moreover the kinetics of the crystallization process were studied for chosen homologues (3FmHPhF and 3FmFPhF , $m = 5, 7$). The temperature dependencies of the spontaneous polarisation, the switching time, the rotational viscosity, the smectic layer thickness, the tilt angle as well as the average distances between molecules and the correlation length within smectic layers were determined. Relaxation processes in the smectic phases were identified (as the Goldstone mode, soft mode, ferroelectric phason, antiferroelectric phason, domain mode and alpha mode). For three 3FmHPhF homologues ($m = 5, 6, 7$), exhibiting the vitrified SmC_A^* phase, the fragility parameter was determined based on the temperature dependence of relaxation time of the alpha mode.

Publikacje

1. A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, M. Urbańska, M. Tykarska. *Cold crystallization from chiral smectic phase*. Phase Transitions 2019;92:126-134. DOI: 10.1080/01411594.2018.1556270.
2. S. Lalik, A. Deptuch, P. Fryń, T. Jaworska-Gołąb, D. Węłowska, M. Marzec. *Physical properties of new binary ferroelectric mixture*. Journal of Molecular Liquids 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.010.
3. J. Fitas, M. Marzec, M. Szymkowiak, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, M. Tykarska, K. Kurp, M. Żurowska, A. Bubnov. *Mesomorphic, electro-optic and structural properties of binary liquid crystalline mixtures with ferroelectric and antiferroelectric liquid crystalline behaviour*. Phase Transitions 2018;91:1017-1026. DOI: 10.1080/01411594.2018.1506883.
4. N. Osiecka, E. Juszyńska-Gałązka, Z. Galewski, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, M. Massalska-Arodź. *Insight into polymorphism of the ethosuximide (ETX)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018;133:961-967. DOI: 10.1007/s10973-018-7142-x.
5. R. Duraj, A. Szytuła, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, A. Sivaichenko, V. Val'kov, V. Dyakonov. *Pressure effect on magnetic phase transitions in slowly cooled $NiMn_{1-x}Cr_xGe$* . Journal of Alloys and Compounds 2018;741:449-453. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.064.
6. J. Fitas, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, M. Tykarska, K. Kurp, M. Żurowska, M. Marzec. *Physical properties of new binary antiferroelectric liquid crystal mixtures*. Phase Transitions 2018;91:199-209. DOI: 10.1080/01411594.2017.1402177.
7. A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, D. Pocięcha, J. Fitas, M. Żurowska, M. Tykarska, J. Hooper. *Mesomorphic phase transitions of 3F7HPhF studied by complementary methods*. Phase Transitions 2018;91:186-198. DOI: 10.1080/01411594.2017.1393814.
8. A. Różycka, A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, D. Węłowska, M. Marzec. *Evidence of monotropic hexatic tilted smectic phase in the phase sequence of ferroelectric liquid crystal*. Phase Transitions 2018;91:159-169. DOI: 10.1080/01411594.2017.1403604.

9. A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, A. Deptuch, Y. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak. *Influence of Cr doping on magnetocaloric effect and physical properties of slowly cooled $NiMn_{1-x}Cr_xGe$* . Journal of Alloys and Compounds. 2017;726:978-988. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.044.
10. A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, J. Fitas, K. Nagao, J. Chruściel, M.D. Ossowska-Chruściel. *Physical properties of 8OS5 thioester studied by complementary methods*. Phase Transitions, 2017;90:765-772. DOI: 10.1080/01411594.2016.1277221.
11. J. Fitas, A. Dłubacz, P. Fryń, M. Marzec, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, K. Kurp, M. Tykarska, M. Żurowska, *New ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals studied by complementary methods*, Liquid Crystals 2017;44:566-576. DOI: 10.1080/02678292.2016.1225841.

Wystąpienia konferencyjne

1. *Chiral smectic phases of $3F4X_1PhX_2$ ($X_1, X_2 = H, F$) studied by X-ray diffraction combined with molecular modeling*, prezentacja plakatowa, School and Conference on Analysis of Diffraction Data in Real Space, 17-22 III 2019 r., Grenoble.
2. *FDDS study of chiral smectogenic $3FmHPhF$ compounds*, prezentacja plakatowa, XXII Conference on Liquid Crystals, 17-21 IX 2018 r., Jastrzębia Góra.
3. *Badanie kinetyki zimnej krystalizacji ciekłokrystalicznego związku $3F7HPhF$ metodami XRD i DSC*, prezentacja plakatowa, 60 Konwersatorium Krystalograficzne, 28-29 VI 2018 r., Wrocław.
4. *Badanie grubości warstw smektycznych w ciekłokrystalicznym szeregu $3FmFPhF$* , prezentacja ustna, XV Seminarium Katowicko-Krakowskie Fizyka Fazy Skondensowanej, 15 VI 2018 r., Kraków.
5. *Molecular modelling in analysis of FT-MIR spectra of liquid crystalline $3F7HPhF$ compound*, prezentacja ustna, XXI International Seminar on Physics and Chemistry and Solids, 10-13 VI 2018 r., Częstochowa.

6. *Molecular modelling in analysis of FT-MIR spectra of the chiral smectogenic compound*, prezentacja ustna, Central European School on Physical Organic Chemistry, 4-8 VI 2018 r., Karpacz.
7. *Physical properties and phase transitions of 3FmHPhF*, prezentacja ustna, Multi-scale phenomena in molecular matter, 3-6 VII 2017 r., Kraków.
8. *Dyfrakcja rentgenowska w badaniu faz smektycznych 3FmHPhF*, prezentacja plakatu, 59 Konwersatorium Krystalograficzne, 29-30 VI 2017 r., Wrocław.
9. *Przejścia fazowe i własności strukturalne mezofaz w szeregu 3FmHPhF*, prezentacja ustna, X Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych", 4-8 VI 2017 r., Chlewiska.
10. *Metoda XRD i modelowanie molekularne do wyznaczania kąta pochylenia molekuł*, prezentacja ustna, IV Seminarium Naukowe Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego, 25 V 2017 r., Warszawa.
11. *Measurement of tilt angle by electrooptic and XRD methods*, prezentacja plakatu, Physics and Chemistry of Advanced Materials Workshop, 18-19 V 2017 r., Kraków.
12. *Badanie przejścia szklanego w ciekłokrystalicznym szeregu 3FmHPhF*, prezentacja ustna, XIV Katowicko-Krakowskie Seminarium „Fizyka Fazy Skondensowanej”, 20 IV 2017 r., Kraków.

Oznaczenia i skróty stosowane w pracy

AFLC – antyferroelektryczny ciekły kryształ (ang. *AntiFerroelectric Liquid Crystal*)

AM1 – metoda pół-empiryczna Austin Model 1

$\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ – wektory bazowe sieci rzeczywistej

$\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ – wektory bazowe sieci odwrotnej

a , b , c , α , β , γ – parametry komórki elementarnej

α_{CC} – parametr rozkładu czasów relaksacji w funkcji Cole-Cole

β_{HN} – parametr asymetrii w funkcji Havriliak-Negami

C – pojemność elektryczna

D – grubość warstw smektycznych

d – średnia odległość między cząsteczkami w warstwie smektycznej

d_{hkl} – odległość między płaszczyznami sieciowymi w kryształach

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

DS – spektroskopia dielektryczna (ang. *Dielectric Spectroscopy*)

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

ΔH – zmiana entalpii

ΔS – zmiana entropii

F – czynnik struktury

f – czynnik atomowy

FLC – ferroelektryczny ciekły kryształ (ang. *Ferroelectric Liquid Crystal*)

FT – transformata Fouriera (ang. *Fourier Transform*)

Φ – przepływ ciepła

φ – kąt azymutalny (faza direktora w smektyku)

$\vec{q}$ – wektor rozpraszania

Gł – stan szklisty (ang. *Glass*)

h , k , l – wskaźniki Millera

I – natężenie refleksu dyfrakcyjnego

IR – podczerwień (ang. *Infra-Red*)

ITO – tlenek indowo-cynowy (ang. *Indium Tin Oxide*)

Iz – ciecz izotropowa

$\vec{k}$ – wektor falowy

λ – długość fali

Kr – kryształ

μ – moment dipolowy

N – nematyk

$\hat{n}$ – dyrektor
 ν – szybkość zmian temperatury
 $\tilde{\nu}$ – liczba falowa
 OAFLC – ortokoniczny antyferroelektryczny ciekły kryształ (ang. *Orthoconic AFLC*)
 P – spontaniczna polaryzacja
 POM – mikroskopia polaryzacyjna (ang. *Polarizing Optical Microscopy*)
 $\vec{r}$ – wektor położenia
 $\vec{R}^*$ – wektor sieci odwrotnej
 S – parametr porządku
 σ – przewodnictwo elektryczne
 t – czas
 τ – czas charakterystyczny
 T – temperatura
 Θ – kąt pochylenia molekuł w warstwie smektycznej
 ϑ – kąt odchylenia molekuly od direktora w nematyku
 θ – kąt Bragga
 ξ – długość korelacji
 X – względny stopień krystalizacji
 XRD – dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*)
 Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej

Spis treści

1. Fazy ciekłokrystaliczne	17
1.1. Ogólna klasyfikacja ciekłych kryształów	17
1.2. Mezofazy o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych	19
1.3. Charakterystyka związków $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$	23
2. Metody badawcze	25
2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa	25
2.2. Mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne	26
2.3. Spektroskopia dielektryczna	28
2.3.1. Relaksacja dielektryczna	28
2.3.2. Procesy relaksacyjne w ciekłych kryształach	31
2.4. Spektroskopia w podczerwieni	33
2.5. Dyfrakcja rentgenowska	34
2.5.1. Promieniowanie X i jego źródła	34
2.5.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach	35
2.5.3. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych	38
2.6. Obliczenia kwantowo-mechaniczne	39
2.6.1. Metoda Hartree-Focka	40
2.6.2. Teoria funkcjonału gęstości	41
2.6.3. Metody pół-empiryczne	42
2.6.4. Modelowanie molekularne dla $m\text{X}_1\text{X}_2$	42
3. Część eksperymentalna	43
3.1. Materiały	43
3.2. Opis eksperymentu	43
3.2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa	43
3.2.2. Mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne	43
3.2.3. Spektroskopia dielektryczna	44
3.2.4. Spektroskopia w podczerwieni	44
3.2.5. Dyfrakcja rentgenowska	44
4. Wyniki i dyskusja	47
4.1. Sekwencja fazowa	47
4.1.1. Wyniki POM i DSC	47
4.1.2. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych i krystalicznych	59
4.1.3. Jednoczesny pomiar XRD-DSC dla związku 4FF	64

4.2.	Kinetyka krystalizacji wybranych związków	67
4.2.1.	Krótki opis stosowanych modeli krystalizacji	67
4.2.2.	Krystalizacja 5FF i 7FF	69
4.2.3.	Zimna krystalizacja 5HF i 7HF	74
4.3.	Parametry strukturalne faz smektycznych	81
4.3.1.	Molekuły związków mX_1X_2 modelowane metodami DFT i AM1	81
4.3.2.	Porządek bliskiego zasięgu	88
4.3.3.	Grubość warstw smektycznych	90
4.3.4.	Kąt pochylenia molekuł	92
4.4.	Właściwości dielektryczne	99
4.4.1.	Obliczenia teoretycznych momentów dipolowych molekuł mX_1X_2	99
4.4.2.	Procesy relaksacyjne w związkach mX_1X_2	102
4.4.3.	Spontaniczna polaryzacja i czas przełączania	118
4.4.4.	Lepkość rotacyjna fazy SmC^*	120
4.5.	Analiza widm FT-IR dla 2HF	121
4.6.	Dyskusja wyników dla badanych związków mX_1X_2	127
4.6.1.	Związek 2HF	127
4.6.2.	Związki 4HH, 4HF i 4FF	128
4.6.3.	Homologi mFF o $m = 5, 6, 7$	130
4.6.4.	Homologi mHF o $m = 5, 6, 7$	131
5.	Podsumowanie	134

Wstęp

Fazy ciekłokrystaliczne, wykazujące właściwości pośrednie między cieczą i kryształem [1–4], w chwili obecnej interesujące są z dwóch powodów: z jednej strony badanie ich właściwości istotne jest ze względów czysto aplikacyjnych, a drugiej strony nadal wiele aspektów wymaga badań podstawowych, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. Właściwości ciekłych kryształów pozwalają na wykorzystanie ich w różnych dziedzinach, spośród których powszechnie znane jest zastosowanie w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD), których podstawą działania są zmiany właściwości optycznych ciekłych kryształów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [5–8]. Obecnie w wyświetlaczach stosowane są głównie nematyczne ciekłe kryształy [7,8], jednak możliwe jest także skonstruowanie wyświetlaczy bazujących na fazach smektycznych o właściwościach ferro- lub antyferroelektrycznych (odpowiednio FLCD i AFLCD). Dają one szerszy kąt widzenia od wyświetlaczy opartych na nematykach, dodatkowo w AFLCD, oprócz stanu jasnego i ciemnego, występuje też skala szarości, co pozwala na lepsze odwzorowanie koloru [7]. Jeśli faza ciekłokrystaliczna ulega przejściu szklistemu, to powstające szkło o anizotropowych właściwościach może mieć zastosowanie w urządzeniach elektrooptycznych do selektywnego odbicia światła [9] i generacji drugiej harmonicznej [10] bądź w holografii [11].

Kolejnym powodem, który sprawia, że fazy ciekłokrystaliczne stanowią ciągły obiekt zainteresowania badawczego jest fakt, że wykazują różnorodność przejść fazowych, co pozwala na eksperymentalne testowanie teoretycznych modeli tych przemian [12–17]. Jak już wcześniej wspomniano, w przypadku niektórych związków obserwuje się zeszklenie fazy ciekłokrystalicznej. Przejście szkliste samo w sobie w dalszym ciągu stanowi obiekt rozważań teoretycznych [18,19]. W dziedzinie ciekłych kryształów prowadzi się badania nie tylko nad samym zeszkleniem [4,20–25], ale również kinetyką zimnej krystalizacji, tj. krystalizacji zachodzącej po ogrzaniu substancji powyżej temperatury mięknięcia szkła [26–29].

W niniejszej pracy przebadano dziesięć ciekłokrystalicznych, chiralnych związków zsyntezowanych w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i oznaczanych skrótowo $3FmX_1PhX_2$: homologi $3FmHPhF$ o $m = 2, 4, 5, 6, 7$, homologi $3FmFPhF$ o $m = 4, 5, 6, 7$ oraz związek $3F4HPhH$. W związkach tych obserwuje się trzy fazy ciekłokrystaliczne: paraelektryczny smektyk A^* , ferroelektryczny smektyk C^* oraz antyferroelektryczny smektyk C_A^* [30]. Podstawowym celem pracy było zbadanie wpływu struktury molekularnej - liczby atomów fluoru w aromatycznym rdzeniu i długości jednego z łańcuchów węglowych - na przemiany fazowe z uwzględnieniem przejścia szkli-

stego i kinetyki krystalizacji, parametry strukturalne (grubość warstw smektycznych, kąt pochylenia, średnie odległości między długimi osiami molekuł i długość korelacji w warstwach smektycznych) oraz właściwości dielektryczne (moment dipolowy, spontaniczną polaryzację, czas przełączania, procesy relaksacyjne).

Rozdział pierwszy pracy zawiera klasyfikację i opis faz ciekłokrystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem faz smektycznych wykazujących właściwości ferroelektryczne i antyferroelektryczne. Rozdział drugi jest poświęcony podstawom teoretycznym metod badawczych wykorzystywanych w niniejszej pracy: różnicowej kalorymetrii skaningowej, mikroskopii polaryzacyjnej i metodom elektrooptycznym, spektroskopii dielektrycznej, spektroskopii w podczerwieni, dyfrakcji rentgenowskiej i obliczeniom kwantowo-mechanicznym. W rozdziale trzecim przedstawiono podstawowe informacje o badanych materiałach oraz przeprowadzonych badaniach. Otrzymane wyniki i dyskusja zostały zawarte w rozdziale czwartym, a rozdział piąty jest podsumowaniem pracy.

1. Fazy ciekłokrystaliczne

Ciekłe kryształy to substancje wykazujące fazy, w których obecny jest porządek orientacyjny dalekiego zasięgu, ale porządek pozycyjny jest ograniczony, przez co odznaczają się one właściwościami pośrednimi między cieczą i ciałem stałym. Zaburzony porządek pozycyjny pozwala na przemieszczanie się cząsteczek względem siebie, natomiast zachowany porządek orientacyjny powoduje anizotropię właściwości fizycznych. Nazwa "ciekły kryształ" (niem. *flüssige Kristalle*) została zaproponowana przez Ottona Lehmana, współpracującego z Friedrichem Reinitzerem, który w 1888 r. jako pierwszy otrzymał i zaobserwował pod mikroskopem polaryzacyjnym ciekły kryształ. Fazy ciekłokrystaliczne nazywane są też **mezofazami** (gr. *mesos* - "między"), choć do mezofaz zaliczane są także **kryształy plastyczne** (porządek pozycyjny, nieporządek orientacyjny) i **kryształy *condis*** (nieporządek konformacyjny) [1–4].

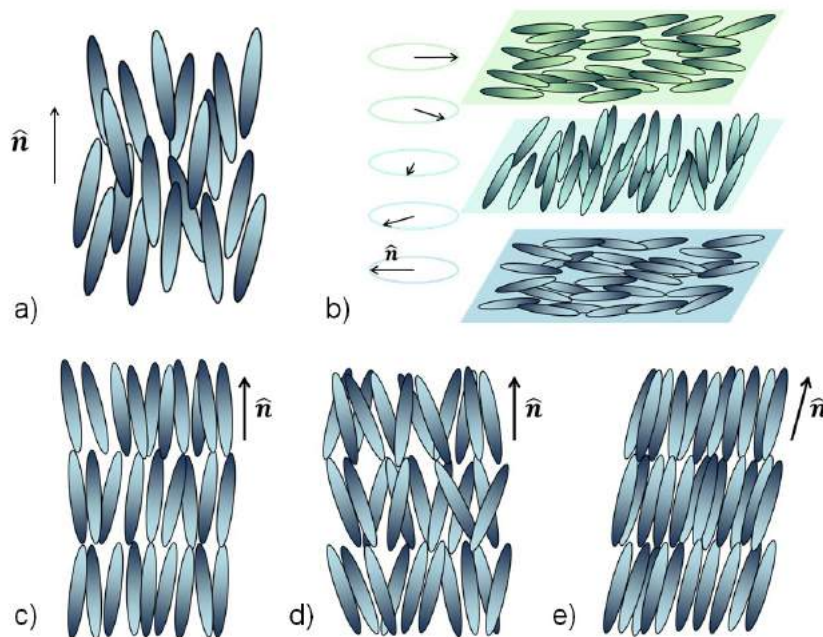
1.1. Ogólna klasyfikacja ciekłych kryształów

Ze względu na sposób powstawania ciekłe kryształy dzielą się na **liotropowe** i **termotropowe**. Liotropowe ciekłe kryształy tworzone są przez cząsteczki amfifilowe znajdujące się w odpowiednim rozpuszczalniku, a na powstawanie tych faz ma wpływ zarówno temperatura, jak i ich stężenie. Termotropowe mezofazy tworzą się zarówno dla czystych związków jak i mieszanin, a ich powstawanie zależy tylko od temperatury. Mezogeny tworzące termotropowe ciekłe kryształy mają silnie anizotropowy kształt: wydłużony (prętopodobny, kalamityczny), spłaszczony (dyskotyczny), bananopodobny itd. Przedmiotem tej pracy są termotropowe kalamityczne ciekłe kryształy. Można je podzielić na dwie grupy: nematyk i smektyki [1–4].

Nematyk, oznaczany jako **N**, to najmniej uporządkowana faza ciekłokrystaliczna, w której porządek pozycyjny jest wyłącznie bliskiego zasięgu (Rys. 1.1a). Miarą porządku orientacyjnego jest parametr porządku $S = \langle 3\cos^2\vartheta - 1 \rangle / 2$, gdzie ϑ jest kątem jaki tworzy jednostkowa długa oś molekuly z директором $\hat{n}$ (ang. *director*), wypadkowym wektorem długich osi molekuł, natomiast uśrednianie odbywa się po czasie lub przestrzeni [1–4]. Wartość S w nematykach na ogół wynosi 0.4–0.7 [1]. Jeśli molekuly są chiralne, możliwe jest powstanie **chiralnego nematyka N***, nazywanego też **cholesterykiem Ch**. Faza ta ma budowę warstwową (Rys. 1.1b). Każda z warstw ma strukturę nematyka, z директором leżącym w jej płaszczyźnie. W każdej kolejnej warstwie direktor stopniowo zmienia kierunek, zakreślając helisę. Wartość skoku helisy (odległość, na której direktor obraca się o 360°) jest bardzo czuła na zmiany temperatury i wynosi od 100 nm do nieskończoności.

Sprawia to, że w skręconym nematyku można zaobserwować selektywne odbicie światła widzialnego [1–3].

Smektyki to fazy ciekłokrystaliczne wykazujące strukturę warstwową (Rys. 1.1c-e). W smektykach ortogonalnych (np. SmA) dyrektor jest prostopadły do płaszczyzny warstw, wyznaczonych przez środki ciężkości cząsteczek. W smektykach pochyłonych (np. SmC) dyrektor i normalna do warstw smektycznych tworzą kąt $\Theta > 0$ [1–3]. Smektyki wykazują różny stopień porządku pozycyjnego w obrębie warstw. W przypadku faz SmA i SmC występuje jedynie porządek bliskiego zasięgu. Fazy SmB_{hex} , SmF i SmI to smektyki heksatyczne, w których heksagonalne uporządkowanie cząsteczek w warstwach jest tylko bliskiego zasięgu, lecz wszystkie domeny są tak samo zorientowane (ang. *bond-orientational order*). W pozostałych smektykach uporządkowanie w warstwach jest dalekiego zasięgu - w fazach SmB_{kr} , SmG i SmJ jest to uporządkowanie heksagonalne, natomiast w fazach SmE, SmH i SmK uporządkowanie jodełkowe (ang. *herring-bone*) [1–3].



Rys. 1.1. Schematyczne ułożenie molekuł w fazach ciekłokrystalicznych: nematycznej (a), cholesterycznej (b), smektycznej ortogonalnej (c), smektycznej A typu de Vries (d) i smektycznej pochyłonej (e).

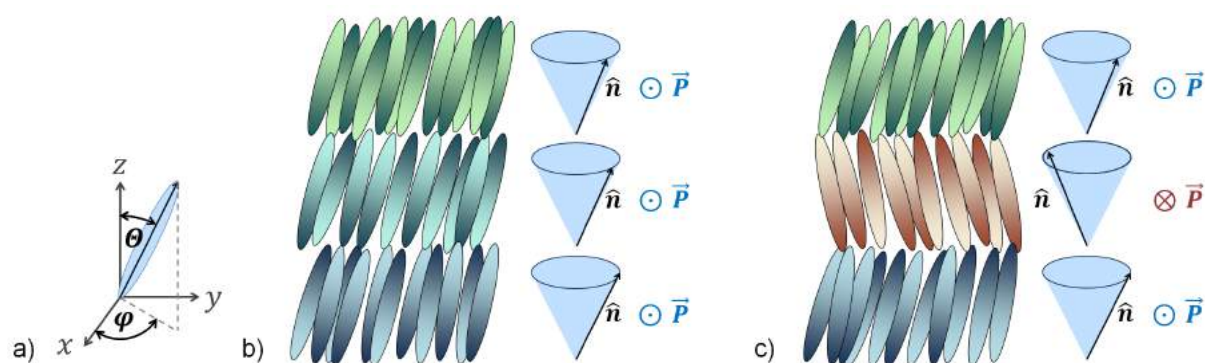
Warto zwrócić uwagę na to, że w smektyku ortogonalnym długie osie *poszczególnych* cząsteczek nie muszą być zorientowane prostopadle do warstw, ponieważ ważna jest jedynie orientacja dyrektora, wyznaczającego średnie ułożenie cząsteczek. Jest to model de Vries [31], tłumaczący obserwowaną w eksperymentach niezgodność między grubością warstw smektycznych w SmA i długością molekuły, a także, w przypadku niektórych związków, brak lub nieznaczna zmianę grubości warstwy przy przejściu z fazy ortogonalnej do pochyłonej [32]. Faza SmA może być uznana za fazę typu de Vries (Rys. 1.1d),

gdy zmiana grubości warstw podczas przejścia z fazy SmA do smektyka pochyłonego jest mniejsza niż 1% [33, 34], ale niektórzy autorzy za graniczną wartość przyjmują nawet 4% [35, 36].

W smektykach pochyłonych tworzonych przez chiralne cząsteczki kąt azymutalny dyrektora φ zmienia się nieznacznie w kolejnych warstwach smektycznych, co sprawia, że dyrektor zakreśla helisę (Rys. 1.2a). Do oznaczenia faz zbudowanych z molekuł chiralnych dodaje się symbol ”*”, np. SmA*, SmC*, itd.

1.2. Mezofazy o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych

Ferroelektryczność polega na występowaniu w materiale niezerowej spontanicznej polaryzacji $\vec{P}$ pod nieobecność zewnętrznego pola elektrycznego. Wektor $\vec{P}$ posiada dwa położenia równowagowe o tym samym kierunku, lecz przeciwnych zwrotach, co określa się mianem bistabilności. Do przełączania między tymi dwoma orientacjami dochodzi pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego i obserwuje się przy tym zjawisko histerezy. Ferroelektryki są podgrupą dielektryków, czyli izolatorów elektrycznych [1, 2, 6, 37].



Rys. 1.2. Definicja kąta pochylenia Θ i kąta azymutalnego φ (a) oraz schematyczne ułożenie molekuł w ferroelektrycznej fazie smektycznej C^* (b) i antyferroelektrycznej fazie smektycznej C_A^* (c).

Ferroelektryczność ciekłego kryształu została po raz pierwszy zaobserwowana dla związku DOBAMBC w 1975 r. [38]. Z punktu widzenia symetrii ferroelektryczne mogą być jedynie fazy ciekłokrystaliczne o symetrii polarnej, a więc nieposiadające takich elementów symetrii jak odbicie lustrzane lub inwersja. Taką symetrię wykazują chiralne pochyłone fazy smektyczne, np. SmC* (Rys. 1.2a). Grupa punktowa symetrii warstwy smektycznej w fazie SmC* to C_2 [2]. Do grupy tej należą dwie operacje symetrii: obrót o 180° wokół osi prostopadłej do płaszczyzny pochylenia molekuł (oś x na Rys. 1.2a dla $\varphi = 90^\circ$) i przekształcenie tożsamościowe. Składowe wektora polaryzacji P_x , P_y , P_z muszą być niezmiennicze względem operacji symetrii. Wymusza to zerowe wartości polaryzacji w kierunku prostopadłym do warstw smektycznych ($P_z = 0$) i w kierunku pochylenia

molekuł ($P_y = 0$), jednak dopuszcza niezerową polaryzację w kierunku prostopadłym do płaszczyzny pochylenia ($P_x \neq 0$). W przypadku achiralnej fazy SmC obecne są dwa dodatkowe elementy symetrii: odbicie względem płaszczyzny pochylenia i inwersja (grupa punktowa C_{2h}), przez co również składowa $P_x = 0$, a faza SmC nie przejawia właściwości ferroelektrycznych. Spontaniczna polaryzacja warstwy smektycznej jest proporcjonalna do składowej μ_x momentu dipolowego cząsteczki, dlatego drugim warunkiem na to, by mezofaza przejawiała właściwości ferroelektryczne, jest $\mu_x \neq 0$ [1, 2, 37, 38].

W smektykach chiralnych, dyrektor każdej warstwy jest obrócony o niewielki kąt $\Delta\varphi$ względem dyrektora poprzedniej warstwy. Skok helisy wynosi zwykle kilkaset nanometrów i jest znacznie większy od grubości warstwy smektycznej (3-4 nm). Zmiana kąta azymutalnego φ dyrektora, a co się z tym wiąże, kierunku wektora $\vec{P}$, powoduje, że makroskopowa spontaniczna polaryzacja próbki jest równa zero (tzw. helielektryczność). Możliwe jest jednak rozwinięcie helisy poprzez zapewnienie właściwych warunków brzegowych (odpowiednio cienka komórka elektrooptyczna), przyłożenie pola elektrycznego lub przygotowanie mieszaniny ciekłokrystalicznej, której składniki wykazują przeciwną skrętność helisy. Po rozwinięciu helisy i uporządkowaniu próbki otrzymuje się monodomenę, w której wektory $\vec{P}$ wszystkich warstw smektycznych mają ten sam kierunek i zwrot, dzięki czemu makroskopowa spontaniczna polaryzacja ciekłego kryształu jest różna od zera. Dla monodomeny obserwuje się typowe dla ferroelektryków bistabilne przełączanie, polegające na kolektywnej reorientacji molekuł w zmiennym zewnętrznym polu elektrycznym (efekt Clarka-Lagerwalla, rozdz. 2.2) [1, 2, 6, 37, 39].

Przemianę para-ferroelektryk można opisać z zastosowaniem fenomenologicznej teorii przejść fazowych Landaua opartej na wyborze parametru porządku η , który jest równy zero w fazie o wyższej symetrii i różny od zera w fazie o niższej symetrii. W następnej kolejności przeprowadza się rozwinięcie energii swobodnej $G(T, \eta)$ względem tego parametru porządku:

$$G(T, \eta) = G(T, 0) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 - \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4. \quad (1)$$

Rozwinięcie w szereg i zaniedbanie jego dalszych wyrazów jest dopuszczalne jedynie dla małych wartości η , dlatego wzór (1) ma zastosowanie tylko dla wąskiego zakresu temperatur tuż poniżej przejścia do fazy o $\eta \neq 0$. Człon zawierający η w pierwszej potęgze znika ze względu na warunek na istnienie minimum $G(T, \eta)$: $dG(T, \eta)/d\eta = 0$, natomiast parametr stojący przed η^2 przybliża się poprzez pierwszy wyraz rozwinięcia Taylora wokół temperatury krytycznej T_c . Zależność $\eta(T)$ otrzymuje się z warunku na równowagę termodynamiczną: $d(G(T, \eta) - G(T, 0))/d\eta = 0$ [1, 2].

Rodzaj przemiany zależy od wartości parametru B stojącego przed η^3 . Gdy $B \neq 0$, jest to przemiana I-go rodzaju, której towarzyszy nieciągła zmiana parametru porządku. Temperatura przemiany I-go rodzaju, otrzymana z warunku $G(T, \eta) = G(T, 0)$ różni się od temperatury, w której dochodzi do nieciągłej zmiany η i możliwe jest współistnienie faz. Gdy $B = 0$, jest to przemiana II-go rodzaju, dla której istnieje tylko jedna temperatura charakterystyczna T_c , a zmiana parametru porządku podczas przemiany jest ciągła i nie ma zakresu współistnienia faz [1, 2].

W klasycznych ferroelektrykach parametrem porządku opisującym przejście między fazą para- i ferroelektryczną jest spontaniczna polaryzacja P . Dla przemiany między chiralnym smektykiem ortogonalnym SmA^* i pochylonym SmC^* pierwotnym parametrem porządku jest średni kąt pochylenia molekuł Θ , natomiast polaryzacja jest wtórnym parametrem porządku. W tym przypadku rozwinięcie Landaua przyjmuje postać:

$$G(T, \Theta) = G(T, 0) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\Theta^2 + \frac{1}{4}C\Theta^4 - \frac{P^2}{2\chi} - \mu_1 P\Theta - PE, \quad (2)$$

gdzie χ to podatność dielektryczna fazy SmA^* , μ_1 to stała sprzężenia pomiędzy Θ i P , E to przyłożone pole elektryczne. Zarówno w przypadku klasycznych jak i ciekłokrystalicznych ferroelektryków ze względu na symetrię osiową współczynnik $B = 0$, więc przejście para-ferroelektryk jest przemianą II-go rodzaju [1, 2].

Wartość kąta pochylenia tuż poniżej przejścia $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ otrzymuje się z warunku $d(G(T, \Theta) - G(T, 0))/d\Theta = 0$. Przy założeniu, że polaryzacja w pobliżu przejścia jest mała, dostaje się wzór:

$$\Theta(T) = \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{C}} = \Theta_0(T_c - T)^\beta, \quad (3)$$

gdzie dla przejścia II-go rodzaju, wykładnik krytyczny $\beta = 0.5$ [1, 2].

Związek spontanicznej polaryzacji z kątem pochylenia otrzymuje się natomiast z warunku $d(G(T, P) - G(T, 0))/dP = 0$, co przy założeniu, że $E = 0$ (brak polaryzacji indukowanej) prowadzi do wyrażenia [1, 2]:

$$P = \chi\mu_1\Theta. \quad (4)$$

Do opisu temperaturowej zależności spontanicznej polaryzacji w pobliżu przejścia $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ można zatem stosować wzór $P = P_0(T - T_c)^\beta$ analogiczny do wzoru (3).

Dla większych wartości Θ konieczne jest uwzględnienie dalszych wyrazów rozwinięcia $G(T, \Theta)$ i dodatkowej stałej sprzężenia μ_2 , co prowadzi do następującej zależności między spontaniczną polaryzacją a kątem pochylenia [40]:

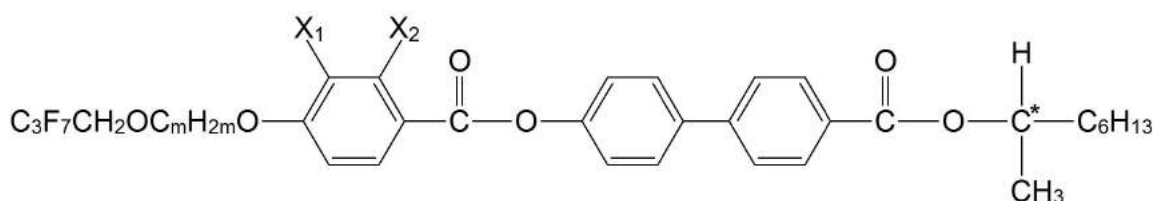
$$P = \chi(\mu_1\Theta + \mu_2\Theta^3). \quad (5)$$

Zachowanie ciekłego kryształu wskazujące na właściwości antyferroelektryczne zaobserwowano po raz pierwszy w 1989 r. dla związku MHPOBC w fazie SmC_A^* [41]. Materiał przejawia właściwości antyferroelektryczne, gdy w jego budowie występują naprzemienienie domeny (w tym przypadku warstwy smektyczne) o przeciwnych zwrotach wektora spontanicznej polaryzacji (Rys. 1.2c). Na zależności $P(E)$ antyferroelektryka obserwuje się dwie pętle histerezy, odpowiadające przełączaniu między trzema stanami: jednego stanu o antyrównoległym i dwóm stanom o równoległym ułożeniu wektorów $\vec{P}$. W fazie SmC_A^* na antyrównoległe uporządkowanie wektorów $\vec{P}$ poszczególnych warstw nakłada się uporządkowanie helikoidalne o znacznie większym okresie, dlatego podobnie jak dla fazy SmC^* makroskopowa spontaniczna polaryzacja substancji jest równa zero. Typowe dla antyferroelektryków trójstabilne przełączanie można zaobserwować dopiero po rozwinięciu helisy i utworzeniu monodomeny [1, 2, 41, 42].

Przy zaniedbaniu helikoidalnej zmiany direktora, można opisać fazę SmC^* jako strukturę o okresie, który jest równy grubości warstwy smektycznej D , natomiast fazę SmC_A^* jako strukturę o okresie $2D$. Obok faz SmC^* i SmC_A^* istnieją także chiralne pochylone sub-fazy smektyczne: SmC_α^* , SmC_{FI2}^* i SmC_{FI1}^* . Kolejność ich występowania, idąc od najwyższej do najniższej temperatury, jest następująca: $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_{FI2}^* \rightarrow \text{SmC}_{FI1}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$. Faza SmC_α^* ma podobną strukturę do fazy SmC^* , lecz skok helisy jest w niej znacznie mniejszy i porównywalny z grubością kilku warstw smektycznych. Fazy SmC_{FI2}^* i SmC_{FI1}^* są nazywane "ferrielektrycznymi", a ich struktury można opisać w przybliżony sposób jako struktury periodyczne o okresie odpowiednio $4D$ i $3D$ [2, 37, 43].

1.3. Charakterystyka związków $3FmX_1PhX_2$

Cztery szeregi homologiczne chiralnych związków ciekłokrystalicznych (o wzorze strukturalnym jak na Rys. 1.3) określanymi skrótową nazwą $3FmX_1PhX_2$ ($X_1, X_2 = H, F$; $m = 2-7$) zostały zsyntetyzowane w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie jako potencjalne składniki mieszanin ciekłokrystalicznych w wyświetlaczach LCD [44, 45].



Rys. 1.3. Wzór strukturalny cząsteczek $3FmX_1PhX_2$ ($X_1, X_2 = H, F$; $m = 2-7$).

Związki $3FmX_1PhX_2$ odznaczają się szerokim zakresem temperaturowym występowania antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* , w której kąt pochylenia osiąga wartości bliskie 45° . We wszystkich związkach z wyjątkiem homologów o $m = 3$ obecna jest ferroelektryczna faza SmC^* , natomiast w większości związków o $m \geq 4$ w wąskim zakresie temperatur występuje także paraelektryczna faza SmA^* [30]. Związki $3FmX_1PhX_2$ wykorzystano do otrzymania szeregu ortokonicznych (o kącie pochylenia molekuł równym 45°) mieszanin eutektycznych, które charakteryzują się szerszym zakresem występowania faz ciekłokrystalicznych niż czyste składniki [30, 46]. Wartość kąta pochylenia $\Theta = 45^\circ$ jest optymalna dla substancji przeznaczonych do zastosowania w wyświetlaczach, ponieważ niweluje defekty uporządkowania (ang. *chevron defects*), co znacznie poprawia jakość stanu ciemnego w takim wyświetlaczu [47–49]. Dotychczasowe badania szeregów $3FmX_1PhX_2$ koncentrują się na właściwościach faz smektycznych powyżej temperatury pokojowej [30, 50–58].

Przedmiotem niniejszej pracy jest dziesięć związków $3FmX_1PhX_2$: pięć homologów z szeregu $3FmHPhF$ ($m = 2, 4, 5, 6, 7$), cztery homologu z szeregu $3FmFPhF$ ($m = 4, 5, 6, 7$) oraz związek $3F4HPhH$. Wziąwszy pod uwagę dostępne już informacje na temat serii $3FmX_1PhX_2$, jako główne cele pracy postawiono:

- Poszerzenie wiedzy na temat przemian fazowych o dotychczas słabo poznany polimorfizm faz krystalicznych.
- Zbadanie przejścia szklistego i kinetyki krystalizacji oraz zimnej krystalizacji (tj. krystalizacji zachodzącej podczas ogrzewania).

- Zbadanie sposobu organizacji molekuł w fazach smektycznych: określenie wzajemnej orientacji aromatycznego rdzenia i giętkich łańcuchów węglowych oraz wyznaczenie długości korelacji porządku bliskiego zasięgu wewnątrz warstw smektycznych.
- Identyfikacja procesów relaksacyjnych w fazach ciekłokrystalicznych.

W ramach pracy wykorzystano komplementarne metody badawcze, takie jak różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne, spektroskopia dielektryczna, spektroskopia w podczerwieni i dyfrakcja rentgenowska. Dodatkowo przeprowadzono obliczenia teoretyczne metodą różnicowego funkcjonału gęstości i półempiryczną metodą Austin Model 1.

Dla zwiększenia przejrzystości, w dalszej części pracy badane związki będą oznaczane jako $\mathbf{mX_1X_2}$ ($X_1, X_2 = \text{H, F}$; $m = 2, 4, 5, 6, 7$).

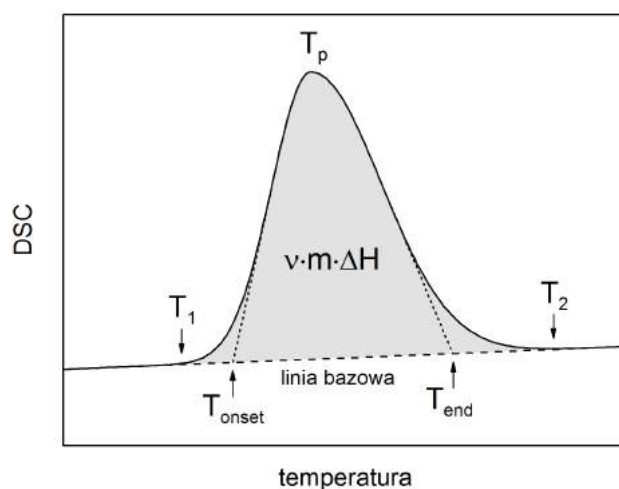
2. Metody badawcze

2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, ang. *Differential Scanning Calorimetry*) pozwala na wyznaczenie temperatur przejść fazowych oraz zmian entalpii ΔH i entropii ΔS związanych z tymi przejściami. W pomiarze metodą DSC rejestruje się różnicę mocy cieplnej dostarczonej do próbki badanej i próbki odniesienia przy zmianie temperatury w taki sposób, by obie próbki miały tę samą temperaturę w każdej chwili pomiaru. Jeśli w badanej próbce dochodzi do przemiany fazowej, na krzywej DSC obserwuje się anomalię mającą postać minimum (wg konwencji przyjętej w tej pracy odpowiadające przemianie egzotermicznej, o $\Delta H < 0$), maksimum (odpowiadające przemianie endotermicznej, o $\Delta H > 0$) lub stopnia, wiążącego się ze zmianą ciepła właściwego (przejście szkliste i przemiany II-go rodzaju, $\Delta H = 0$) [18, 19, 59–61]. Na Rys. 2.1 pokazano przykładową anomalię dla przemiany endotermicznej zachodzącej podczas ogrzewania. Jako temperaturę przemiany fazowej przyjmuje się temperaturę początku przejścia T_{onset} , wyznaczoną na drodze ekstrapolacji liniowej części anomalii od strony początku przemiany. Pole pod anomalią jest związane ze zmianą entalpii podczas przemiany:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\Phi(t)dt}{m} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi(T)dT}{m\nu}, \quad (6)$$

gdzie Φ (w funkcji czasu t lub temperatury T) jest różnicą przepływu ciepła przez próbkę badaną i próbkę odniesienia, m to masa badanej próbki, natomiast ν to szybkość zmiany temperatury.



Rys. 2.1. Przykładowa anomalia na krzywej DSC z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi.

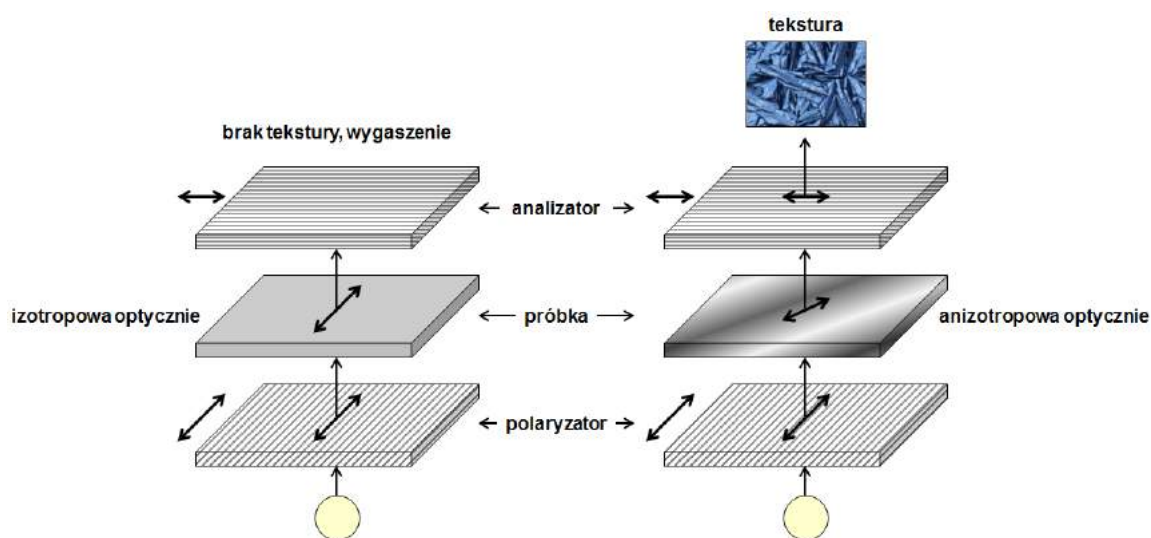
Zmiana entropii ΔS podczas przemiany wyraża się wzorem:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi(T)dT}{m\nu T} \approx \frac{\Delta H}{T_p}, \quad (7)$$

gdzie T_p to temperatura ekstremum anomalii. Przybliżony wzór $\Delta S \approx \Delta H/T_p$ może być zastosowany tylko wtedy, gdy anomalia związana z obserwowanym przejściem fazowym jest wąska [59–61].

2.2. Mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne

Opisane w niniejszym rozdziale metody opierają się na anizotropii optycznej ciekłych kryształów. W mikroskopie polaryzacyjnym (Rys. 2.2) badana próbka znajduje się pomiędzy skrzyżowanymi liniowymi polaryzatorami. Jeśli badana substancja nie wykazuje anizotropii optycznej, np. znajduje się w fazie cieczy izotropowej, transmisja światła jest równa zero. Kiedy substancja przechodzi do anizotropowej optycznie fazy krystalicznej lub ciekłokrystalicznej, obserwuje się obraz zwany teksturą. Wyjątek stanowi sytuacja, w której kierunek rozchodzenia się światła pokrywa się z osią optyczną próbki, co ma miejsce np. w przypadku ciekłego kryształu o orientacji homeotropowej, gdzie długie osie molekuł skierowane są prostopadle do płaszczyzny próbki i polaryzatorów. Przejścia fazowe wiążą się często ze zmianami tekstury, dlatego mikroskopia polaryzacyjna (POM, ang. *Polarizing Optical Microscopy*) umożliwia wyznaczenie temperatur tych przejść [60,61].



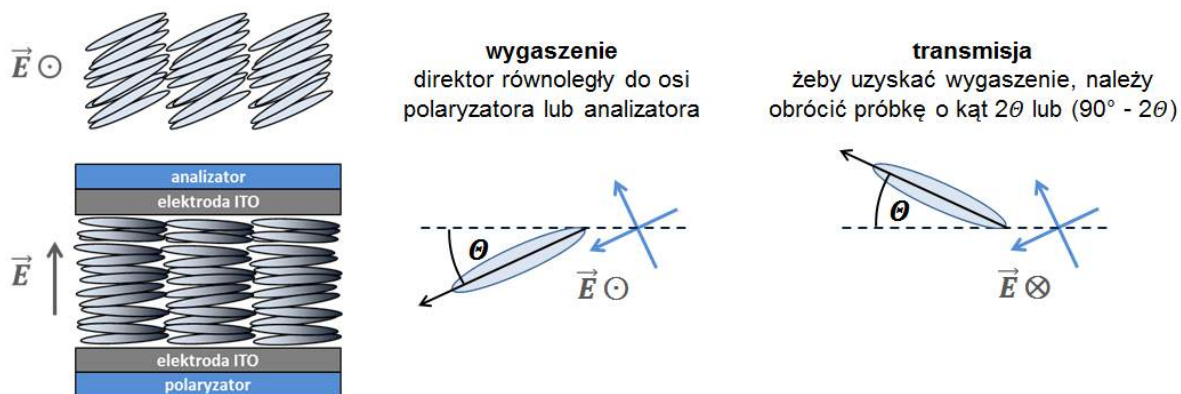
Rys. 2.2. Schemat działania mikroskopu polaryzacyjnego.

Metody elektrooptyczne, służące do pomiaru kąta pochylenia molekuł Θ , czasu przełączania τ_{sw} i spontanicznej polaryzacji P , polegają na badaniu odpowiedzi próbki na przyłożone zewnętrzne, zmienne pole elektryczne. Pomiary prowadzi się na monodomeinie, którą otrzymuje się poprzez umieszczenie substancji w komórce elektrooptycznej z elektrodami pokrytymi polimerem porządkującym, a następnie przyłożenie zmiennego pola elektrycznego w przejściu para-ferroelektryk, powolne ochłodzenie do fazy ferroelektrycznej i utrzymywanie w tej temperaturze przez pewien czas.

Pomiar kąta pochylenia opiera się na efekcie Clarka-Lagerwalla, czyli bistabilnym przełączaniu molekuł przy zmianie zwrotu pola elektrycznego [6]. Pomiar przeprowadza się przy orientacji planarnej (ang. *planar* lub *bookshelf*), czyli takiej, w której warstwy smektyczne są zorientowane prostopadle do płaszczyzny komórki elektrooptycznej i jej elektrod [2] (Rys. 2.3). Przełączanie zachodzi wtedy w płaszczyźnie komórki i może być zaobserwowane pod mikroskopem polaryzacyjnym. Poprzez obrót próbki między skrzyżowanymi polaryzatorami można znaleźć położenia kątowe, przy których następuje pełne wygaszenie wiązki - dochodzi do niego wtedy, gdy molekuly są zorientowane wzdłuż osi jednego z polaryzatorów. Kąt pochylenia można więc wyznaczyć ze wzoru:

$$\Theta = \frac{1}{2}(\phi_{+E} - \phi_{-E}), \quad (8)$$

gdzie ϕ_{+E} to położenie kątowe, dla którego następuje wygaszenie przy jednej orientacji zewnętrznego pola elektrycznego, natomiast ϕ_{-E} to położenie, dla którego następuje wygaszenie przy przeciwnej orientacji pola elektrycznego.

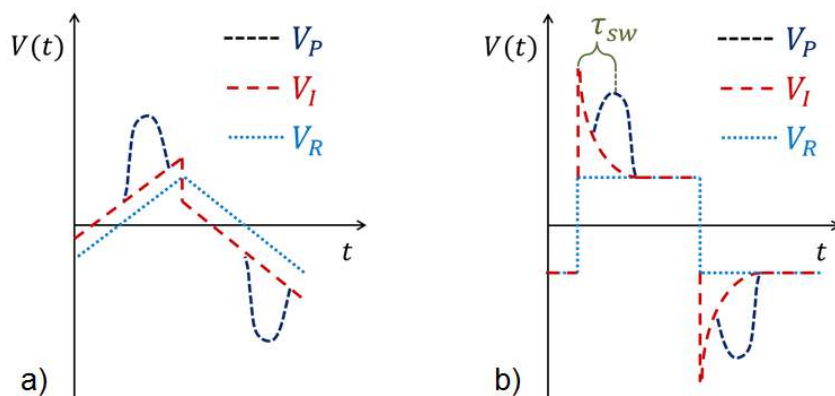


Rys. 2.3. Schemat elektrooptycznej metody pomiaru kąta pochylenia molekuł prętopodobnych.

Odpowiedź napięciowa ferro- lub antyferroelektrycznego ciekłego kryształu w komórce elektrooptycznej na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne jest sumą napięcia V_R związanego z oporem, napięcia V_C związanego z pojemnością oraz napięcia V_P związanego z polaryzacją:

$$P = \int \frac{V_P(t)dt}{2A_{el}R}, \quad (9)$$

gdzie A_{el} jest polem powierzchni elektrody, natomiast R jest oporem zewnętrznym połączonym szeregowo z komórką elektrooptyczną. Spontaniczna polaryzacja wyznaczana jest na podstawie odpowiedzi na sygnał trójkątny (Rys. 2.4a), ponieważ w tym przypadku tło związane z V_R oraz V_C ma postać liniową, łatwiejszą do oddzielenia od V_P niż w przypadku sygnału prostokątnego [62, 63]. Z kolei czas przełączania wyznacza się na podstawie pomiaru odpowiedzi próbki na sygnał prostokątny (Rys. 2.4b) jako czas, po którym obserwuje się pierwsze maksimum na odpowiedzi napięciowej próbki [63, 64].



Rys. 2.4. Odpowiedzi napięciowe próbki ciekłokrystalicznej w fazie ferro- lub antyferroelektrycznej na sygnał trójkątny (a) i prostokątny (b).

2.3. Spektroskopia dielektryczna

2.3.1. Relaksacja dielektryczna

Spektroskopia dielektryczna oparta jest na pomiarze odpowiedzi próbki na słabe zewnętrzne zmienne pole elektryczne $\vec{E}$. Gdy odpowiedź rejestrowana jest w funkcji częstotliwości pola, metodę tę określa się spektroskopią dielektryczną w domenie częstotliwości (FDDS, ang. *Frequency Domain Dielectric Spectroscopy*). Substancja o właściwościach dielektrycznych pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego ulega polaryzacji, która jest sumą trzech składowych: polaryzacji elektronowej związanej z odkształceniem powłok elektronowych, polaryzacji atomowej związanej z odkształceniem wiązań atomowych oraz

polaryzacji orientacyjnej, związanej z porządkowaniem się momentów dipolowych w polu elektrycznym. Całkowita polaryzacja wyraża się wzorem:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (10)$$

gdzie $\vec{D}$ to indukcja elektryczna, ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, natomiast ϵ oraz χ to odpowiednio przenikalność dielektryczna i podatność elektryczna materiału. W ogólnym przypadku ϵ oraz χ mają postać tensorów drugiego rzędu i są skalarami jedynie dla materiałów o właściwościach izotropowych [37, 60, 61]. W przypadku gdy zewnętrzne pole elektryczne jest polem zmiennym, $\vec{D}$ oraz $\vec{E}$ są względem siebie przesunięte w fazie o kąt δ :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad \vec{D} = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)}, \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon^* \vec{E}, \quad (11)$$

natomiast przenikalność dielektryczna materiału jest liczbą zespoloną: $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, gdzie część rzeczywista to straty dielektryczne, a część urojona to dyspersja [37, 60].

Analizator impedancji, służący do pomiarów FDDS, rejestruje pojemność C kondensatora (w tym przypadku komórki elektrooptycznej) wypełnionego badaną próbką i tangens przesunięcia fazowego δ między $\vec{D}$ oraz $\vec{E}$. Wartości składowych ϵ^* są wtedy równe:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0}, \quad \epsilon'' = \epsilon' \tan \delta, \quad (12)$$

gdzie C_0 jest pojemnością elektryczną pustej komórki elektrooptycznej [37].

Dla układów, których polaryzacja zmienia się pod wpływem zmiany zewnętrznego pola w sposób eksponencjalny, zespolona przenikalność dielektryczna jest opisywana modelem Debye'a:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (13)$$

w którym τ to czas relaksacji, $\omega = 2\pi f$ to częstość kołowa, f to częstotliwość, ϵ_0 to przenikalność w granicy niskich częstotliwości (statyczna), ϵ_∞ to przenikalność w granicy wysokich częstotliwości, natomiast $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ to inkrement dielektryczny [37, 60]. Część rzeczywista i urojona ϵ^* w modelu Debye'a, przedstawione graficznie na Rys. 2.5a, wyrażają się wzorami [37, 60]:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \epsilon'' = \frac{\omega\tau(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (14)$$

Składowe ε^* przedstawia się na płaszczyźnie zespolonej na tzw. wykresie Cole-Cole $\varepsilon''(\varepsilon')$. Dla modelu Debye'a wykres ten ma postać półokręgu o średnicy $\Delta\varepsilon$ [37, 60] (Rys. 2.5b).

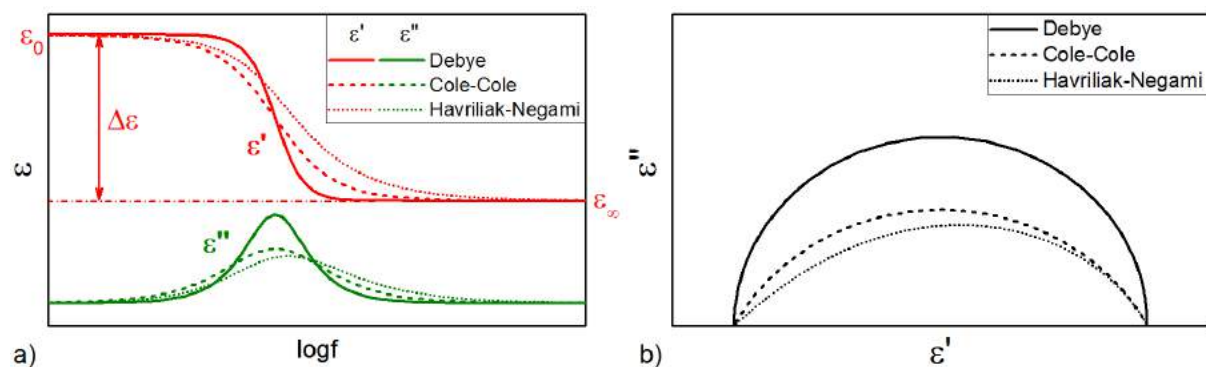
Nie zawsze widma dielektryczne można opisać modelem Debye'a, dlatego wprowadzono empiryczne modele Cole-Cole [65] i Havriliak-Negami [66], które zakładają superpozycję wielu procesów opisywanych modelem Debye'a różniących się wartością τ . W modelu Cole-Cole przenikalność dielektryczna opisana jest wzorem:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_{CC}}}, \quad (15)$$

gdzie $\alpha_{CC} \in \langle 0, 1 \rangle$ to parametr opisujący symetryczny rozkład czasów relaksacji, a wykres Cole-Cole ma postać odcinka koła. Model Havriliak-Negami wprowadza dodatkowy parametr $\beta_{HN} \in \langle 0, 1 \rangle$, który opisuje asymetryczny rozkład czasów relaksacji:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha_{CC}})^{\beta_{HN}}}. \quad (16)$$

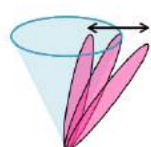
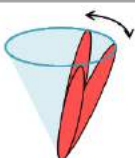
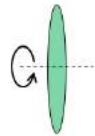
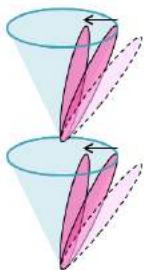
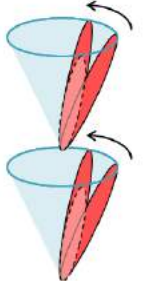
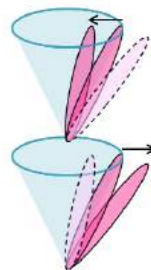
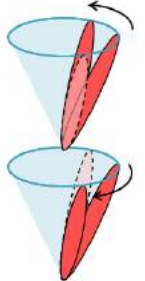
Gdy $\beta_{HN} = 1$, model Havriliak-Negami sprowadza się do modelu Cole-Cole, natomiast dla modelu Debye'a $\beta_{HN} = 1$ oraz $\alpha_{CC} = 0$. W szczególnym przypadku, gdy $\alpha_{CC} = 0$, natomiast $\beta_{HN} \in \langle 0, 1 \rangle$, otrzymuje się model Cole-Davidsona [67].



Rys. 2.5. Porównanie modeli Debye'a, Cole-Cole i Havriliak-Negami w domenie częstotliwości (a) oraz na płaszczyźnie zespolonej (b).

2.3.2. Procesy relaksacyjne w ciekłych kryształach

W substancjach ciekłokrystalicznych procesy relaksacyjne mogą mieć charakter zarówno molekularny, jak i kolektywny. **Procesy molekularne** związane są z rotacyjnymi stopniami swobody molekuł i mogą być zaobserwowane także w fazie cieczy izotropowej. W ciekłych kryształach możliwe procesy molekularne to obroty molekuł wokół ich długich i krótkich osi (Rys. 2.6a, b). Procesy molekularne mają określoną energię aktywacji ΔE w danej fazie, wobec czego ich czas relaksacji zmienia się z temperaturą zgodnie z równaniem Arrheniusa, $\tau \propto \exp(\Delta E/k_B T)$. **Procesy kolektywne** występują w chiralnych fazach smektycznych i wiążą się z fluktuacjami parametru porządku, którym jest kąt pochylenia molekuł. Są dwa rodzaje procesów kolektywnych: amplitudony (fluktuacje wartości bezwzględnej kąta pochylenia Θ) i fazony (fluktuacje kąta azymutalnego φ) [37,61] (Rys. 2.6c-h).

procesy molekularne	procesy kolektywne	
	amplitudony	fazony
 a) obrót wokół długiej osi	 c) proces miękki	 d) proces Goldstone'a
 b) obrót wokół krótkiej osi	 e) amplitudon A_L	 g) fazon P_L
	 f) amplitudon A_H	 h) fazon P_H

Rys. 2.6. Procesy relaksacyjne molekularne (a, b) oraz procesy kolektywne obserwowane w paraelektrycznej fazie SmA^* (c), ferroelektrycznej fazie SmC^* (c, d) i antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* (e-h).

Proces miękki (ang. *soft mode*), amplitudon występujący w fazach SmA^* i SmC^* , polega na kolektywnej oscylacji kąta pochylenia molekuł (Rys. 2.6c). Częstotliwość i odwrotność inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon^{-1}$ procesu miękkiego wraz z obniżaniem temperatury maleją liniowo w fazie SmA^* , natomiast rosną liniowo w fazie SmC^* , a stosunek nachylenia prostych w SmC^* i SmA^* wynosi -2 [37,68]. Proces miękki zasadniczo nie jest wrażliwy na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne E_{bias} , lecz dla związków o wąskim

zakresie temperaturowym fazy SmA^* można zaobserwować niewielki spadek $\Delta\epsilon$ ze wzrostem E_{bias} [69]. W fazie SmA^* proces ten związany jest z efektem elektroklinicznym, który polega na indukcji niezerowego kąta pochylenia przez zewnętrzne pole elektryczne [70].

Proces Goldstone’a to fazon który występuje w fazie SmC^* i polega na kolektywnym ruchu molekuł po poboczniczy stożka (Rys. 2.6d), na drodze czego układ dąży do odzyskania symetrii fazy SmA^* . Proces ten charakteryzuje się dużymi wartościami inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$, przekraczającymi znacznie wartości typowe dla procesu miękkiego. Zarówno inkrement dielektryczny, jak i czas relaksacji są w przybliżeniu stałe w funkcji temperatury. Proces Goldstone’a zanika pod wpływem pola elektrycznego przyłożonego równoległe do warstw smektycznych, ponieważ struktura helikoidalna fazy SmC^* zostaje rozwinięta i kąt azymutalny jest ustalony przez kierunek pola [2, 37, 68]. Podczas rozwijania helisy w fazie SmC^* powstają domeny o uporządkowaniu ferroelektrycznym, oddzielone od siebie liniami dyslokacji, z którymi związany jest tzw. **proces domenowy**, o częstotliwości pośredniej między procesem miękkim i procesem Goldstone’a. Dalsze zwiększanie pola podkładu prowadzi do usunięcia dyslokacji i uporządkowania domen w jednym kierunku, przez co proces domenowy zanika [37, 71].

Procesy relaksacyjne w fazie SmC_A^* określane są nazwą ***non-cancellation modes***, ponieważ ich obserwacja jest możliwa dzięki temu, że wektory polaryzacji sąsiednich warstw smektycznych nie znoszą się całkowicie ze względu na oddziaływania międzycząsteczkowe. W fazie SmC_A^* mogą występować dwa rodzaje fazonów (Rys. 2.6e, f) i dwa rodzaje amplitudonów (Rys. 2.6g, h), ponieważ zmiany parametru porządku w dwóch sąsiednich warstwach mogą mieć te same lub przeciwne fazy. Gdy ruchy molekuł są zgodne w fazie, proces taki oznaczany jest literą L , gdy przeciwne w fazie - literą H [37, 56].

Jeśli w badanej próbce występuje przejście szkliste, w widmach dielektrycznych obserwuje się charakterystyczny **proces alfa**, dla którego rozkład czasów relaksacji jest silnie asymetryczny i opisywany modelem Havriliak-Negami, wprowadzonym pierwotnie właśnie do opisanie tego procesu [66]. Proces alfa interpretowany jest jako proces molekularny, który w miarę zbliżania się do przejścia szklistego zmienia charakter na kolektywny, a czas relaksacji tego procesu wzrasta z obniżaniem temperatury szybciej, niż wynika to z równania Arrheniusa [18, 19, 24–27, 29, 37]. Temperaturowa zależność czasu relaksacji procesu alfa jest opisana równaniem Vogel-Fulcher-Tammann [72–74]:

$$\tau_\alpha(T) = \tau_\infty \exp\left(\frac{B}{T - T_{VFT}}\right), \quad (17)$$

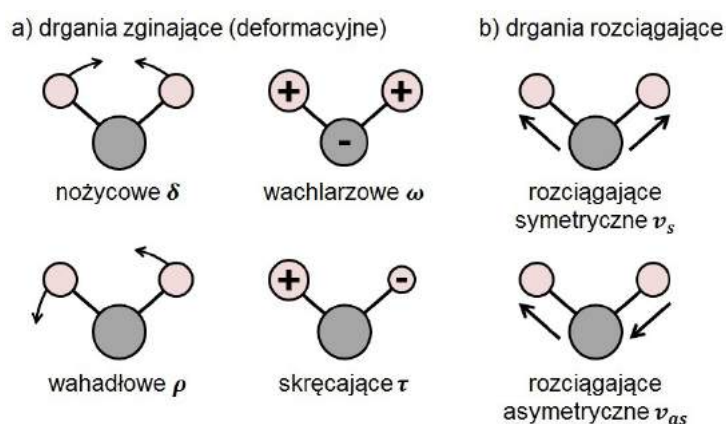
gdzie temperatura Vogela T_{VFT} jest zazwyczaj o kilkadziesiąt stopni niższa od wyznaczonej eksperymentalnie temperatury przejścia szklistego, natomiast parametr B ma wymiar

temperatury i dla $T_{VFT} = 0$, kiedy równanie VFT sprowadza się do równania Arrheniusa, jest równy $\Delta E/k_B$ [18, 37]. Procesowi alfa towarzyszą niekiedy poboczne procesy, oznaczane beta, gamma i delta. W substancjach ciekłokrystalicznych są interpretowane jako ruchy rotacyjne, niewielkie odchylenia długich osi molekuł bądź wewnątrzcząsteczkowe ruchy grup funkcyjnych [24–28].

2.4. Spektroskopia w podczerwieni

Zakres długości fali λ promieniowania podczerwonego obejmuje wartości od 0.7 do 50 μm , co przekłada się na wartości liczby falowej ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) od 14300 do 700 cm^{-1} . Zakresy dalekiej, właściwej i bliskiej podczerwieni (ang. *far, middle, near IR*) zawierają się odpowiednio w przedziałach 200–700 cm^{-1} , 700–4000 cm^{-1} oraz 4000–14300 cm^{-1} [75]. Zakres energii promieniowania IR odpowiada różnicom między energiami stanów oscylacyjno-rotacyjnych i deformacyjnych w molekułach, co umożliwia badanie ich poprzez absorpcję promieniowania IR przez próbkę.

Widmo absorpcyjne przedstawia transmitancję lub absorbancję próbki w funkcji $\tilde{\nu}$ lub λ . Transmitancja jest równa stosunkowi natężenia promieniowania po i przed przejściem przez próbkę, $T = I/I_0$. Absorbancja jest powiązana z transmitancją wzorem $A = -\log T$. Współcześnie pomiary metodą spektroskopii IR wykonuje się z użyciem polichromatycznego źródła promieniowania oraz spektrometru Michelsona, wyposażonego w zwierciadło nieruchome i zwierciadło ruchome. Układ taki pozwala na pomiar tzw. interferogramów, przedstawiających natężenie promieniowania w funkcji różnicy dróg optycznych promieni odbitych od obu zwierciadeł. Widmo otrzymuje się jako transformatę Fouriera, skąd pochodzi nazwa spektroskopia FT-IR (ang. *Fourier Transform Infra-Red spectroscopy*) [60, 61, 75].



Rys. 2.7. Rodzaje wewnątrzcząsteczkowych drgań zginających (a) i rozciągających (b).

Liczba oscylacyjnych stopni swobody N-atomowej nieliniowej molekuly, noszących nazwę drgań normalnych, wynosi $3N - 6$. Do drgań zginających, zmieniających kąty między wiązaniami (Rys. 2.7a), należą drgania nożycowe δ , wahadłowe ρ , wachlarzowe ω oraz skręcające τ . Drgania rozciągające (Rys. 2.7b) zmieniają długości wiązań i oznaczane są symbolami ν_s (symetryczne) i ν_{as} (asymetryczne). Do opisu drgań atomów w pierścieniach aromatycznych stosuje się też oznaczenia β (deformacje w płaszczyźnie pierścienia) i γ (deformacje poza płaszczyzną) [61, 75].

Im wyższa symetria molekuly, tym większa degeneracja poziomów energetycznych, co prowadzi do zmniejszenia liczby pasm w widmie. Drgania atomów w cząsteczkach można opisać z użyciem modelu oscylatora anharmonicznego, więc zgodnie z regułami wyboru możliwe są takie przejścia, dla których zmiana oscylacyjnej liczby kwantowej $\Delta\tilde{\nu} = 1, 2, 3, \dots$. Absorpcja w zakresie podczerwieni zachodzi tylko dla oscylacji prowadzących do zmiany momentu dipolowego $\vec{\mu}$ próbki. Tę podstawowe odpowiadają zmianie $\Delta\tilde{\nu} = 1$ i są najintensywniejszymi pasmami w widmie IR. Przejścia odpowiadające $\Delta\tilde{\nu} = 2, 3, \dots$, noszące nazwę nadtonów, są znacznie mniej intensywne, podobnie jak pasma kombinacyjne, związane z równoczesnymi przejściami między różnymi stanami. Jeśli energia odpowiadająca nadtonowi lub pasmu kombinacyjnemu jest bliska energii tonu podstawowego, może zajść rezonans Fermiego, prowadzący do wzrostu intensywności słabszego pasma i obniżenia intensywności tonu podstawowego. Częstość drgań jest charakterystyczna dla danej grupy funkcyjnej, dlatego spektroskopia IR pozwala na określenie struktury chemicznej i sprawdzenia czystości związku. Przejścia między poziomami rotacyjnymi są związane z mniejszymi zmianami energii niż przejścia oscylacyjne i ich obserwacja jest możliwa wyłącznie w próbkach gazowych z wykorzystaniem dalekiej podczerwieni [60, 61, 75].

2.5. Dyfrakcja rentgenowska

2.5.1. Promieniowanie X i jego źródła

Promieniowanie rentgenowskie (promieniowanie X) jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali $\lambda = 10^{-11}$ - 10^{-7} m. Do źródeł promieniowania X wykorzystywanych w pomiarach metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, ang. *X-Ray Diffraction*) są lampy rentgenowskie i synchrotrony [76, 77].

Głównymi elementami lampy rentgenowskiej są dwie elektrody, między którymi przyłożone jest wysokie napięcie rzędu kilkudziesięciu kilowoltów, powodujące przepływ elektronów od katody do anody (zbudowanej zazwyczaj z takich metali jak Cu, Mo, Ag, Fe, Cr) i wybijanie przez nie elektronów materiału tworzącego anodę. Miejsce wybitych

elektronów zostaje zajęte przez elektrony z wyższych powłok elektronowych, a nadmiar energii, równy różnicy energii między dwoma stanami elektronowymi, jest emitowany pod postacią dyskretnego, charakterystycznego dla danego pierwiastka promieniowania X. W widmie charakterystycznym dominuje promieniowanie odpowiadające przejściom z powłoki L do K. W lampie rentgenowskiej powstaje także promieniowanie hamowania, którego źródłem są elektrony katody tracące prędkość podczas zderzenia z anodą. Widmo promieniowania hamowania jest ciągłe, a jego natężenie znacznie mniejsze od natężenia promieniowania charakterystycznego [76,78]. W przypadku lampy rentgenowskiej z anodą Cu, stosowanej w tej pracy, długość fali głównych linii promieniowania charakterystycznego to $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.540562 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha_2} = 1.544390 \text{ \AA}$ oraz $\lambda_{CuK\beta} = 1.392218 \text{ \AA}$ [79].

Promieniowanie synchrotronowe powstaje w wyniku poruszania się elektronów lub pozytonów z prędkością podświetlną po zakrzywionym torze. Widmo promieniowania synchrotronowego jest ciągłe i obejmujące długości fali od 10^{-10} do 10^{-5} m, aż do promieniowania podczerwonego, natomiast intensywność promieniowania przewyższa o kilka rzędów intensywność promieniowania emitowanego przez lampę rentgenowską [76, 77].

2.5.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach

Odległości między atomami w ciele stałym są rzędu angstromów ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), co sprawia, że promieniowanie X może ulegać dyfrakcji (ugięciu) na kryształach. Promieniowanie to oddziałuje przede wszystkim z elektronami znajdującymi się w próbce, przez co metoda dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystywana jest do określenia przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej $\rho(\vec{r})$ danej substancji [76,78,80]. W przypadku kryształu, $\rho(\vec{r})$ opisuje się w sposób przybliżony jako spłot dwóch funkcji, gęstości elektronowej motywu $\rho_{motyw}(\vec{r})$ i nieskończonej sieci $\sum_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{motyw}(\vec{r}) * \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{motyw}(\vec{r}') \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{r}') d\vec{r}', \quad (18)$$

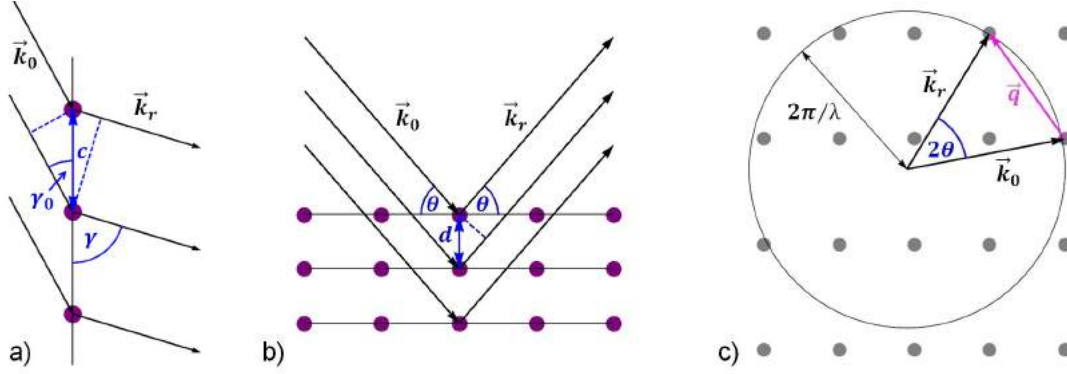
gdzie położenie węzłów sieci $\vec{R}_j = h_j \vec{a} + k_j \vec{b} + l_j \vec{c}$, a h_j, k_j, l_j to liczby całkowite. W wyniku tego działania otrzymuje się nieskończoną sieć motywów, określoną przez wektory bazowe $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ [2, 78].

Zjawisko dyfrakcji promieniowania X na kryształach zostało przewidziane i wyjaśnione przez Maxa von Laue, a udowodnione w eksperymencie przeprowadzonym w 1912 r. przez Waltera Friedricha i Paula Knippinga. Warunki Lauego wyprowadza się traktując kryształ jak siatkę dyfrakcyjną (Rys. 2.8a). Wiązka ugięta jest sumą promieni ugiętych na licznych centrach rozpraszania (atomach) w kryształach. Gdy liczba interferujących promieni dąży

do nieskończoności, ich wypadkowe natężenie dąży do zera, z wyjątkiem sytuacji, gdy zachodzi między nimi interferencja konstruktywna. Różnica dróg optycznych promieni ugiętych musi więc być wielokrotnością λ , co prowadzi do warunków:

$$h\lambda = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0), \quad k\lambda = b(\cos\beta - \cos\beta_0), \quad l\lambda = c(\cos\gamma - \cos\gamma_0), \quad (19)$$

gdzie $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ to kąty padania wiązki, α, β, γ to kąty ugięcia [76, 78, 80].



Rys. 2.8. Warunki dyfrakcji wg Lauego (a), Braggów (b) i Ewalda (c).

Warunki dyfrakcji wg Lauego można sprowadzić do równania Braggów, które zostało wyprowadzone w oparciu o założenie, że promieniowanie rentgenowskie ulega lustrzanemu odbiciu od płaszczyzn sieciowych w kryształach (Rys. 2.8b). Wiązka ugięta nie ulega wygaszeniu tylko wtedy, gdy między promieniami odbitymi od wszystkich płaszczyzn sieciowych zachodzi interferencja konstruktywna. Warunek ten pozwala na znalezienie związku między λ i kątem θ a odległością d_{hkl} między płaszczyznami sieciowymi o wskaźnikach Millera h, k, l :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (20)$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$ to rząd odbicia, który może być włączony do odległości międzypłaszczyznowej. Równanie Braggów zapisuje się wtedy w równoważnej postaci $\lambda = 2d_{nh,nk,nl}\sin\theta$ [76, 78, 80].

Najwygodniejszego opisu dyfrakcji można dokonać w przestrzeni wektorów falowych $\vec{k}$, nazywanej przestrzenią odwrotną. Analogiczne wielkości z przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej są ze sobą związane transformatą Fouriera $\mathcal{F}$:

$$\mathcal{F}[f(\vec{r})] = \mathcal{F}(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (21)$$

Jeśli funkcją $f(\vec{r})$ jest nieskończona przestrzeń rzeczywista o wektorach bazowych $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, jej transformata Fouriera będzie tzw. **sieć odwrotna**, nieskończona sieć opisana wektorami bazowymi $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, które spełniają warunki $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 2\pi$, $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0$, $\vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0$ i analogicznie dla wektorów $\vec{b}$, $\vec{c}$. W przestrzeni odwrotnej warunki dyfrakcji otrzymuje się z użyciem konstrukcji Ewalda (Rys. 2.8c). Długość wektora falowego $\vec{k}$ jest związana z długością fali równaniem $k = 2\pi/\lambda$. Wektor rozpraszania $\vec{q}$, będący różnicą wektorów falowych fali ugiętej $\vec{k}_f$ i fali padającej $\vec{k}_0$, ma zatem długość $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$. Z konstrukcji Ewalda wynika, że dyfrakcja jest możliwa wyłącznie wtedy, gdy wektor $\vec{q}$ jest wektorem sieci odwrotnej [2, 76, 78]:

$$\vec{q} = \vec{R}_j^* = h_j \vec{a}^* + k_j \vec{b}^* + l_j \vec{c}^*. \quad (22)$$

Transformata Fouriera spłotu dwóch funkcji jest równa iloczynowi transformat Fouriera tych funkcji, $\mathcal{F}[f_1 * f_2] = \mathcal{F}[f_1]\mathcal{F}[f_2]$. Wynika z tego, że transformata Fouriera gęstości elektronowej kryształu, nazywana **czynnikiem struktury** F , jest tożsama z siecią odwrotną o punktach przeskalowanych przez transformatę Fouriera gęstości elektronowej motywu:

$$F(\vec{q}) = \mathcal{F}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{F}[\rho_{motyw}(\vec{r})] \sum_{hkl} \delta(\vec{q} - \vec{R}_{hkl}^*) = \sum_{hkl} F_{hkl}(\vec{q}) \delta(\vec{q} - \vec{R}_{hkl}^*), \quad (23)$$

gdzie F_{hkl} to czynnik struktury dla rodziny płaszczyzn sieciowych $\langle hkl \rangle$, zależny od położenia r_j atomów w komórce elementarnej i ich atomowych czynników rozpraszania f_j :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i \vec{R}_{hkl}^* \cdot \vec{r}_j). \quad (24)$$

Wartość f_j jest równa stosunkowi natężeń promieniowania rozproszonego przez j-ty atom i pojedynczy elektron. Atomowy czynnik rozpraszania maleje ze wzrostem $\sin(\theta/\lambda)$, a jego maksymalna wartość dla $\theta = 0$ jest równa liczbie atomowej [2, 76, 78].

Zgodnie z kinematyczną teorią rozpraszania, natężenie rozproszonego promieniowania $I(\vec{q})$ jest proporcjonalne do $|F(\vec{q})|^2$. Jedynie w przypadku szczególnie doskonałych monokryształów pozbawionych struktury mozaikowej, np. warstw epitaksjalnych, ma zastosowanie dynamiczna teoria rozpraszania, gdzie $I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|$. W ogólnym przypadku czynnik struktury jest liczbą zespoloną, przez co pomiar XRD daje informacje na temat wartości bezwzględnej $|F(\vec{q})|$, ale nie na temat jego fazy [76, 78].

Z zależności między $I(\vec{q})$ i $F(\vec{q})$ wynika, że dyfraktogramy kryształów mają postać dyskretnych refleksów, o położeniach określonych przez równoważne warunki dyfrakcji

Lauego, Braggów i Ewalda oraz o natężeniach odzwierciedlających rodzaj i położenie atomów w komórce elementarnej (Rys. 2.9a). Mimo że z teoretycznych rozważań wynika, że kształt refleksów powinien odpowiadać delcie Diraca, w rzeczywistym pomiarze refleksy mają kształt opisywany np. funkcją pseudo-Voigta, a ich szerokość zależy m. in. od rozdzielczości dyfraktometru i rozmiaru kryształów [2, 76, 78]. Dyskretne obrazy dyfrakcyjne posiadają również krystaliczne smektyki (SmB_{kr}, SmJ, SmG, SmE, SmK, SmH), w których, mimo że molekuły mogą wykonywać ruchy rotacyjne, zachowany jest porządek pozycyjny dalekiego zasięgu w trzech wymiarach [1, 2].

2.5.3. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych

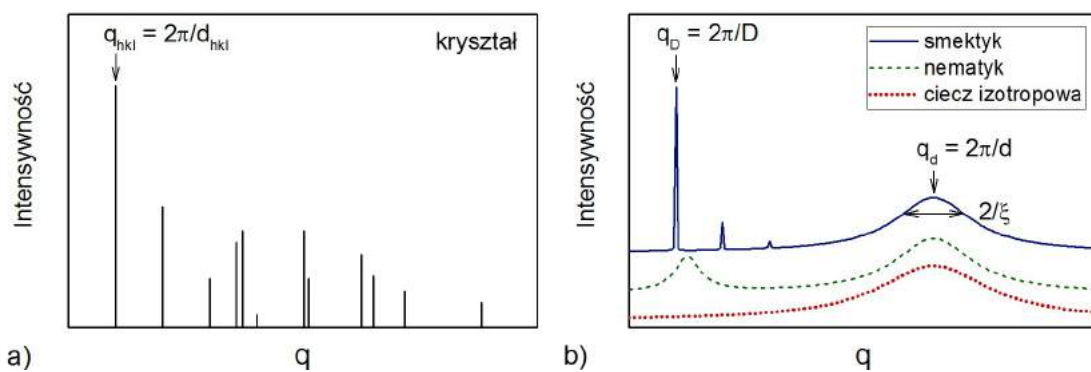
W fazach, w których porządek pozycyjny jest silnie zaburzony, do opisu dyfrakcji promieniowania X najdogodniej wykorzystać funkcję korelacji $G(\vec{r})$, która wyraża prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki w położeniu $\vec{r}$ względem pewnej wybranej cząsteczki. Transformata Fouriera funkcji $G(\vec{r})$ jest równa znormalizowanemu natężeniu rozproszonego promieniowania $I_{norm}(\vec{q})$, które otrzymuje się wychodząc ze wzoru [2, 78]:

$$I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2 = \sum_j^N \sum_k^N f_j f_k \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \sum_j^N f_j^2 + \sum_{j \neq k}^N \sum_k^{N-1} f_j f_k \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (25)$$

Znormalizowane natężenie jest równe wartości $I(\vec{q})$ podzielonej przez liczbę atomów N oraz iloczyn $f_j(\vec{q})f_k(\vec{q})$. Jest to uproszczony rachunek zakładający, że centra rozpraszające (atomy/cząsteczki) są identyczne:

$$\mathcal{F}[G(\vec{r})] = I_{norm}(\vec{q}) = \frac{I(\vec{q})}{N f_j(\vec{q}) f_k(\vec{q})} \propto 1 + \sum_{j \neq k}^N \sum_k^{N-1} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (26)$$

Kształt refleksu dyfrakcyjnego zależy od postaci funkcji $G(\vec{r})$. W kryształach, gdzie występuje porządek pozycyjny dalekiego zasięgu, $G(r)$ w zadanym kierunku można przedstawić jako szereg delt Diraca. Uporządkowanie warstwowe charakterystyczne dla ciekłokrystalicznych faz SmA, SmC i smektyków heksatycznych (SmB_{hex}, SmF, SmI) jest jedynie uporządkowaniem quasi-dalekiego zasięgu, przez co $G(r)$ zanika w sposób algebraiczny jak $r^{-\eta}$, gdzie η zależy od temperatury i stałej elastycznej. Położenie refleksu dyfrakcyjnego powiązanego z warstwami smektycznymi jest równe $q_D = 2\pi/D$, gdzie D to grubość warstw smektycznych. Kształt refleksu jest opisany funkcją $I(q) \propto (q - q_D)^{\eta-2}$, co można zaobserwować eksperymentalnie w pomiarze XRD wykonanym z wystarczająco dużą rozdzielczością [1, 2, 81].



Rys. 2.9. Schematyczne przedstawienie dyfraktogramu kryształu (a) oraz najprostszych faz ciekłokrystalicznych i cieczy izotropowej (b).

Porządek pozycyjny bliskiego zasięgu, występujący w cieczy izotropowej, nematyku oraz w słabiej uporządkowanych smektykach, opisany jest funkcją $G(r)$ zanikającą jak $\exp(-r/\xi)$, gdzie ξ jest długością korelacji. Maksima dyfrakcyjne mają zatem kształt opisany funkcją Lorentza $I(q) \propto 1/(1 + (q - q_d)^2 \xi^2)$, nieznacznie zmodyfikowany przez czynnik $f_j(\vec{q})f_k(\vec{q})$. Położenie maksimum zależy od średniej odległości między cząsteczkami $d = 2\pi/q_d$, natomiast jego szerokość połowkowa jest odwrotnie proporcjonalna do długości korelacji (Rys. 2.9b). Na dyfraktogramie cieczy izotropowej widoczne jest pojedyncze szerokie maksimum. W fazie nematycznej, gdzie pojawia się porządek orientacyjny, widoczne są dwa maksima o położeniach odpowiadających średniej długości i szerokości molekuł i o szerokościach odpowiadających dwóm różnym długościom korelacji $\xi_{||}$ oraz $\xi_{\perp}$. W przypadku faz smektycznych szerokie maksimum opisuje uporządkowanie cząsteczek w obrębie warstw smektycznych, przy czym wartość ξ w smektykach heksatycznych jest większa od wartości obserwowanych w fazach SmA i SmC [1, 2].

2.6. Obliczenia kwantowo-mechaniczne

W badaniach nad strukturą faz ciekłokrystalicznych istotna jest znajomość rozmiarów cząsteczek i ich najbardziej prawdopodobnych kształtów. Informacje te można uzyskać na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych. W przypadku faz o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych ważne jest też oszacowanie momentu dipolowego cząsteczki. Również analiza widm w podczerwieni staje się problematyczna, jeśli nie ma możliwości porównania ich z widmami teoretycznymi, bowiem dla molekuł złożonych z kilkudziesięciu atomów, liczba możliwych procesów oscylacyjnych wynosi 100-200. W ramach tej pracy posługiwano się obliczeniami opartymi na teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *Density Functional Theory*) oraz pół-empiryczną metodą Austin Model 1 (AM1). Obie te metody mają swoje korzenie w metodzie Hartree-Focka.

2.6.1. Metoda Hartree-Focka

Niezależne od czasu równanie Schrödingera dla układu N ciał ma postać

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \sigma) = \left(-\sum_j^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_j} \nabla_j^2 + \sum_j^{N-1} \sum_{k>j}^N V_{jk}(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}, \sigma), \quad (27)$$

gdzie $\Psi(\vec{r}, \sigma)$ to funkcja falowa układu zależna od współrzędnych położenia $\vec{r}$ i spinu σ , E to energia układu, a $\hat{H}$ to hamiltonian złożony z członu opisującego energię kinetyczną każdego z ciał i potencjał oddziaływania między nimi $V_{jk}(\vec{r})$ [82, 83].

Dla układu złożonego z więcej niż dwóch ciał (atom wodoru) dokładne rozwiązanie równania Schrödingera nie jest możliwe i obliczenia muszą być oparte na przybliżeniach. Podstawowe jest **przybliżenie Borna-Oppenheimera**, które opiera się na rozdzielnym opisie ruchu jąder atomowych i znacznie szybszym ruchu elektronów. Funkcja falowa układu N jąder i n elektronów $\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N, \Sigma_1, \dots, \Sigma_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \dots, \sigma_n)$, w skrócie $\Psi(\vec{R}, \Sigma, \vec{r}, \sigma)$, zapisywana jest wtedy jako iloczyn funkcji falowej jąder $\Psi_n(\vec{R}, \Sigma)$ i elektronów $\Psi_e(\vec{r}, \sigma)$. Funkcja $\Psi_e(\vec{r}, \sigma)$ zależy też od współrzędnych i spinów jąder, ale tylko w sposób parametryczny, ponieważ obliczenia są prowadzone dla ustalonych wartości $\vec{R}$ i Σ [82]. Stosowanym w następnej kolejności przybliżeniem jest **przybliżenie jednoelektronowe**, polegające na zastąpieniu wieloelektronowej funkcji falowej $\Psi_e(\vec{r}, \sigma)$ przez kombinację jednoelektronowych spinorbitali $\psi_k(\vec{r}_j, \sigma_j)$. Ze względu na to, że funkcja $\Psi_e(\vec{r}, \sigma)$ musi być antysymetryczna ze względu na zamianę elektronów (zakaz Pauliego), zapisuje się ją w postaci tzw. wyznacznika Slatera:

$$\Psi_e(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1), & \dots, & \psi_n(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n, \sigma_n), & \dots, & \psi_n(\vec{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix}, \quad (28)$$

co zapewnia, że $\Psi_e(\vec{r}, \sigma) = 0$ gdy dwie kolumny w (28) są identyczne, czyli gdy dwa elektrony znajdują się w tym samym stanie $\psi_k(\vec{r}_j, \sigma_j)$ [82, 83].

W hamiltonianie elektronowym $\hat{H}_e$, którego funkcją własną jest $\Psi_e(\vec{r}, \sigma)$, uwzględniona jest energia kinetyczna elektronów $\hat{T}_e$ i ich oddziaływanie z jądrami V_{ne} i między sobą V_{ee} . Oddziaływanie między jądrami V_{nn} jest traktowane jako stała. Funkcjonał energii elektronowej wyraża się wzorem

$$E[\Psi_e] = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + V_{ne} | \Psi_e \rangle + \langle \Psi_e | V_{ee} | \Psi_e \rangle = \sum_j^N h_{jj} + \sum_j^{N-1} \sum_{k>j}^N (\bar{J}_{jk} - \bar{K}_{jk}), \quad (29)$$

w którym całka jednoelektronowa h_{jj} uwzględnia energię kinetyczną elektronów i ich przyciąganie kulombowskie z jądrami, $\bar{J}_{jk}$ to dwuelektronowa całka kulombowska, dająca energię elektrostatycznego odpychania między elektronami, natomiast $\bar{K}_{jk}$ to dwuelektronowa całka wymiany, związana z unikaniem się elektronów o tym samym spinie [82].

Przybliżenie Borna-Oppenheimera i przybliżenie jednoelektronowe wykorzystywane są w **metodzie pola samouzgodnionego Hartree-Focka**. Operatorem energii e_j dla orbitalu $\psi_j(\vec{r})$ (rozważamy tu zajęte orbitale, dlatego współrzędna spinowa jest pominięta) jest operator Focka $\hat{F}(\vec{r})$. Dla p zajętych orbitali mamy:

$$\hat{F}(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) = (\hat{h}(\vec{r}) + \sum_{k=1}^p (2\hat{J}_k(\vec{r}) - \hat{K}_k(\vec{r})))\psi_j(\vec{r}) = e_j\psi_j(\vec{r}). \quad (30)$$

Mimo że $\hat{F}(\vec{r})$ działa na funkcję jednoelektronową, jego postać zależy też od położenia pozostałych elektronów ze względu na operatory kulombowskie $\hat{J}_k$ i operatory wymiany $\hat{K}_k$. Poszukiwanie optymalnego zestawu orbitali przeprowadza się w oparciu o **zasadę wariacyjną**, zgodnie z którą najniższą możliwą wartość energii E_0 można uzyskać jedynie dla stanu podstawowego. Dąży się więc do znalezienia takich $\psi_j(\vec{r})$, które dadzą jak najniższe wartości energii. Obliczenia metodą Hartree-Focka są prowadzone w sposób iteracyjny. W pierwszym kroku do równania Focka wstawia się próbne funkcje $\psi_j(\vec{r})$. Na tej podstawie wyznaczany jest kolejny, zmodyfikowany zestaw orbitali, który wstawia się ponownie do równania Focka. Obliczenia kończy się po osiągnięciu zbieżności, czyli kiedy kolejne kroki nie prowadzą do dalszych modyfikacji $\psi_j(\vec{r})$ [82].

2.6.2. Teoria funkcjonału gęstości

Teoria funkcjonału gęstości (DFT) opiera się na dwóch **twierdzeniach Hohenberga-Kohna**. Zgodnie z pierwszym twierdzeniem, energia układu E jest funkcjonałem jego gęstości elektronowej $\rho(\vec{r})$, jest więc przez nią jednoznacznie określona, tak samo jak przez pełną funkcję falową. Drugie twierdzenie mówi, że tylko gęstość elektronowa stanu podstawowego $\rho_0(\vec{r})$ odpowiada najniższej możliwej energii układu: $E[\rho_0(\vec{r})] \leq E[\rho(\vec{r})]$, jest to więc inne sformułowanie zasady wariacyjnej [82–84].

Posługiwanie się $\rho(\vec{r})$ układu zamiast jego funkcją falową przyspiesza obliczenia, bowiem pozwala na używanie zestawu wirtualnych, nieoddziałujących elektronów, o ile tylko $\rho(\vec{r})$ takiego układu będzie taka sama, jak $\rho(\vec{r})$ układu rzeczywistego. Takie rozwiązanie stosowane jest w **metodzie Kohna-Shama**, która jest podobna do metody Hartree-Focka z wyjątkiem tego, że zamiast całek dwuelektronowych, stosowany jest efektywny potencjał zastępujący oddziaływania między elektronami. Ogólna postać funkcjonału

$E[\rho(\vec{r})]$ stosowana w metodzie Kohna-Shama jest następująca:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (31)$$

W powyższym wzorze T_e to energia kinetyczna nieoddziałujących elektronów, V_{ne} to klasyczne oddziaływanie Coulomba elektronów z jądrami atomowymi, V_{ee} to klasyczne oddziaływanie Coulomba między elektronami. Pozostała część energii, czyli nieklasyczne oddziaływanie między elektronami i różnica między T_e układu oddziałujących i nieoddziałujących elektronów, jest uwzględniona w ostatnim członie E_{xc} , nazywanym energią korelacyjno-wymienną. Ogólne wzory na pierwsze trzy składowe są znane, dlatego poszukiwania optymalnego funkcjonału $E[\rho(\vec{r})]$ sprowadzają się do udoskonalania wzorów na $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [82–85]. Obliczenia do tej pracy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem funkcjonału BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [86,87] z poprawką pół-empiryczną Grimme’a, D3, uzupełnioną o funkcję tłumienia Becke-Johnson [88]. W obliczeniach zastosowano bazę funkcyjną z rozszczepieniem powłoki walencyjnej i z pojedynczym zestawem funkcji polaryzacyjnych, SVP [89–91].

2.6.3. Metody pół-empiryczne

Alternatywnym sposobem na uproszczenie obliczeń metodą Hartree-Focka jest zaniebdanie elektronów rdzenia i uwzględnianie w bazie $\psi(\vec{r})$ wyłącznie orbitali zawierających elektrony walencyjne. Ponadto zamiast obliczania całek dwuelektronowych korzysta się z gotowych zestawów wartości tych całek, uzyskanych eksperymentalnie [82]. Metodą stosowaną w tej pracy jest AM1, sparametryzowana z myślą o związkach organicznych [92]. Obliczenia AM1 są znacznie szybsze od DFT-BLYP (kilka minut w porównaniu do kilku godzin dla izolowanej molekuly mX_1X_2), lecz duże uproszczenia stosowane w metodach pół-empirycznych sprawiają, że ich wyniki traktuje się zwykle tylko szacunkowo [82].

2.6.4. Modelowanie molekularne dla mX_1X_2

Obliczenia DFT-BLYP i AM1 zostały wykonane za pomocą programu Gaussian 09 [93] na klastrach Zeus i Prometheus z Akademickiego Centrum Komputerowego "Cyfronet" AGH i na klastrze znajdującym się na terenie Wydziału Chemii UJ. Modelowanie przeprowadzono dla izolowanych molekuł każdego związku w co najmniej czterech konformacjach, a także dla dwóch dimerów 2HF w orientacji równoległej i antyrównoległej. Wyniki opracowano z użyciem programów GaussView, Avogadro [94], Molden [95], Wolfram Mathematica 10 i OriginPro.

3. Część eksperymentalna

3.1. Materiały

Badania prowadzono na polikrystalicznych próbkach dziesięciu związków mX_1X_2 : 4HH, mHF ($m = 2, 4, 5, 6, 7$) oraz mFF ($m = 4, 5, 6, 7$), zsyntezowanych w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Dokładna procedura syntezy związków mX_1X_2 jest opisana w publikacjach [44, 45].

3.2. Opis eksperymentu

3.2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Pomiary kalorymetryczne dla próbek o masie 3-10 mg zamkniętych w aluminiowych naczyniach przeprowadzono w kalorymetrze DSC 8000 PerkinElmer. Próbki były wstępnie ogrzewane do fazy cieczy izotropowej, a następnie badane podczas ochładzania i ogrzewania z szybkościami 3, 6, 10, 15, 20°C/min.

Dla związku 7HF przeprowadzono dodatkowe badania zimnej krystalizacji: I) w warunkach izotermicznych, poprzez ogrzanie próbki powyżej temperatury klarowania, ochłodzenie do -80°C z szybkością 15°C/min, ogrzanie do wybranej temperatury (-23, -26, -30°C) z szybkością 15°C/min i wykonanie pomiaru w funkcji czasu oraz II) w warunkach nieizotermicznych, poprzez ogrzanie powyżej temperatury klarowania, ochłodzenie do -80°C z szybkością 15°C/min i ogrzanie z różnymi szybkościami (1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30°C/min) powyżej temperatury topnienia.

3.2.2. Mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne

Obserwacje tekstur i pomiary elektrooptyczne przeprowadzono pod mikroskopem polaryzacyjnym Nikon Eclipse LV100POL wyposażonym w przystawkę grzewczą Fine Instruments WTMS-14C, generator 33120A Agilent, wzmacniacz F20ADI FLC Electronics i oscyloskop DSO6102A Agilent Technologies. Komórki elektrooptyczne AWAT (elektrody ITO, warstwa polimeru zapewniająca teksturę planarną, grubość 5 μm , pojemność ok. 60 pF) wypełniono, wykorzystując efekt kapilarny, po ogrzaniu substancji do fazy cieczy izotropowej. Kąt pochylenia molekuł zmierzono dla prostokątnego sygnału o częstotliwości 0.1 Hz i amplitudzie 8-12 V/ μm [6]. Czas przełączania wyznaczono na podstawie odpowiedzi próbki na sygnał prostokątny (50 Hz, amplituda 8 V/ μm) [63, 64], a spontaniczną polaryzację na podstawie odpowiedzi na sygnał trójkątny (50 Hz, amplituda 8-20 V/ μm) [62, 63].

3.2.3. Spektroskopia dielektryczna

Pomiary dielektryczne wykonano przy użyciu spektrometru impedancyjnego Agilent 4294A z przystawką temperaturową Fine Instruments IMTA-300. Próbki w płaskich komórkach elektrooptycznych (elektrody złote, grubość $5\text{ }\mu\text{m}$, pojemność 50-70 pF) napełnionych z wykorzystaniem efektu kapilarnego ogrzewano do fazy cieczy izotropowej i rejestrowano widma dielektryczne podczas ochładzania. Pomiar w funkcji stałego pola podkładu przeprowadzono dla wartości pola do $7.6\text{ V}/\mu\text{m}$ po ochłodzeniu próbki do wybranej temperatury. Dla związku 6FF część pomiarów w polu podkładu wykonano dla próbki z elektrodami ITO użytej do pomiarów elektrooptycznych. Dla związku 4FF, w celu zbadania polimorfizmu faz krystalicznych, wykonano dodatkowy pomiar podczas ogrzewania w zakresie $40\text{--}87^\circ\text{C}$ bez obecności pola podkładu, po uprzednim pozostawieniu próbki w temperaturze pokojowej przez cztery miesiące.

3.2.4. Spektroskopia w podczerwieni

Widma w podczerwieni dla próbki 2HF w postaci pastylek z KBr zmierzono w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ na spektrometrze Bruker VERTEX 70v z helowym kriostatem Advanced Research System DE-202A i kompresorem ARS-2HW podczas ogrzewania i ochładzania w wybranych temperaturach między 0 a 120°C .

3.2.5. Dyfrakcja rentgenowska

Wszystkie pomiary dyfrakcyjne zostały przeprowadzone z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Pomiar w szerokim zakresie kąta $2\theta = 2\text{--}30^\circ$ przeprowadzono dla próbek w kapilarach ze szkła borokrzemowego (średnica 0.3 mm) wypełnionych na drodze efektu kapilarnego na dyfraktometrze Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems). Przed pomiarem próbka była ogrzewana do cieczy izotropowej, szybkość zmiany temperatury wynosiła $6^\circ\text{C}/\text{min}$, czas stabilizacji przed rejestracją dyfraktogramu wynosił 5 min . Pomiary wykonano w geometrii poziomej rotującej kapilary (Rys. 3.1) w następującej konfiguracji:

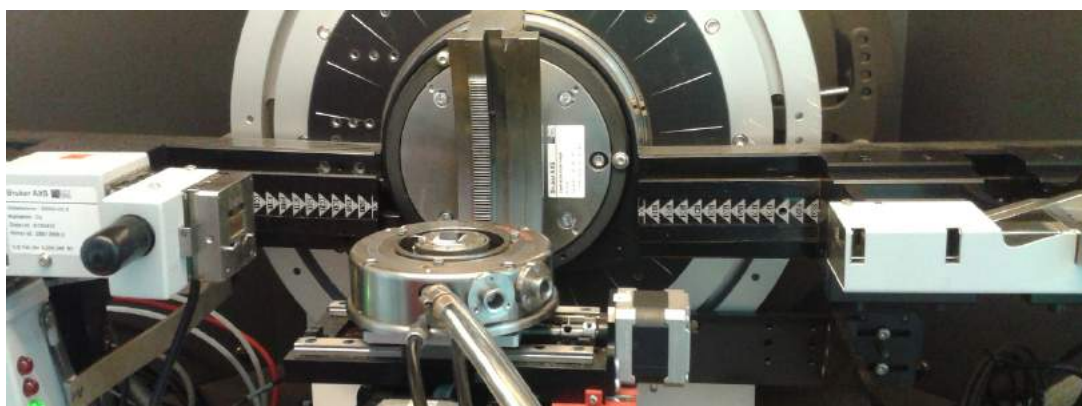
- wiązka pierwotna: szczelina $1/8^\circ$ lub $1/4^\circ$, zwierciadło paraboliczne, szczeliny Sollera 0.02 rad , szczelina przeciwrozproszeniowa do zwierciadła
- wiązka rozproszona: *beam stop*, szczelina przeciwrozproszeniowa do kapilar, szczeliny Sollera 0.02 rad , detektor PixCel



Rys. 3.1. Konfiguracja pomiarowa dyfraktometru Empyrean 2.

Pomiary w geometrii $\theta/2\theta$ w wąskim zakresie kątowym $2\theta = 2.2-3.6^\circ$, w celu dokładnego wyznaczenia grubości warstw smektycznych, przeprowadzono dla próbek na waflu krzemowym na dyfraktometrze D8 Discover (Bruker) ze stolikiem grzewczym Anton Paar DCS350. Przed pomiarem próbka była ogrzewana do cieczy izotropowej, pomiar prowadzony był co 1°C lub co 0.1°C z szybkością zmiany temperatury $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ i czasem stabilizacji 20-30 s. Pomiary wykonano w geometrii wiązki równoległej (Rys. 3.2) w następującej konfiguracji:

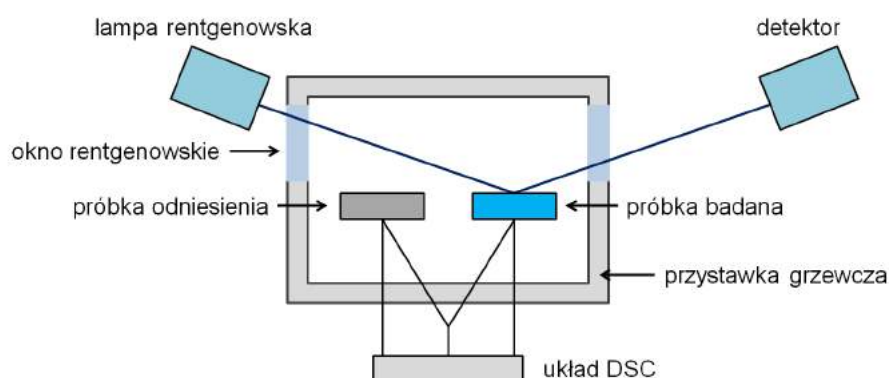
- wiązka pierwotna: zwierciadło paraboliczne, szczelina 0.2 mm, szczelina przeciwrozproszeniowa 0.4 mm lub *pinhole* 0.3 mm
- wiązka rozproszona: detektor punktowy scyntylacyjny ze szczeliną 0.1 mm



Rys. 3.2. Konfiguracja pomiarowa dyfraktometru D8 Discover.

Jednoczesny pomiar XRD-DSC dla polikrystalicznej próbki 4FF wykonano na dyfraktometrze SmartLab (Rigaku) z przystawką do pomiarów DSC wyposażoną w okna przepuszczające promieniowanie rentgenowskie [96] (Rys. 3.3). W pomiarze XRD-DSC dyfraktogramy muszą być zbierane w dużym zakresie kątowym w krótkim czasie, do czego potrzebne jest źródło promieniowania X o dużym natężeniu. W tym przypadku za źródło posłużyła lampa z rotującą anodą Cu, a dyfraktogramy były zbierane co 1.1°C przy szybkości zmiany temperatury $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pomiar przeprowadzono w zakresie kątowym $2\theta = 1.5\text{--}29.5^{\circ}$ podczas ogrzewania, ochładzania i ponownego ogrzewania próbki między 0 a 120°C . Pomiarzy wykonano w następującej konfiguracji:

- wiązka pierwotna: szczeliny Sollera 5° , szczelina $1/3^{\circ}$
- wiązka rozproszona: szczelina 20 mm , szczeliny Sollera 5° , szczelina 20.1 mm , filtr $K\beta$, dwuwymiarowy detektor 2D Hybrid Pixel Array Detector HyPix-3000



Rys. 3.3. Schemat układu do jednoczesnego pomiaru XRD-DSC dyfraktometru SmartLab.

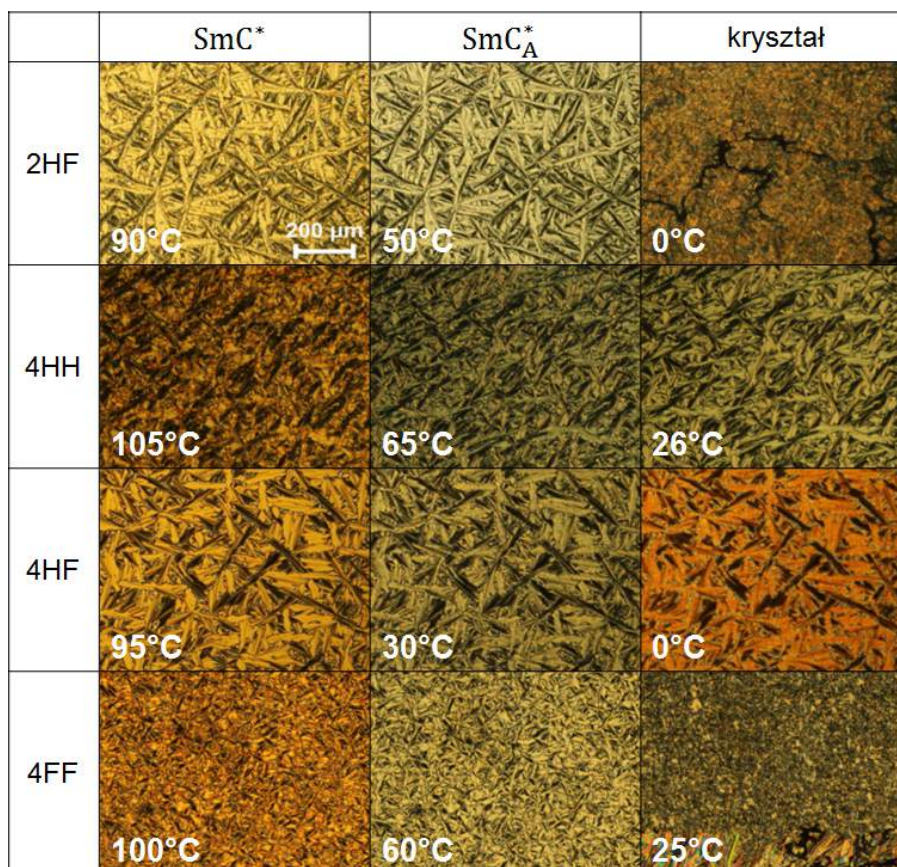
Wszystkie wyniki pomiarów XRD oraz XRD-DSC opracowano z wykorzystaniem programów WinPLOTR [97], FullProf [98], DicVol [99], Expo2014 [100] oraz komercyjnych programów OriginPro i TOPAS.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Sekwencja fazowa

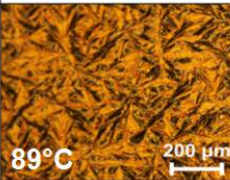
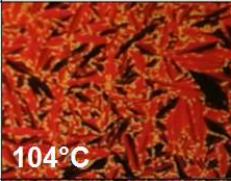
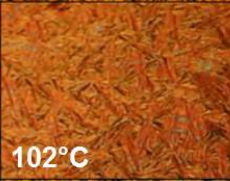
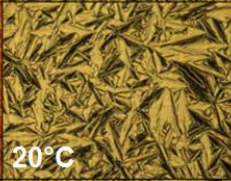
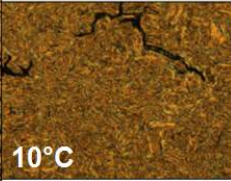
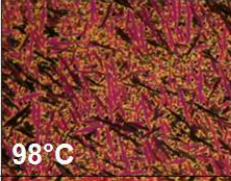
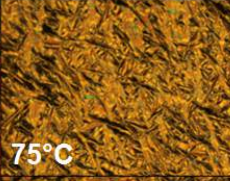
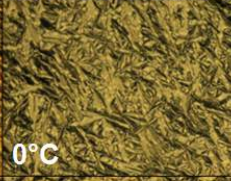
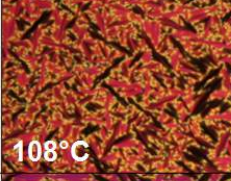
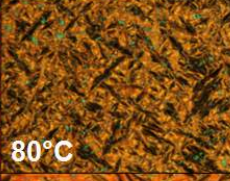
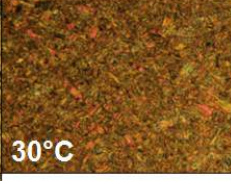
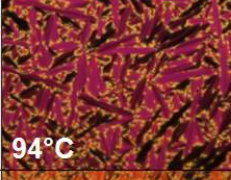
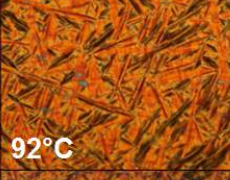
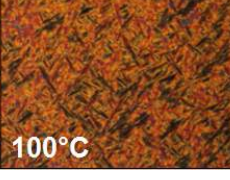
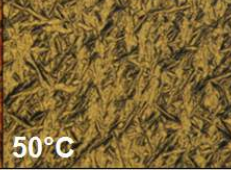
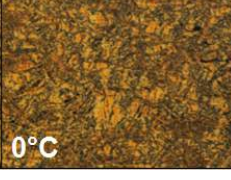
4.1.1. Wyniki POM i DSC

Przykładowe tekstury związków mX_1X_2 zaobserwowane pod mikroskopem polaryzacyjnym podczas ochładzania z szybkością $6^\circ\text{C}/\text{min}$ są przedstawione na Rys. 4.1 i 4.2, natomiast krzywe DSC wraz z wartościami temperatur przemian fazowych (T_{onset}) w funkcji szybkości zmiany temperatury dla każdego z badanych związków pokazane są na Rys. 4.3-4.12. Temperatuty przejść wyznaczone wyżej wymienionymi metodami oraz odpowiadające tym przejściom zmiany entalpii i entropii otrzymane na podstawie wyników DSC zebrano w Tabelach 4.1 i 4.2 na końcu podrozdziału. W przypadku wyników DSC temperaturę przejścia otrzymano na drodze liniowej ekstrapolacji T_{onset} do $0^\circ\text{C}/\text{min}$. Jeśli ekstrapolacja nie była możliwa, w Tabelach 4.1 i 4.2 podano wartość T_{onset} dla najmniejszej szybkości ogrzewania/ochładzania, dla której było obserwowane dane przejście. Identyfikacja faz została przeprowadzona na podstawie obserwacji tekstur i wyników XRD.

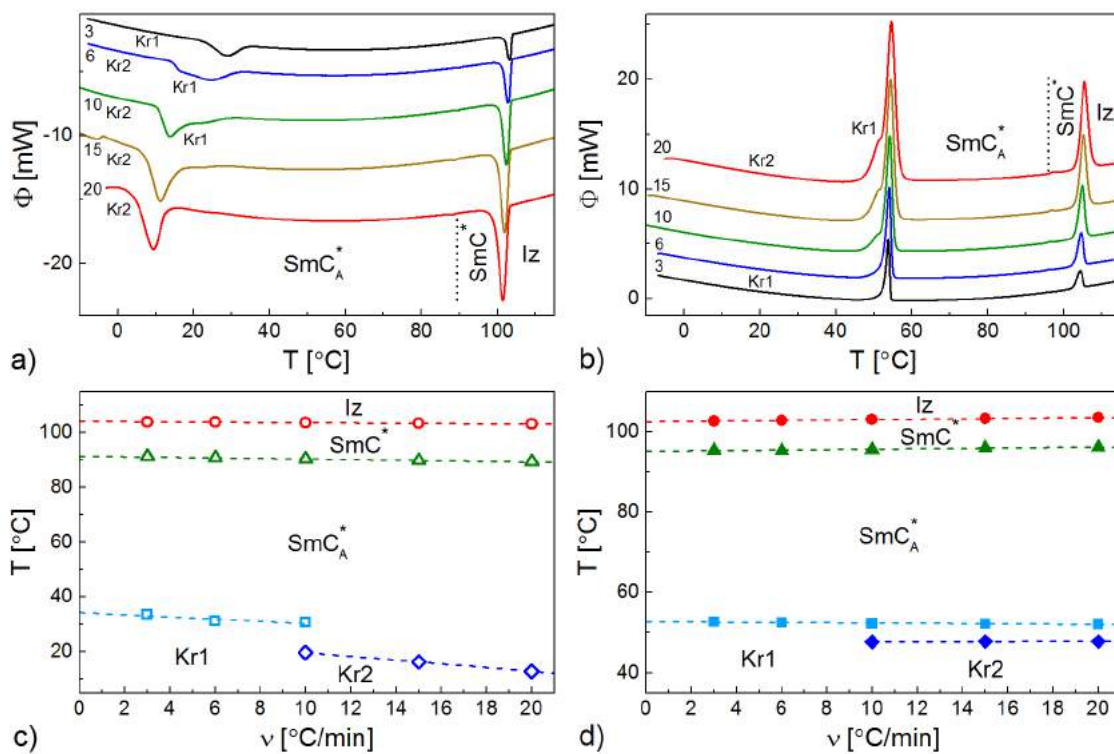


Rys. 4.1. Przykładowe tekstury mX_1X_2 ($m = 2, 4$) zarejestrowane przy ochładzaniu.

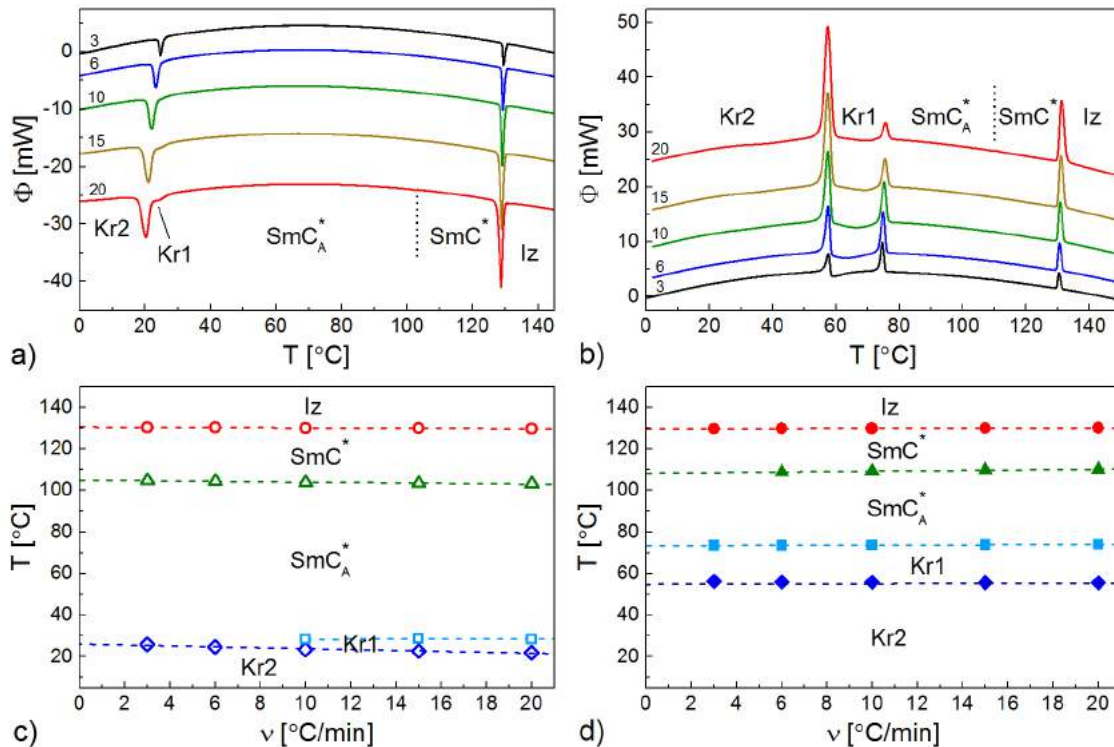
Otrzymane wyniki POM i DSC w ogólności potwierdzają sekwencje fazowe podane w literaturze [30, 44, 45]. Fazy SmC^* i SmC_A^* zaobserwowane zostały we wszystkich badanych związkach (Rys. 4.1 i 4.2). Zakres występowania antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* wynosi zawsze kilkadziesiąt stopni, natomiast zakres ferroelektrycznej fazy SmC^* zależy od długości łańcucha C_mH_{2m} . Widoczny jest efekt parzysto-nieparzysty: zakres występowania fazy SmC^* ma szerokość ok. 15-40°C dla związków o parzystym m i tylko kilka stopni dla związków o nieparzystym m . Tendencja do tworzenia paraelektrycznej fazy SmA^* wzrasta z długością łańcucha C_mH_{2m} , jej obecność została stwierdzona w wąskim zakresie temperaturowym w homologach mHF o $m = 6, 7$ oraz mFF o $m = 5, 6, 7$ (Rys. 4.2).

	SmA^*	SmC^*	SmC_A^*	kryształ
5HF	nie zaobserwowano tekstury fazy SmA^*	 89°C	 0°C	brak krystalizacji przy ochładzaniu
5FF	 104°C	 102°C	 20°C	 10°C
6HF	 98°C	 75°C	 0°C	brak krystalizacji przy ochładzaniu
6FF	 108°C	 80°C	 47°C	 30°C
7HF	 94°C	 92°C	 -25°C	brak krystalizacji przy ochładzaniu
7FF	 105°C	 100°C	 50°C	 0°C

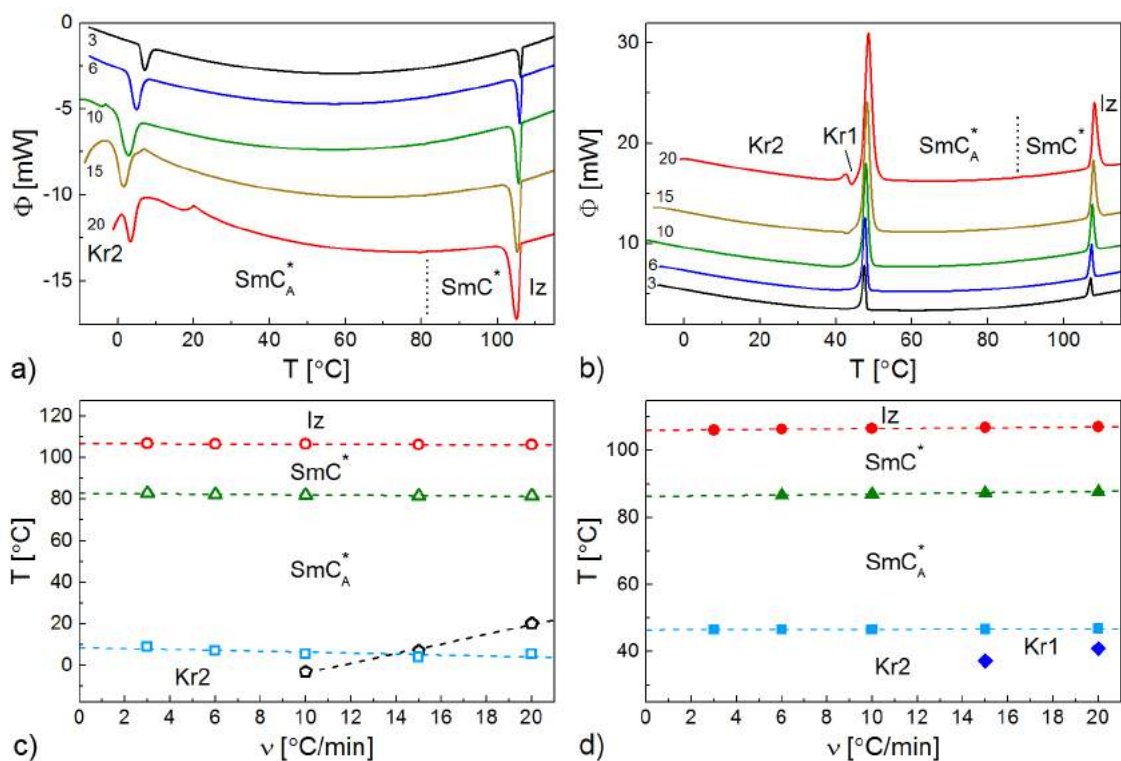
Rys. 4.2. Przykładowe tekstury mX_1X_2 ($m = 5, 6, 7$) zarejestrowane przy ochładzaniu.



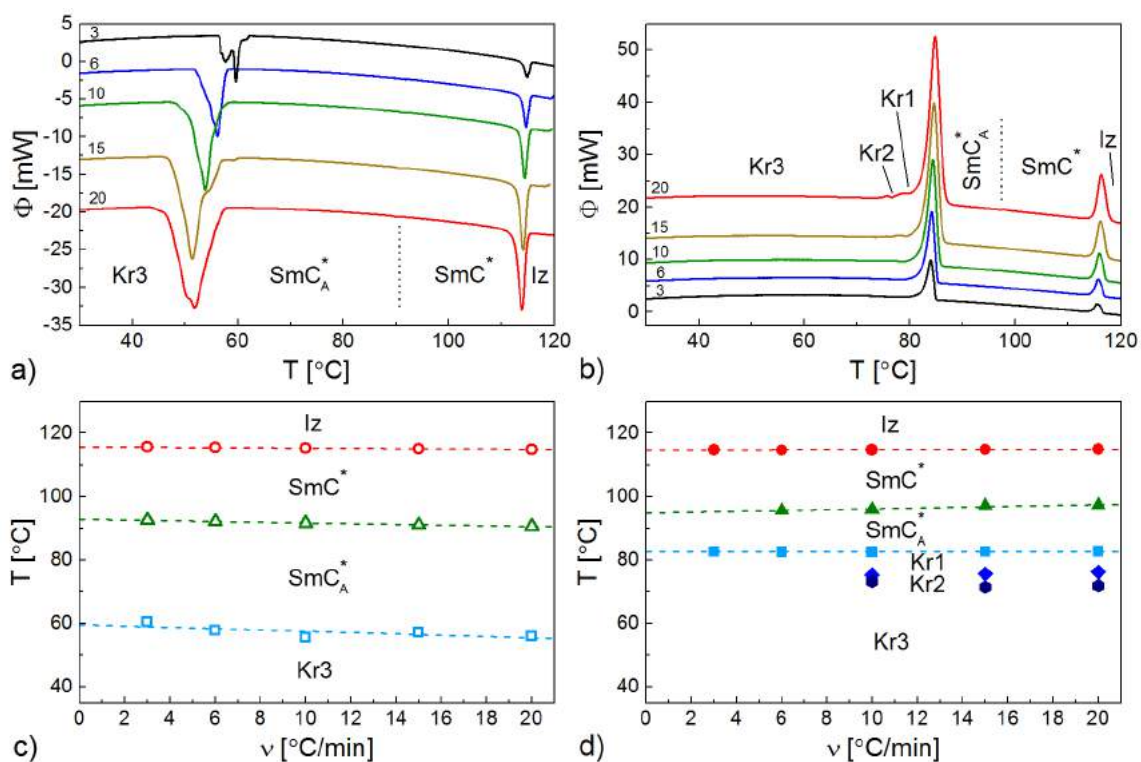
Rys. 4.3. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 2HF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



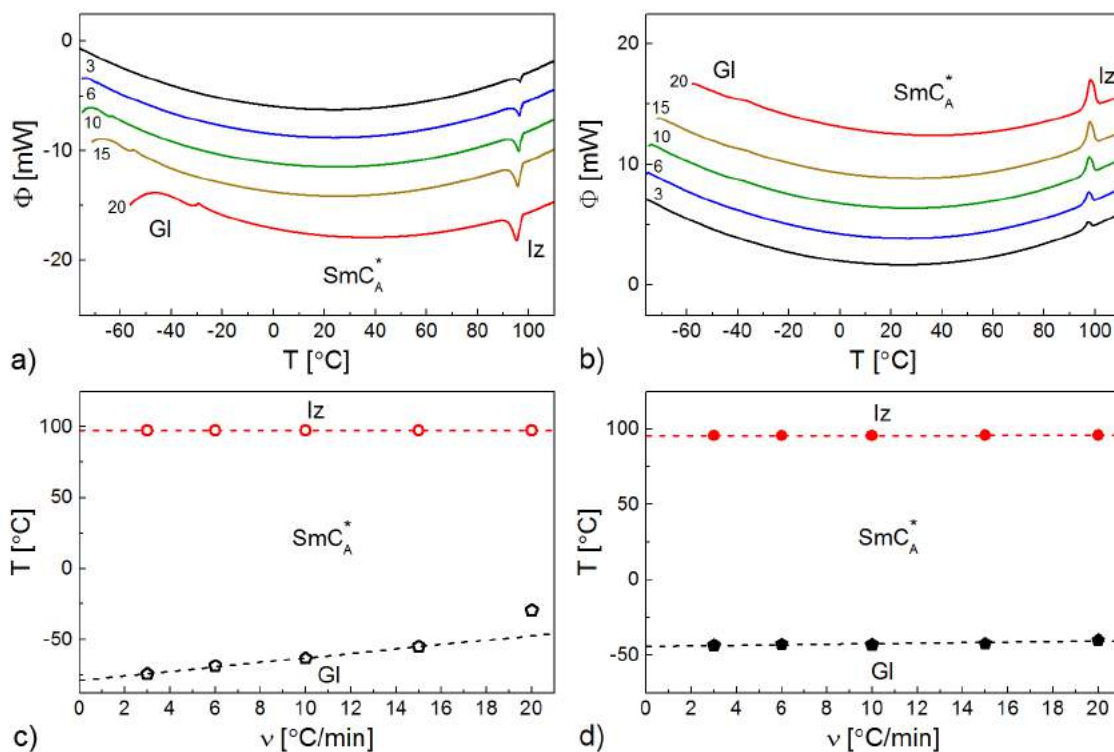
Rys. 4.4. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 4HH (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



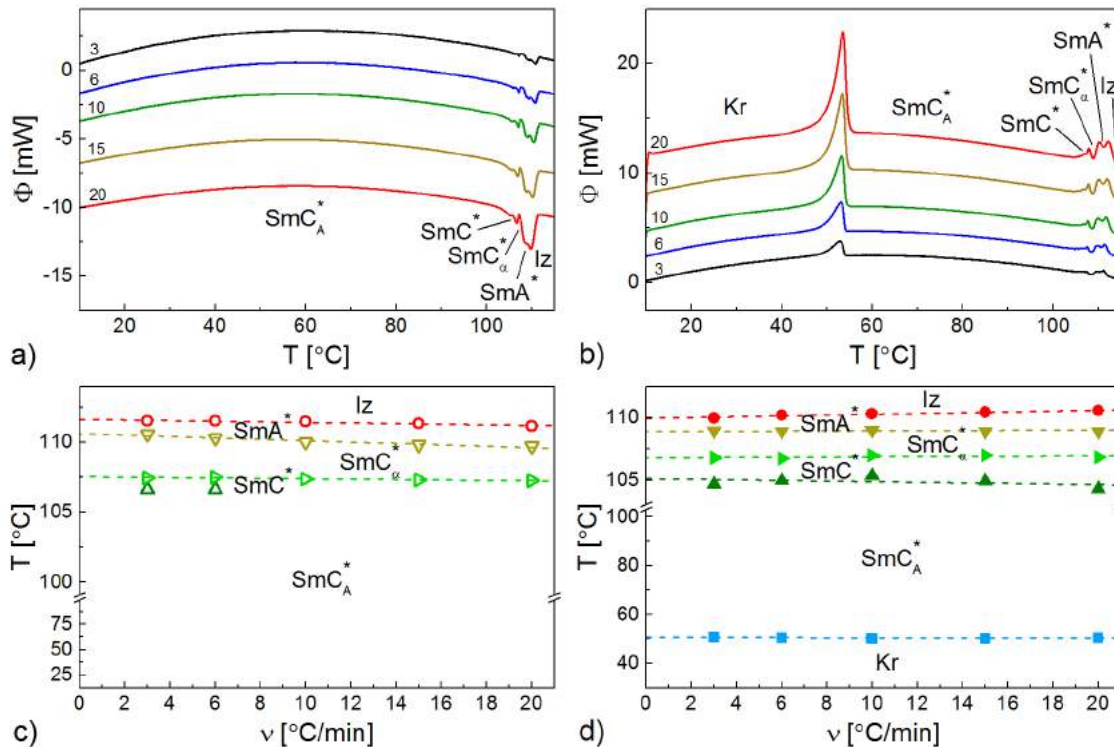
Rys. 4.5. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 4HF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



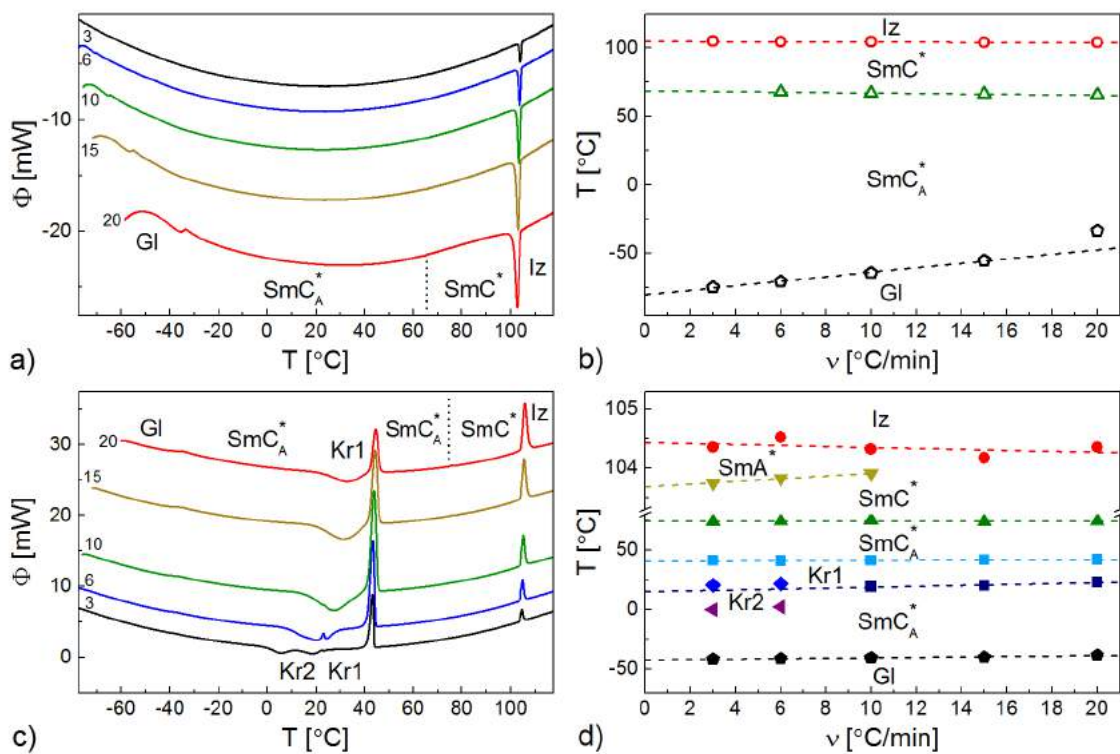
Rys. 4.6. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 4FF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



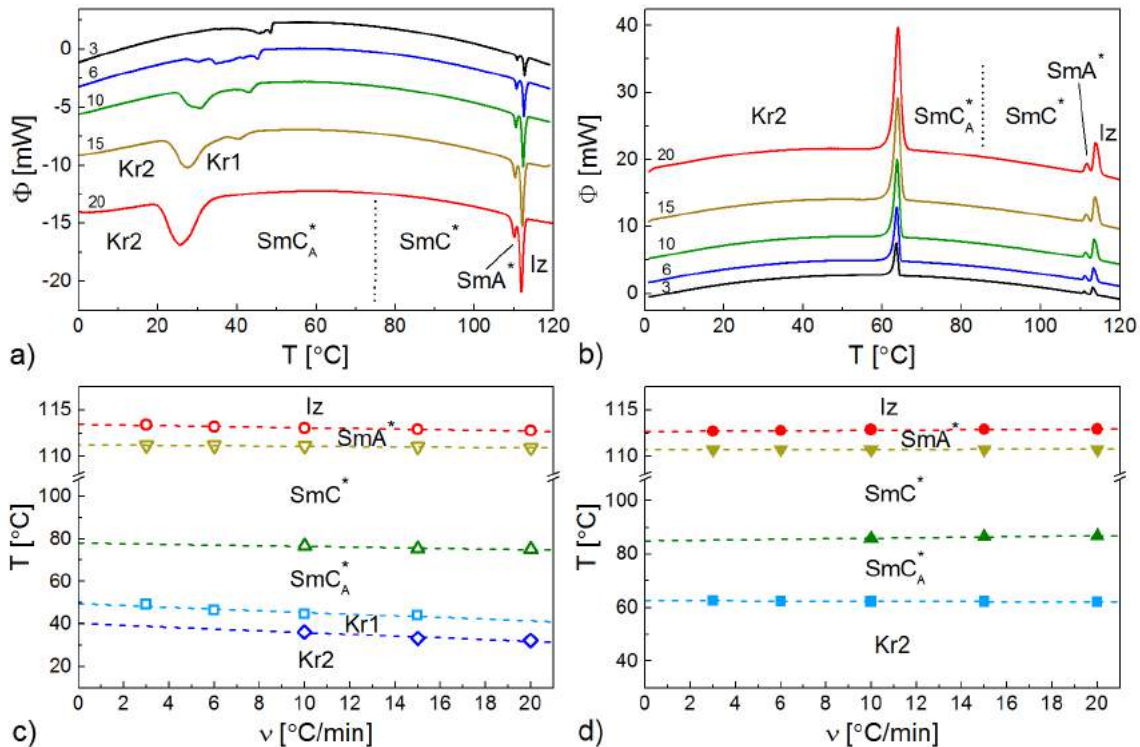
Rys. 4.7. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 5HF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



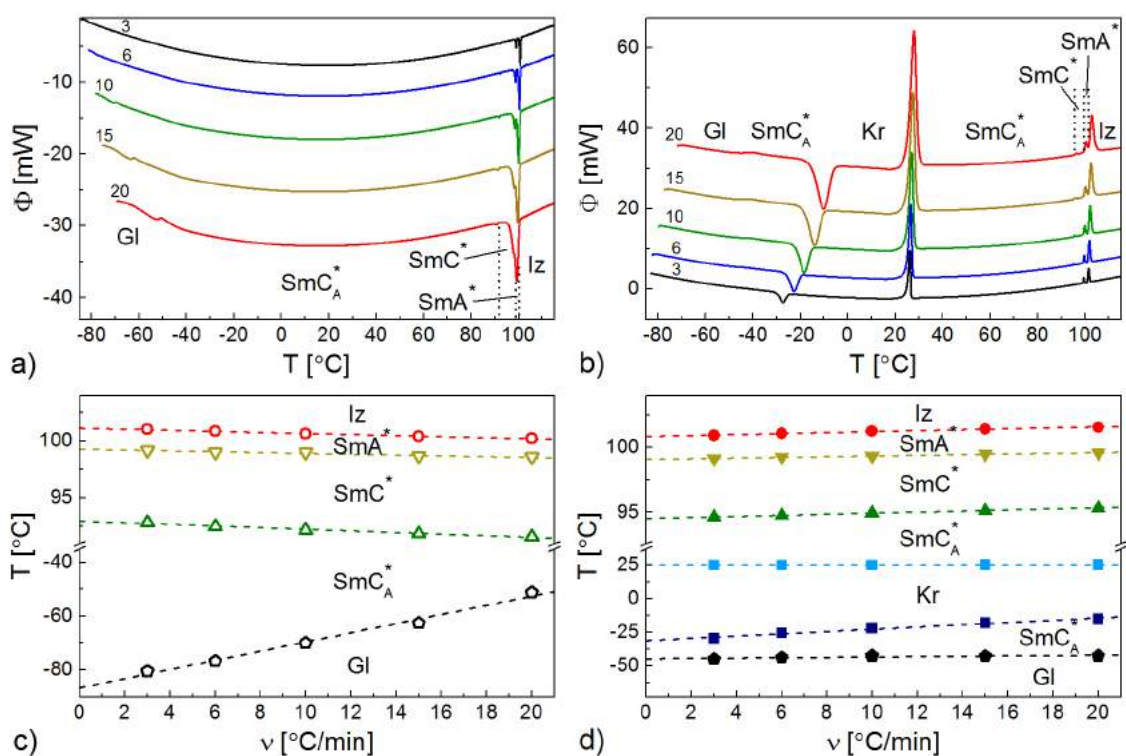
Rys. 4.8. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 5FF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



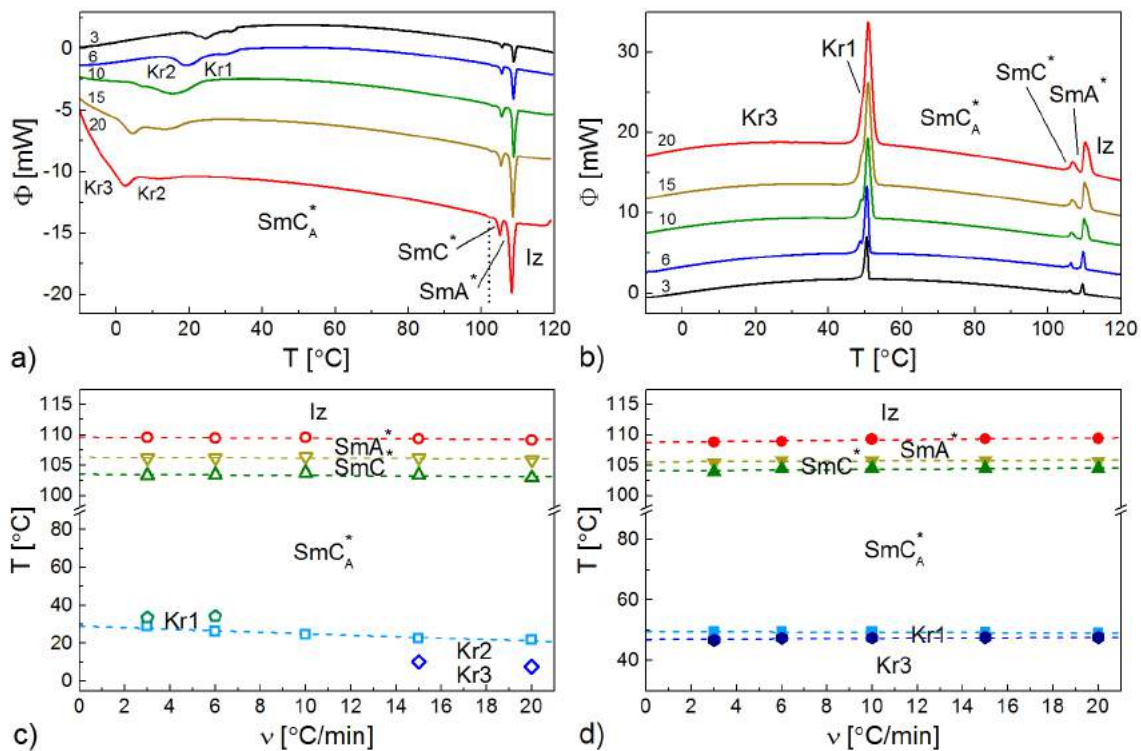
Rys. 4.9. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 6HF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



Rys. 4.10. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 6FF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



Rys. 4.11. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 7HF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).



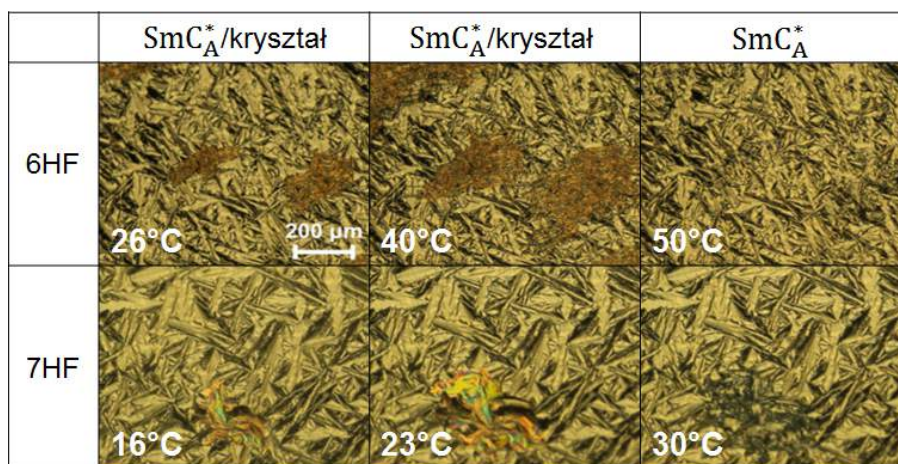
Rys. 4.12. Krzywe DSC (a, b) i wyznaczone na ich podstawie temperatury przemian fazowych 7FF (c, d) podczas ochładzania (a, c) i ogrzewania (b, d).

Na podstawie literatury [30, 44, 45] spodziewano się występowania paraelektrycznej fazy SmA^* także w związku 5HF, jednak nie zaobserwowano jej tekstury (Rys. 4.2) a na krzywych DSC widoczne było jedynie przejście między fazą smektyczną a cieczą izotropową (Rys. 4.7). Z kolei na krzywych DSC dla 5FF (Rys. 4.8) widoczne było dodatkowe przejście wskazujące na występowanie w bardzo wąskim zakresie temperatury czwartej fazy/sub-fazy smektycznej, którą mogła być SmC_α^* , SmC_{FI1}^* lub SmC_{FI2}^* . Biorąc pod uwagę wyniki pomiaru FDDS (rozdz. 4.4.2) i odpowiedź napięciową tego związku na sygnał trójkątny zmierzony w wąskim zakresie poniżej temperatury klarowania [101], dodatkową fazę zidentyfikowano ostatecznie jako sub-fazę SmC_α^* .

Temperatura klarowania i temperatury przejść między fazami smektycznymi w szeregu mHF są niższe niż dla analogicznych przemian w szeregu mFF, natomiast w 4HH są o 10-20°C wyższe niż w 4HF i 4FF. Wartości bezwzględne zmian entalpii ΔH towarzyszące przemianie $\text{Iz} \rightarrow \text{SmC}^*$ wynoszą 7-9 J/g i są nieznacznie większe niż podczas przemiany $\text{Iz} \rightarrow \text{SmA}^*$ ($\Delta H = 3-6$ J/g). Dla przejścia $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$ wartość ΔH nie przekracza 1 J/g i dla niektórych związków anomalia na krzywej DSC była zbyt słabo widoczna, by wyznaczyć jego efekt cieplny.

Liczba atomów fluoru w aromatycznym rdzeniu i długość łańcucha C_mH_{2m} mają też wpływ na proces krystalizacji i tendencję do przejścia szklistego. 4HH i wszystkie homologi z szeregu mFF ulegają krystalizacji podczas ochładzania (Rys. 4.1 i 4.2). Szybkość krystalizacji 5FF jest na tyle niska, że podczas pomiaru POM z szybkością 6°C/min próbka ulegała częściowej krystalizacji, po czym poniżej ok. 0°C proces ten ulegał zatrzymaniu, prawdopodobnie ze względu na zeszklenie się fazy SmC_A^* . Z tego względu podczas pomiarów POM i DSC dla tego związku, po ochłodzeniu do 10°C próbkę utrzymywano w tej temperaturze aż do zakończenia krystalizacji, a następnie prowadzono dalszy pomiar przy ogrzewaniu. Homologi mHF o $m = 2$ i 4 również krystalizują podczas ochładzania (Rys. 4.1), jednak dla $m = 4$ przy szybkości 10°C/min i większej, na krzywych DSC pojawia się dodatkowa anomalia w kształcie stopnia, wskazująca na przejście szkliste (Rys. 4.5a). W przypadku homologów mHF o $m = 5, 6, 7$ podczas ochładzania próbki nie zachodzi krystalizacja (Rys. 4.2) i faza SmC_A^* ulega zeszkleniu. Temperatura przejścia w stan szklisty rośnie wraz ze wzrostem szybkości ochładzania, ale temperatura mięknięcia szkła nie zależy znacząco od szybkości ogrzewania (Rys. 4.7, 4.9, 4.11). Przy dalszym ogrzewaniu, powyżej temperatury mięknięcia szkła, substancje 6HF i 7HF ulegają zimnej krystalizacji, przy czym T_{onset} rośnie z szybkością ogrzewania. Częściowa zimna krystalizacja związków 6HF i 7HF widoczna jest także pod mikroskopem polaryzacyjnym (Rys. 4.13).

Zimnej krystalizacji 5HF nie zaobserwowano w pomiarach POM i DSC, jednak pojawienie się fazy krystalicznej przy ogrzewaniu było widoczne na dyfraktogramach. Można to wytłumaczyć tym, że pomiar XRD dla próbek w kapilarze trwał znacznie dłużej, niż pomiary POM i DSC (ok. 30 min na rejestrację dyfraktogramu), dzięki czemu próbka zdążyła przejść do fazy krystalicznej. Wskazuje to na znacznie dłuższy czas potrzebny na zimną krystalizację 5HF, niż w przypadku 6HF i 7HF. Interesujące jest to, że w obu badanych szeregach mHF i mFF zdecydowanie najniższą szybkość krystalizacji wykazuje homolog o $m = 5$. Aby dokładniej określić wpływ struktury cząsteczkowej na proces krystalizacji, przeprowadzono szczegółowe badania kinetyki krystalizacji związków 5HF i 5FF oraz analogicznych homologów o $m = 7$. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w rozdz. 4.2.

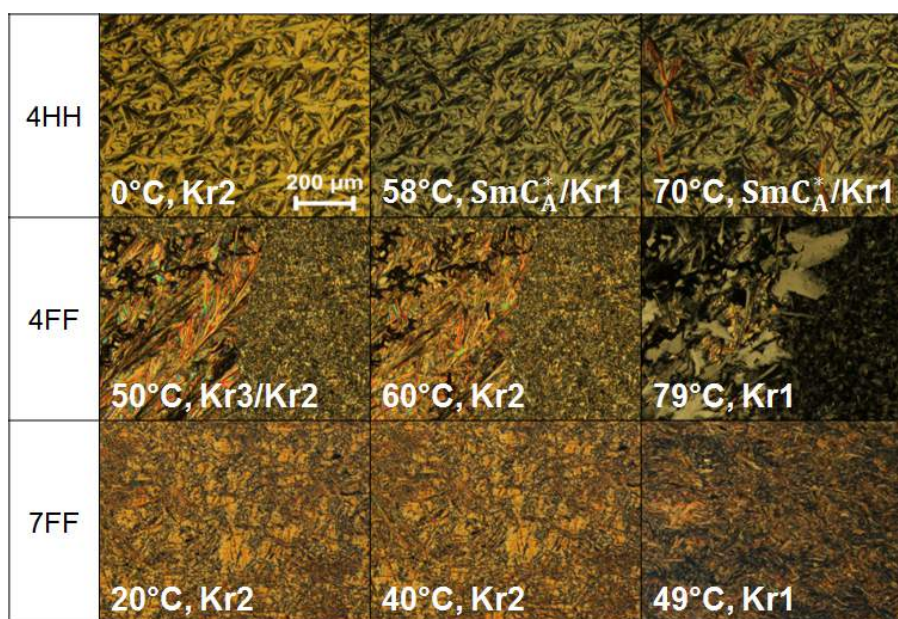


Rys. 4.13. Przykładowe tekstury zarejestrowane w trakcie zimnej krystalizacji związków 6HF i 7HF podczas ogrzewania z szybkością 6°C/min.

Dla większości związków na krzywych DSC widoczny jest polimorfizm faz krystalicznych. W przypadku 2HF, 4HH, 4FF, 6FF i 7FF dla niektórych szybkości ochładzania obserwuje się dwie nakładające się szerokie egzotermiczne anomalie, podobnie jest dla zimnej krystalizacji 6HF zachodzącej przy szybkości ogrzewania 3 i 6° C/min. Wskazuje to na zachodzenie dwuetapowej krystalizacji bądź też występowanie dwóch lub trzech (tylko w przypadku 7FF) faz krystalicznych. Dla 2HF, 4HF i 7FF podczas ogrzewania można stwierdzić obecność dwóch faz krystalicznych, przy czym przejście między nimi zachodzi kilka stopni poniżej temperatury topnienia, natomiast w 4FF obserwuje się trzy różne fazy krystaliczne. Obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym umożliwiają rozróżnienie faz krystalicznych tylko w przypadku związków 4HH, 4FF i 7FF (Rys. 4.14).

W związku 4HH przy ogrzewaniu występuje proces rekrytalizacji. Na krzywych DSC dla 4HH (Rys. 4.4) widoczne są dwie endotermiczne anomalie, z których druga ma mniejszą powierzchnię od pierwszej i różnica ta rośnie z szybkością ogrzewania. Porównanie wyników DSC z teksturami 4HH otrzymanymi podczas ogrzewania z szybkością $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Rys. 4.14) pozwala stwierdzić, że pierwsza anomalia ($T_{onset} = 56^{\circ}\text{C}$) odpowiada topnieniu $\text{Kr2} \rightarrow \text{SmC}_A^*$. Faza SmC_A^* jest w tym zakresie temperaturowym metastabilna i ulega krystalizacji do innej fazy krystalicznej Kr1, co jest widoczne na krzywej DSC jako słabo zaznaczone szerokie minimum między przemianami endotermicznymi. Drugie maksimum ($T_{onset} = 73^{\circ}\text{C}$) związane jest z topnieniem fazy Kr1. Z pomiarów POM wynika, że przy szybkości ogrzewania $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ próbka ulega tylko częściowej rekrytalizacji zanim osiągnięta zostanie temperatura topnienia fazy Kr1. Tłumaczy to, dlaczego entalpia związana z drugim topnieniem wydaje się maleć z szybkością ogrzewania - efekt cieplny przemiany jest coraz mniejszy, ponieważ coraz mniejsza objętość próbki znajduje się w fazie krystalicznej.

Wartości ΔH towarzyszące krystalizacji i topnieniu wynoszą ok. $20\text{--}40\text{ J/g}$ i są o rząd wielkości większe niż dla przejść między fazami smektycznymi i dla przejścia do cieczy izotropowej. Wyznaczenie ΔH w przypadku dwuetapowej krystalizacji było utrudnione ze względu na nakładanie się anomalii, dlatego efekt cieplny oszacowano tylko dla tych szybkości zmian temperatury, dla których widoczne było pojedyncze minimum. Wyznaczenie zmian entalpii związanych z przejściami między fazami krystalicznymi w 2HF, 4HF i 4FF uniemożliwiało bliskie sąsiedztwo większego maksimum odpowiadającego topnieniu.



Rys. 4.14. Przykładowe tekstury związków 4HH, 4FF i 7FF zarejestrowane podczas ogrzewania.

Tabela 4.1. Temperatury i efekty cieplne przemian fazowych związków mX_1X_2 ($m = 2, 4, 5$).

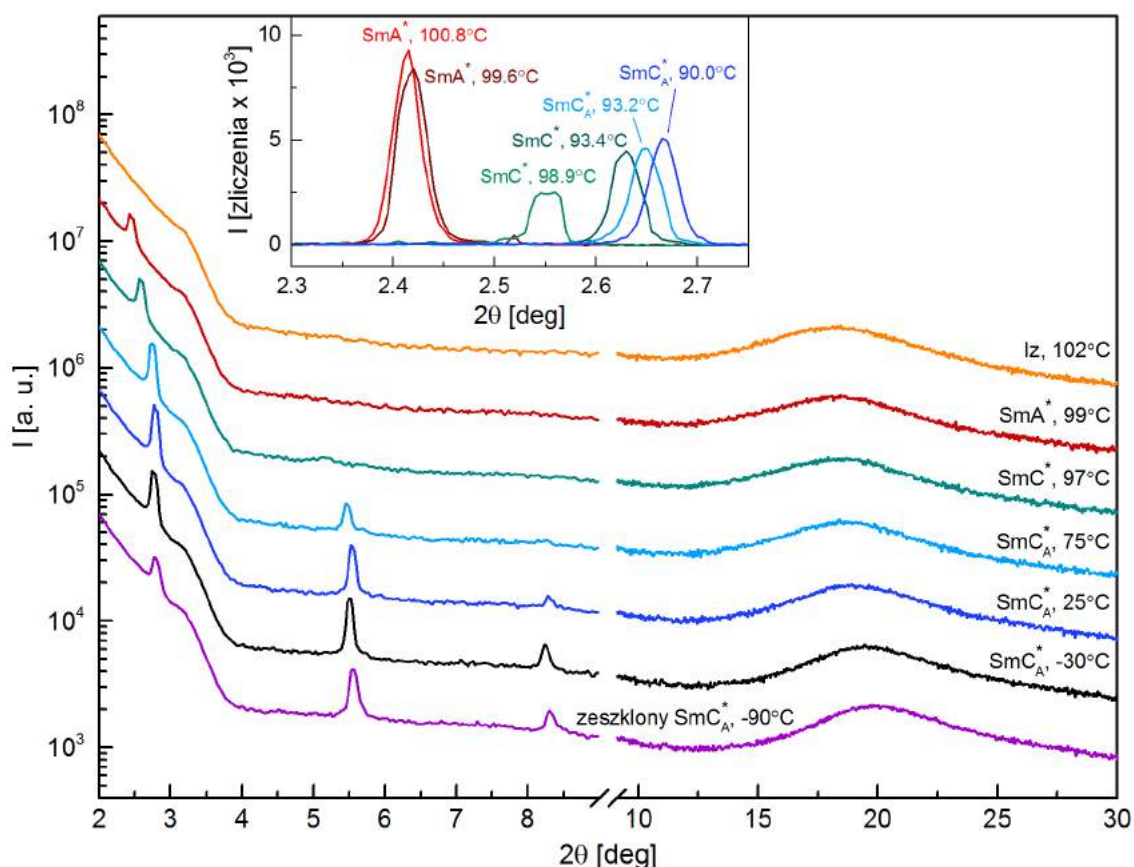
związek	przemiana	T^{POM} [°C]	T^{DSC} [°C]	ΔH [J/g]	ΔS [mJ/(g·K)]
2HF ochładzanie	$Iz \rightarrow SmC^*$	99.7	104.0	-8.51	-22.7
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	83.5	91.4	-0.07	-0.19
	$SmC_A^* \rightarrow Kr1$	-	34	-20.3	-67.8
	$SmC_A^* \rightarrow Kr2$	30.2	26.3	-10.6	-37.0
2HF ogrzewanie	$Kr2 \rightarrow Kr1$	46.0	47.6	-	-
	$Kr1 \rightarrow SmC_A^*$	52.3	52.6	24.4	74.8
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	95.3	95.1	0.07	0.19
	$SmC^* \rightarrow Iz$	101.0	102.4	8.76	23.2
4HH ochładzanie	$Iz \rightarrow SmC^*$	126.1	130.4	-8.77	-21.8
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	93.0	104.8	-0.05	-0.13
	$SmC_A^* \rightarrow Kr1$	26.2	28.3	-2.09	-6.94
	$Kr1 \rightarrow Kr2$	23.2	26.0	-15.8	-53.1
4HH ogrzewanie	$Kr2 \rightarrow Kr1$	55.9	56.3	23.6	71.5
	$Kr1 \rightarrow SmC_A^*$	73.0	73.4	12.6	36.2
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	109.0	108.3	0.07	0.17
	$SmC^* \rightarrow Iz$	127.5	129.6	9.04	22.4
4HF ochładzanie	$Iz \rightarrow SmC^*$	101.7	106.8	-7.32	-19.3
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	74.3	82.7	-0.06	-0.17
	$SmC_A^* \rightarrow Kr2$	5.1	9	-12.5	-28.8
4HF ogrzewanie	$Kr2 \rightarrow Kr1$	-	39	-	-
	$Kr1 \rightarrow SmC_A^*$	45.5	46.4	25.8	80.3
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	86.7	86.3	0.06	0.16
	$SmC^* \rightarrow Iz$	103.8	106.0	7.50	19.7
4FF ochładzanie	$Iz \rightarrow SmC^*$	109.8	115.7	-7.34	-18.9
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	82.8	92.8	-0.05	-0.13
	$SmC_A^* \rightarrow Kr3$	48	59.6	-36.7	-113
4FF ogrzewanie	$Kr3 \rightarrow Kr2$	55	73	-	-
	$Kr2 \rightarrow Kr1$	75.5	75	-	-
	$Kr1 \rightarrow SmC_A^*$	82.3	82.5	35.1	98.1
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	93.7	94.8	0.05	0.14
	$SmC^* \rightarrow Iz$	110.8	114.6	7.62	19.6
5HF ochładzanie	$Iz \rightarrow SmC^*$	92.3	97.3	-6.36	-17.2
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	88.6	-	-	-
	$SmC_A^* \rightarrow Gl$	-	-78.8	-	-
5HF ogrzewanie	$Gl \rightarrow SmC_A^*$	-	-44.3	-	-
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	95.7	-	-	-
	$SmC^* \rightarrow Iz$	96.7	95.5	6.25	16.8
5FF ochładzanie	$Iz \rightarrow SmA^*$	104.5	111.6	-3.05	-7.96
	$SmA^* \rightarrow SmC_\alpha^*$	103.0	110.6	-2.42	-6.32
	$SmC_\alpha^* \rightarrow SmC^*$	-	107.5	-0.80	-2.09
	$SmC^* \rightarrow SmC_A^*$	101.6	106.6	-0.82	-2.16
	$SmC_A^* \rightarrow Kr$	11	-	-14.3	-50.4
5FF ogrzewanie	$Kr \rightarrow SmC_A^*$	52.4	50.5	24.7	75.7
	$SmC_A^* \rightarrow SmC^*$	104.8	105.1	1.01	2.67
	$SmC^* \rightarrow SmC_\alpha^*$	-	106.8	0.98	2.57
	$SmC_\alpha^* \rightarrow SmA^*$	105.1	108.9	2.34	6.10
	$SmA^* \rightarrow Iz$	106.6	109.9	3.34	8.69

Tabela 4.2. Temperatury i efekty cieplne przemian fazowych związków mX_1X_2 ($m = 6, 7$).

związek	przemiana	T^{POM} [°C]	T^{DSC} [°C]	ΔH [J/g]	ΔS [mJ/(g·K)]
6HF ochładzanie	Iz $\rightarrow$ SmA*	98.0	104.8	-6.29	-16.7
	SmA* $\rightarrow$ SmC*	97.2	-	-	-
	SmC* $\rightarrow$ SmC _A *	55.8	68.8	-0.04	-0.12
	SmC _A * $\rightarrow$ Gl	-	-80.1	-	-
6HF ogrzewanie	Gl $\rightarrow$ SmC _A *	-	-42.4	-	-
	SmC _A * $\rightarrow$ Kr2	15.4	15	-	-
	SmC _A * $\rightarrow$ Kr1	-	10	-	-
	Kr2 $\rightarrow$ Kr1	-	21.3	-	-
	Kr1 $\rightarrow$ SmC _A *	41.8	40.9	40.3	127
	SmC _A * $\rightarrow$ SmC*	71.5	74.6	0.04	0.12
	SmC* $\rightarrow$ SmA*	100.0	103.7	0.64	1.7
	SmA* $\rightarrow$ Iz	100.4	104.4	5.17	13.7
6FF ochładzanie	Iz $\rightarrow$ SmA*	109.0	113.4	-5.24	-13.6
	SmA* $\rightarrow$ SmC*	107.0	111.2	-1.54	-4.02
	SmC* $\rightarrow$ SmC _A *	61.9	78	-	-
	SmC _A * $\rightarrow$ Kr1	40.9	49	-25.3	-74.0
	Kr1 $\rightarrow$ Kr2	-	40	-	-
6FF ogrzewanie	Kr2 $\rightarrow$ SmC _A *	61.6	62.5	28.9	85.9
	SmC _A * $\rightarrow$ SmC*	84.5	85.0	-	-
	SmC* $\rightarrow$ SmA*	108.6	110.7	1.35	3.52
	SmA* $\rightarrow$ Iz	110.5	112.7	5.33	13.8
7HF ochładzanie	Iz $\rightarrow$ SmA*	94.5	101.1	-4.30	-11.5
	SmA* $\rightarrow$ SmC*	92.9	99.3	-1.17	-3.1
	SmC* $\rightarrow$ SmC _A *	85.2	93.0	-0.08	-0.23
	SmC _A * $\rightarrow$ Gl	-	-87	-	-
7HF ogrzewanie	Gl $\rightarrow$ SmC _A *	-	-45	-	-
	SmC _A * $\rightarrow$ Kr	4	-31	-17.3	-69.9
	Kr $\rightarrow$ SmC _A *	26.4	24.8	31.4	104
	SmC _A * $\rightarrow$ SmC*	93.5	94.5	0.10	0.28
	SmC* $\rightarrow$ SmA*	97.9	99.1	0.97	2.6
	SmA* $\rightarrow$ Iz	99.8	100.8	4.48	11.9
7FF ochładzanie	Iz $\rightarrow$ SmA*	105.6	109.6	-4.59	-12.0
	SmA* $\rightarrow$ SmC*	102.2	106.3	-1.04	-2.74
	SmC* $\rightarrow$ SmC _A *	99.4	103.6	-0.07	-0.18
	SmC _A * $\rightarrow$ Kr1	25.4	33	-	-
	Kr1 $\rightarrow$ Kr2	-	29.1	-18.4	-63.8
	Kr2 $\rightarrow$ Kr3	-	10	-	-
7FF ogrzewanie	Kr3 $\rightarrow$ Kr1	48.1	46.9	3.90	12.1
	Kr1 $\rightarrow$ SmC _A *	49.8	49.6	26.5	81.8
	SmC _A * $\rightarrow$ SmC*	103.4	104.1	0.02	0.92
	SmC* $\rightarrow$ SmA*	104.9	105.6	1.24	3.27
	SmA* $\rightarrow$ Iz	107.8	108.8	4.75	12.4

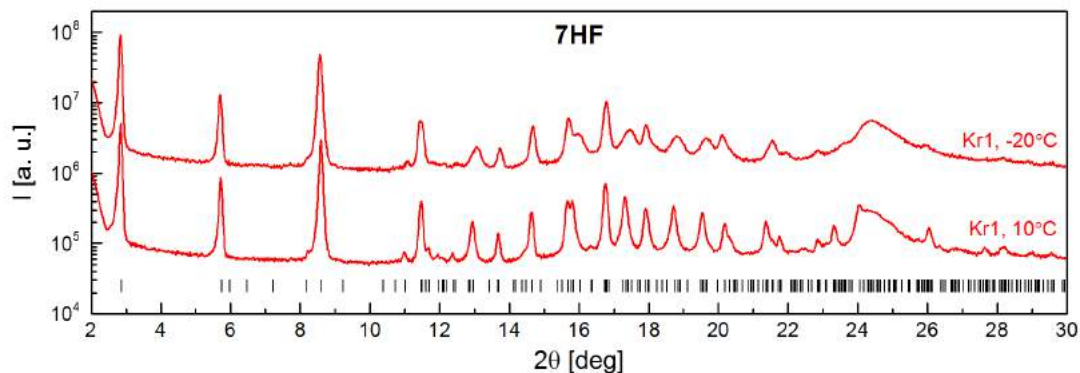
4.1.2. Dyfraktogramy faz ciekłokrystalicznych i krystalicznych

Przykładowe dyfraktogramy cieczy izotropowej oraz ciekłokrystalicznych faz SmA^* , SmC^* i SmC_A^* (dla związku 7HF) przedstawiono na Rys. 4.15. Wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się zwięzanie maksimum przy $2\theta = 18\text{--}20^\circ\text{C}$ i przesuwanie się go w kierunku wyższych kątów, co jest związane odpowiednio ze wzrostem długości korelacji opisującej pozycyjne uporządkowanie bliskiego zasięgu w obrębie warstw i ze zmniejszeniem średnich odległości między długimi osiami cząsteczek. Na dyfraktogramach faz smektycznych widoczny jest wąski refleks przy $2\theta = 2.5\text{--}3^\circ$, który pochodzi od uporządkowania molekuł w warstwy, a jego położenie jest związane z grubością tych warstw równaniem Braggów (20). Temperaturowa zależność grubości warstw smektycznych otrzymana na podstawie pomiarów XRD umożliwia wyznaczenie temperatur przejść między fazami smektycznymi (rozdz. 4.3). W antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* refleksy wyższych rzędów (przy $2\theta = 5.5^\circ$ oraz 8.3°) mają większe natężenie, niż w fazie ferroelektrycznej SmC^* bądź paraelektrycznej SmA^* , co dowodzi, że faza SmC_A^* wykazuje największy stopień warstwowego uporządkowania molekuł.



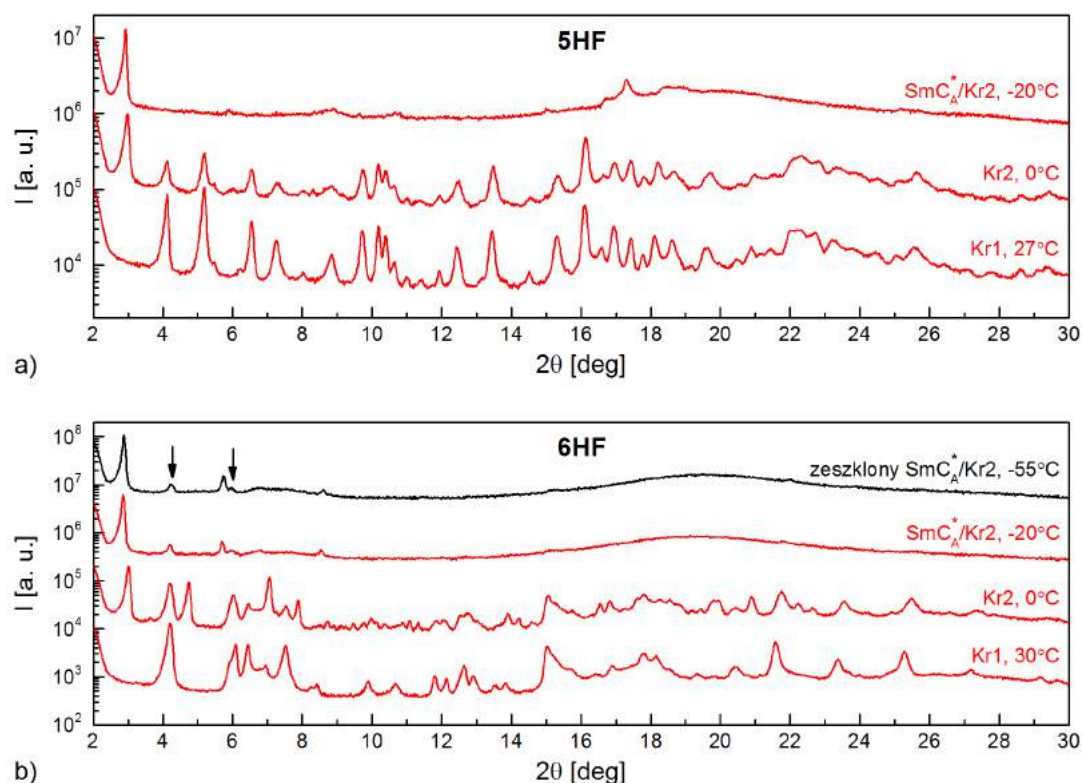
Rys. 4.15. Dyfraktogramy 7HF zarejestrowane przy ochładzaniu w geometrii poziomej rotującej kapilary. Wstawka przedstawia dyfraktogramy w zakresie $2\theta < 2.75^\circ$, wykonane w geometrii wiązki równoległej.

Dla związku 7HF podczas ochładzania dochodzi do zeszklenia antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* . Obok wyników DSC dowodzą tego również dyfraktogramy zarejestrowane w niskich temperaturach (-90°C na Rys. 4.15). Typowe dla kryształu dyfraktogramy, złożone z wielu wąskich refleksów, są obserwowane dopiero podczas ogrzewania (Rys. 4.16). Dla 7HF udało się przeprowadzić wskaźnikowanie dyfraktogramu fazy krystalicznej. Wyznaczone w 10°C parametry rombowej komórki elementarnej wynoszą $a = (15.22 \pm 0.02) \text{ \AA}$, $b = (61.6 \pm 0.2) \text{ \AA}$, $c = (8.308 \pm 0.005) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



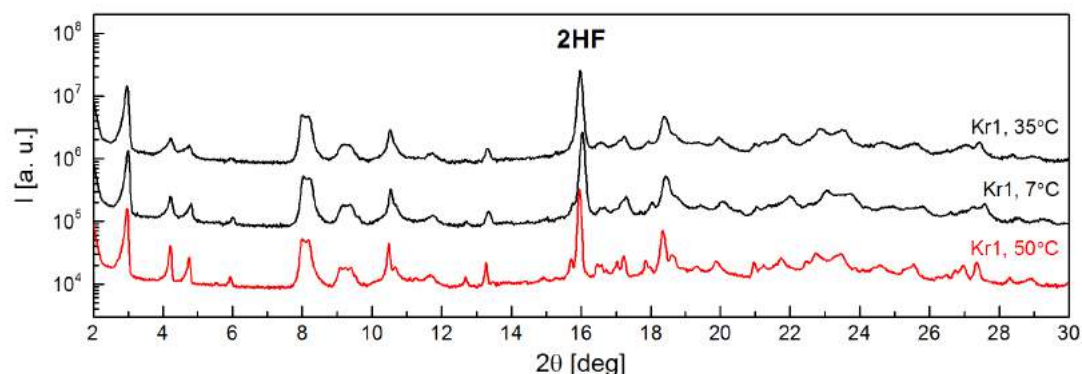
Rys. 4.16. Dyfraktogramy fazy krystalicznej związku 7HF przy ogrzewaniu. Dla dyfraktogramu zarejestrowanego w 10°C zaznaczono położenia refleksów dla rombowej komórki elementarnej.

Takie samo zachowanie jak związki 7HF wykazują homologi 5HF i 6HF. Fazy krystaliczne 5HF mogły zostać zbadane wyłącznie metodą XRD z powodu czasu krystalizacji znacznie dłuższego niż dla pozostałych badanych związków. Dyfraktogramy Kr2 i Kr1 związku 5HF (Rys. 4.17a) różnią się obecnością refleksu przy $2\theta = 3^\circ$, który ma podobne położenie jak refleks od fazy SmC_A^* , lecz nie jest z nim tożsamy, co wykazano podczas badania kinetyki zimnej krystalizacji (rozdz. 4.2.3). Dla związku 6HF na dyfraktogramach zarejestrowanych przy ochładzaniu można zaobserwować słabe refleksy od fazy krystalicznej (zaznaczone strzałkami na Rys. 4.17b), wskazujące na to, że proces krystalizacji się rozpoczął, lecz został wstrzymany przez dalsze obniżanie temperatury i zeszklenie tej objętości próbki, która nadal była w fazie SmC_A^* . Jest to podobna sytuacja, jaką zaobserwowano pod mikroskopem polaryzacyjnym dla 5FF. Do całkowitej krystalizacji 6HF dochodzi dopiero podczas ogrzewania. Na dyfraktogramach 6HF można rozróżnić dwie fazy krystaliczne, odpowiadające dwóm szerokim minimom na krzywej DSC dla szybkości ogrzewania $3^\circ\text{C}/\text{min}$.



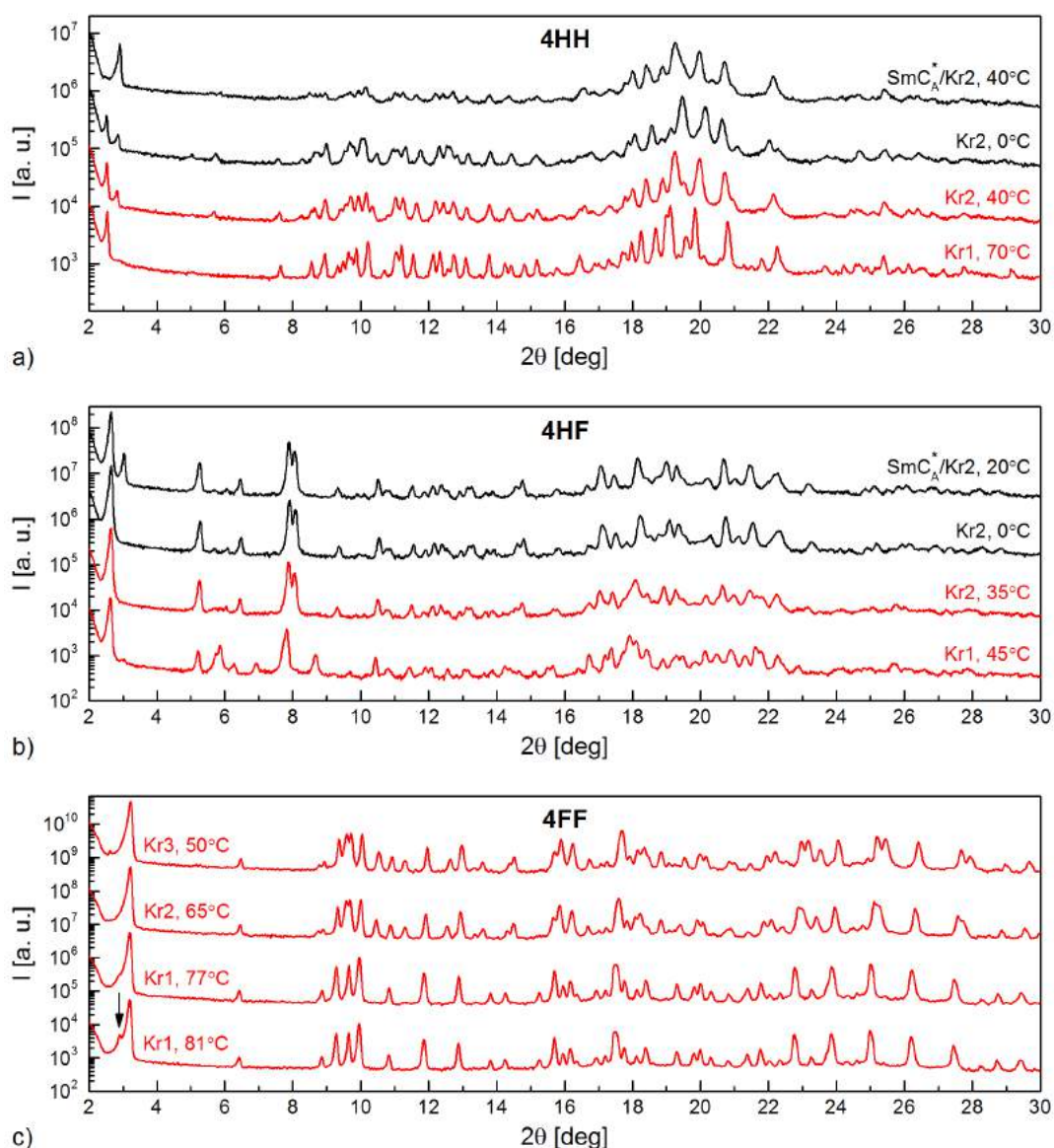
Rys. 4.17. Dyfraktogramy faz krystalicznych związków 5HF (a) oraz 6HF (b) zmierzone przy ochładzaniu (czarna linia) i ogrzewaniu (czerwona linia).

Dla 2HF (Rys. 4.18) stwierdzono obecność jednej fazy krystalicznej. Na krzywych DSC dla tego związku obserwuje się przejście między dwiema fazami krystalicznymi Kr2 i Kr1, jednak tylko przy szybkościach nie mniejszych niż 6°C/min. Metastabilny charakter fazy Kr2 przy ochładzaniu i szybkie przejście do fazy Kr1 sprawiły, że nie było możliwe zaobserwowanie tej fazy w pomiarze XRD.



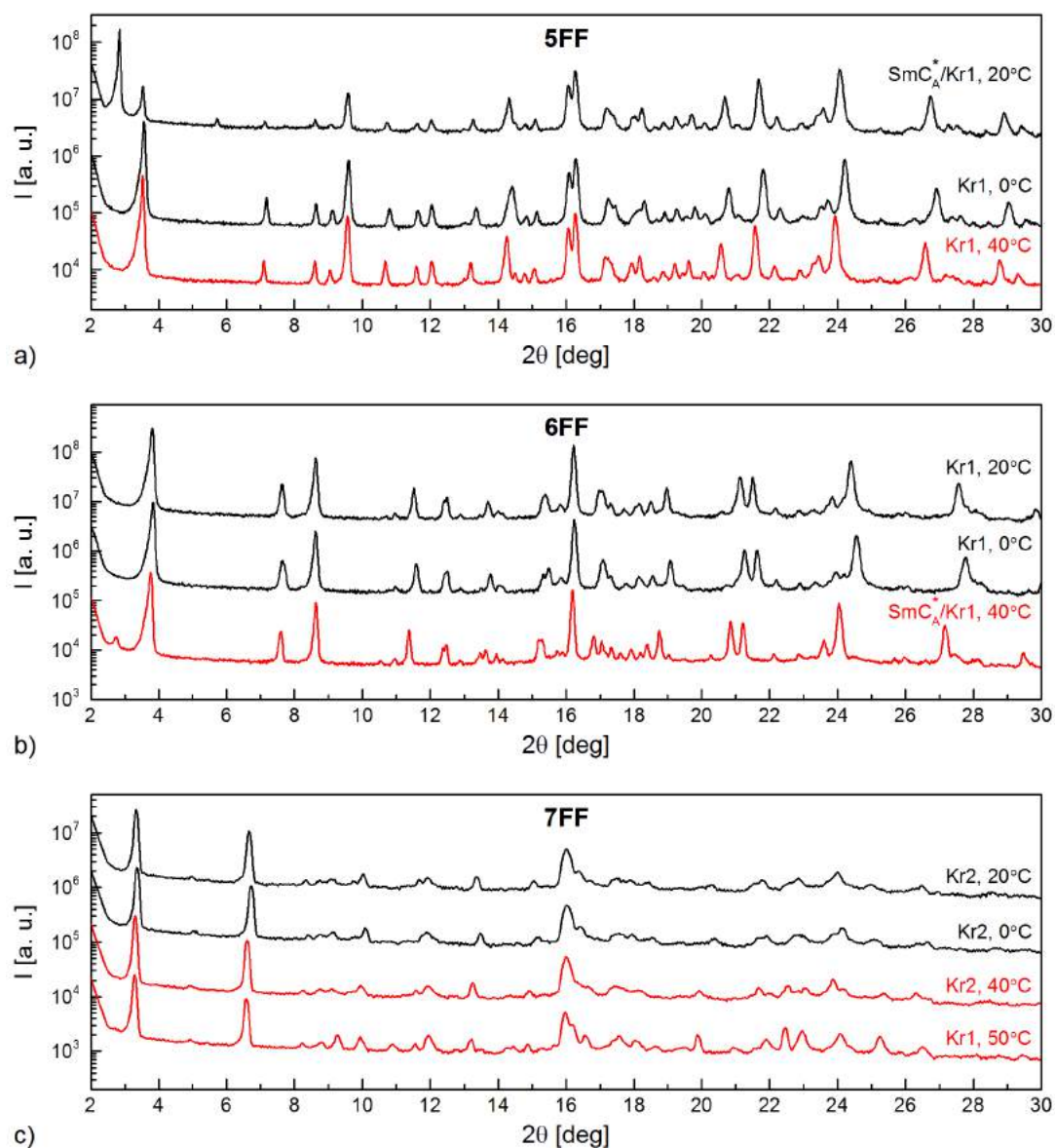
Rys. 4.18. Dyfraktogramy fazy krystalicznej związku 2HF przy ochładzaniu (czarna linia) i ogrzewaniu (czerwona linia).

W związkach 4HH (Rys. 4.19a) i 4HF (Rys. 4.19b) podczas ogrzewania zaobserwowano dwie fazy krystaliczne, zgodnie z wynikami DSC. Dla 4HH nie zarejestrowano jednak dyfraktogramu metastabilnej fazy SmC_A^* między fazami Kr2 i Kr1 ze względu na długi czas trwania pojedynczego pomiaru (podobnie jak w przypadku fazy Kr2 związku 2HF). Dla 4FF przejście między dwiema fazami o niższej i wyższej symetrii jest najlepiej widoczne przy $2\theta \approx 25^\circ$ (Rys. 4.19c), za to powyżej 75°C pojawia się refleks przy $2\theta = 2.9^\circ$ (zaznaczony strzałką dla 81°C), odpowiadający położeniu refleksu od warstw smektycznych. Do rozstrzygnięcia, czy pochodzi on od fazy krystalicznej Kr1 czy od ciekłokrystalicznej fazy SmC_A^* , zastosowano metodę jednoczesnego pomiaru XRD-DSC (rozdz. 4.1.3).



Rys. 4.19. Dyfraktogramy faz krystalicznych związków 4HH (a), 4HF (b) oraz 4FF (c) przy ochładzaniu (czarna linia) i ogrzewaniu (czerwona linia).

Na dyfraktogramach związków 5FF (4.20a) i 6FF (4.20b) widoczna jest tylko jedna faza krystaliczna. Dla 7FF (4.20c), z tego samego powodu co dla 2HF, nie zaobserwowano dwustopniowej krystalizacji, ale zarejestrowano obecność dwóch faz krystalicznych podczas ogrzewania, widoczną także w wynikach POM i DSC.

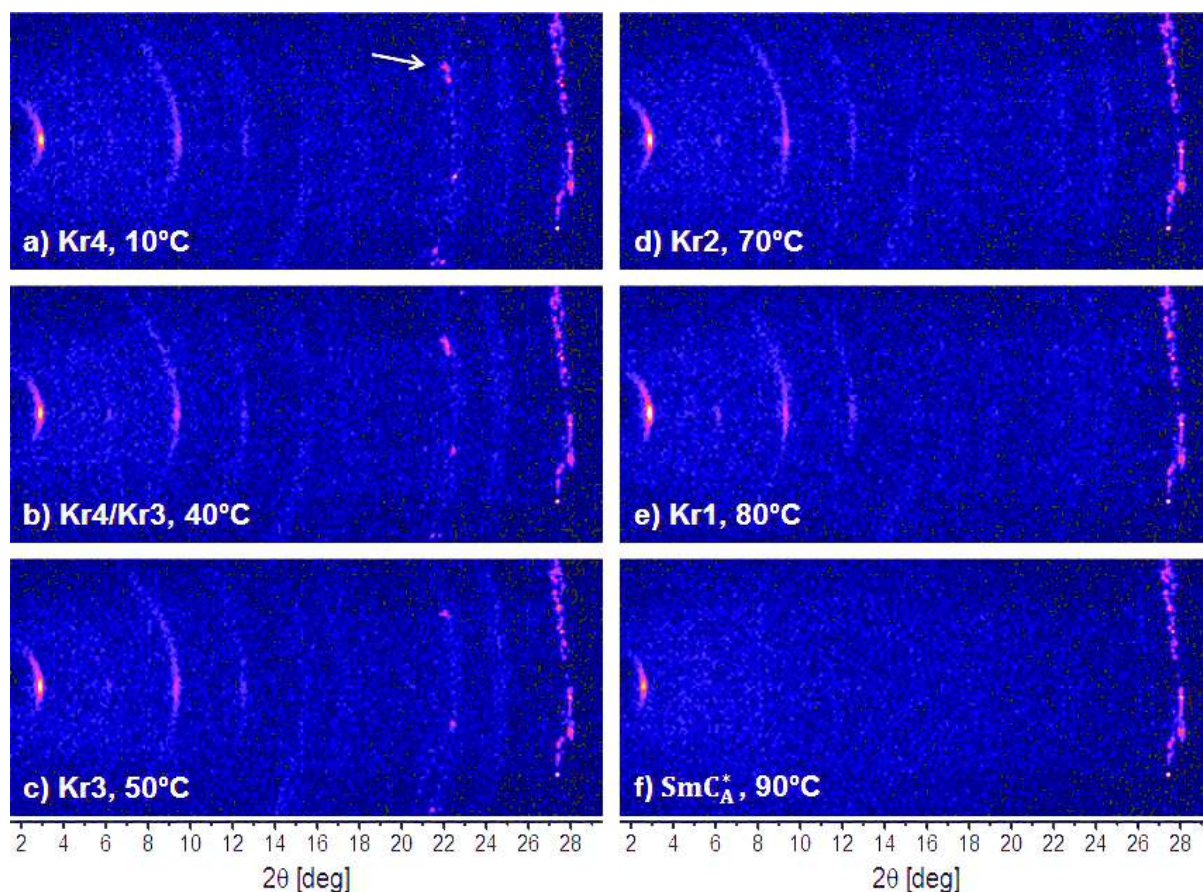


Rys. 4.20. Dyfraktogramy faz krystalicznych związków 5FF (a), 6FF (b) oraz 7FF (c) przy ochładzaniu (czarna linia) i ogrzewaniu (czerwona linia).

4.1.3. Jednoczesny pomiar XRD-DSC dla związku 4FF

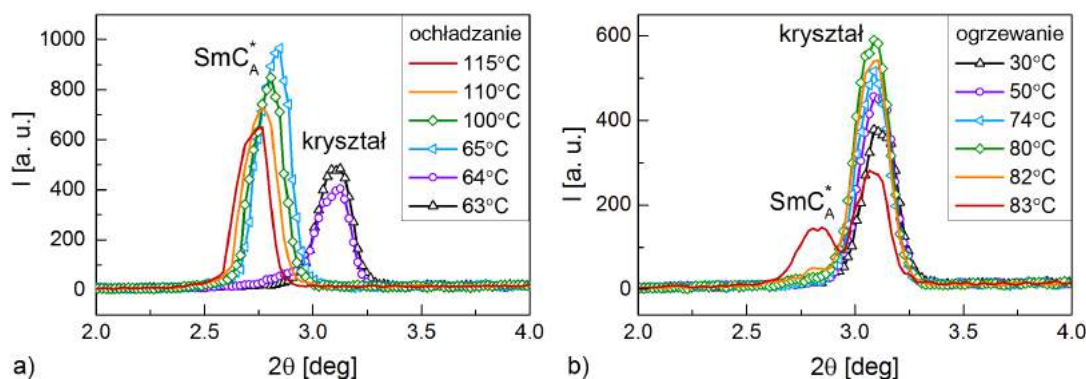
W przypadku skomplikowanej sekwencji fazowej, jaką zaobserwowano dla związku 4FF podczas ogrzewania, szczególnie korzystny jest pomiar krzywej DSC i rejestracja dyfraktogramów wykonywane jednocześnie na tej samej próbce, co usuwa ryzyko przesunięć temperaturowych, jakie trzeba brać pod uwagę w przypadku pomiarów niezależnych.

Związek 4FF wykazuje obecność fazy Kr1 o nietypowej teksturze (Rys. 4.14). Na dyfraktogramie przypisywanym tej fazie (Rys. 4.19c) widoczny jest refleks przy $2\theta = 3.2^\circ$, obecny także na dyfraktogramach innych faz krystalicznych tego związku. Jednocześnie powyżej temperatury przejścia $\text{Kr2} \rightarrow \text{Kr1}$ pojawia się refleks przy $2\theta = 2.9^\circ$, którego położenie koreluje z grubością warstw smektycznych w fazie SmC_A^* . Aby odpowiedzieć na pytanie, czy w 4FF obserwowany jest obszar współistnienia faz Kr1 i SmC_A^* , czy też Kr1 jest fazą krystaliczną o jednej ze stałych sieciowych równej lub będącej wielokrotnością grubości warstw smektycznych, przeprowadzony został jednoczesny pomiar XRD-DSC z szybkością $2^\circ\text{C}/\text{min}$.



Rys. 4.21. Dwuwymiarowe dyfraktogramy 4FF zarejestrowane podczas ogrzewania. Silny prążek dyfrakcyjny przy $2\theta = 28^\circ$ pochodzi od naczynka z Al_2O_3 , w którym umieszczona była próbka.

Wybrane dwuwymiarowe dyfraktogramy 4FF, zebrane podczas ogrzewania po uprzednim schłodzeniu z cieczy izotropowej do 0°C, są przedstawione na Rys. 4.21. Refleksy najbardziej wrażliwe na przejścia fazowe znajdują się przy $2\theta = 3.2^\circ$ i 2.9° , co pokazano na jednowymiarowych dyfraktogramach, otrzymanych poprzez scałkowanie radialne dyfraktogramów dwuwymiarowych zarejestrowanych podczas ochładzania i ogrzewania (Rys. 4.22). Krzywe DSC i temperaturowa zależność natężeń integralnych refleksów niskokątowych (obliczonych jako powierzchnie pod refleksami) przedstawiono na Rys. 4.23.

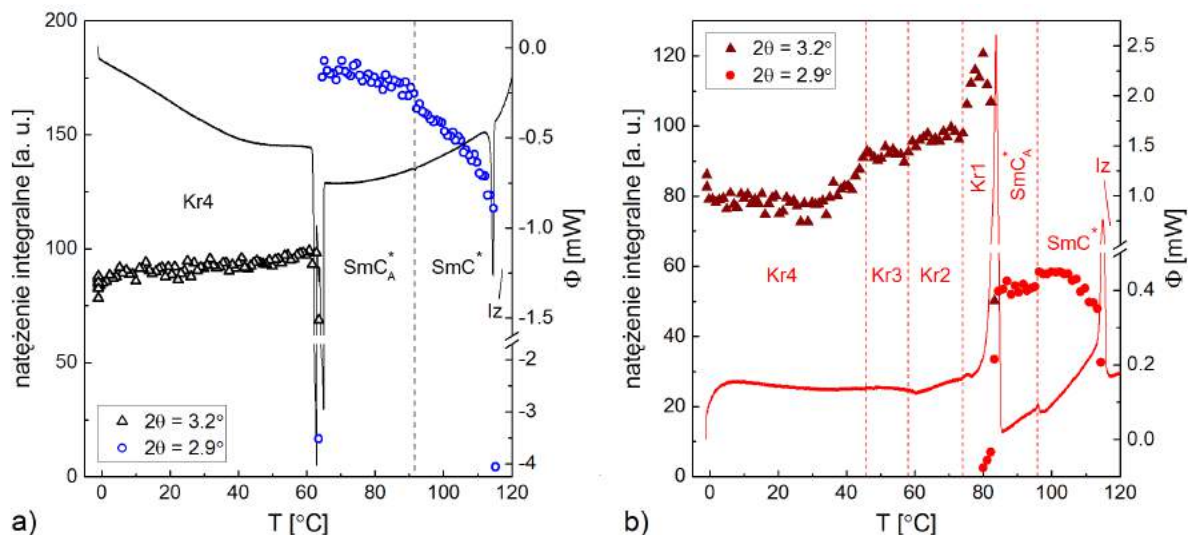


Rys. 4.22. Jednowymiarowe dyfraktogramy 4FF w zakresie niskich kątów 2θ podczas ochładzania (a) i ogrzewania (b).

Sekwencja fazowa związku 4FF otrzymana metodą jednoczesnego pomiaru XRD-DSC podczas ochładzania jest zgodna z wynikami z Tabeli 4.1. W 115°C zaczyna być widoczny refleks przy $2\theta = 2.7^\circ$, który wraz z obniżaniem temperatury przesuwa się w stronę wyższych kątów (do 2.9°), a jego natężenie wzrasta, ze skokową zmianą wartości w przejściu $SmC^* \rightarrow SmC^*_A$. Krystalizacja rozpoczyna się poniżej $65^\circ C$, czemu towarzyszy zanik refleksu przy $2\theta = 2.9^\circ$ i pojawienie się refleksu przy $2\theta = 3.2^\circ$. Podwójne minimum na krzywej DSC świadczy o dwuetapowej krystalizacji, jednak nie udało się uzyskać dobrej jakości dyfraktogramu fazy krystalicznej występującej między 65 a $63^\circ C$. Podczas dalszego ochładzania do $0^\circ C$ nie zaobserwowano żadnych przejść fazowych.

Podczas ogrzewania na krzywej DSC powyżej ok. $40^\circ C$ zaczyna być widoczne szerokie, słabo wykształcone maksimum i jednocześnie obserwowany jest wyraźny wzrost natężenia refleksu przy $2\theta = 3.2^\circ$. Dzięki zastosowaniu detektora dwuwymiarowego można było zarejestrować drobne zmiany w zakresie $2\theta = 22-27^\circ$ (prążki dyfrakcyjne wskazane strzałką na Rys. 4.21a), które byłoby trudno zaobserwować na dyfraktogramach jednowymiarowych. Świadczy to o tym, że związek 4FF posiada przynajmniej cztery różne fazy krystaliczne. Przejście między fazami Kr4 i Kr3 jest stopniowe, lecz biorąc pod uwagę temperaturową zależność natężenia refleksu niskokątowego (Rys. 4.23b) za jego temperaturę przyjęto $46^\circ C$.

Temperaturę kolejnego przejścia, $Kr3 \rightarrow Kr2$, można określić na 58°C przede wszystkim na podstawie zmniejszenia w tej temperaturze natężenia prążków dyfrakcyjnych w zakresie $2\theta = 22-27^\circ$ (Rys. 4.20c i d). Wzrost natężenia refleksu niskokątowego podczas tej przemiany jest nieznaczny, natomiast T_{onset} niewielkiej anomalii na krzywej DSC jest trudno wyznaczyć ze względu na sąsiedztwo szerokiego maksimum pochodzącego od przejścia $Kr4 \rightarrow Kr3$.



Rys. 4.23. Krzywe DSC (linie) i natężenie integralne refleksów przy $2\theta = 3.2^\circ$ oraz $2\theta = 2.9^\circ$ (punkty) w funkcji temperatury podczas ochładzania (a) i ogrzewania (b).

Powyżej 74°C dochodzi do gwałtownego wzrostu natężenia refleksu przy $2\theta = 3.2^\circ$, co jest zgodne z wartością $T_{onset} = 73.9^\circ\text{C}$ małego maksimum na krzywej DSC i sygnalizuje przejście $Kr2 \rightarrow Kr1$. Drugi refleks przy $2\theta = 2.9^\circ$ zaczyna być widoczny w 80°C , lecz jego natężenie wzrasta znacznie dopiero powyżej 82°C . Temperatura ta odpowiada $T_{onset} = 82.7^\circ\text{C}$ największego maksimum na krzywej DSC, związanego z topnieniem. Można zatem stwierdzić, że w zakresie temperatur $80-82^\circ\text{C}$ w istocie współwystępują krystaliczna faza $Kr1$ i ciekłokrystaliczna faza SmC_A^* , a refleks przy $2\theta = 2.9^\circ$ nie pochodzi od fazy krystalicznej, ale jest związany z uporządkowaniem molekuł w warstwy w antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* .

Powyżej temperatury topnienia sekwencja fazowa jest taka sama, jak przy ochładzaniu i ponownie przemiana między fazami smektycznymi wiąże się z nieciągłą zmianą natężenia refleksu niskokątowego. Nie zaobserwowano tu żadnych nowych przejść fazowych w porównaniu z wynikami niezależnych pomiarów POM, DSC i XRD.

4.2. Kinetyka krystalizacji wybranych związków

Na podstawie omówionych w poprzednim rozdziale wyników można stwierdzić, że homolog o $m = 5$ zarówno w szeregu mHF jak i mFF krystalizuje wyraźnie wolniej od pozostałych. Ponadto, związki mHF o $m = 5, 6, 7$ ulegają przejściu szklistemu podczas ochładzania i zimnej krystalizacji podczas ogrzewania, natomiast związki mFF o $m = 5, 6, 7$ o dodatkowym atomie F w aromatycznym rdzeniu krystalizują podczas ochładzania. Z tego powodu interesujące było przeprowadzenie badań kinetyki krystalizacji wybranych związków mX_1X_2 . Jako obiekt badawczy wybrano związki 5HF i 5FF, o najmniejszej szybkości krystalizacji, związek 7HF, którego zimna krystalizacja zachodzi wystarczająco szybko, by zbadać ten proces w warunkach nieizotermicznych (stałej zmiany temperatury) oraz związek 7FF dla kompletności wyników.

4.2.1. Krótki opis stosowanych modeli krystalizacji

Stopień krystalizacji, czyli objętość próbki, która uległa krystalizacji, można wyznaczyć za pomocą różnych metod pomiarowych. W niniejszej pracy wykorzystano metody DSC, XRD i POM. Na podstawie wyników DSC stopień krystalizacji izotermicznej (w stałej temperaturze) $X(t)$ w funkcji czasu oblicza się korzystając ze wzoru [26, 102]:

$$X(t) = \frac{\int_{t_1}^t \Phi(t) dt}{\int_{t_1}^{t_2} \Phi(t) dt}, \quad (32)$$

gdzie t_1 i t_2 to czas początku i końca krystalizacji, Φ - przepływ ciepła. Jeśli krystalizacja zachodzi przy stałej szybkości ochładzania lub ogrzewania, stopień krystalizacji oblicza się podobnie, lecz całkowanie przeprowadza się po temperaturze [102]. Wyniki POM opracowano metodą opisaną szczegółowo w [27], gdzie za X przyjęto powierzchnię obrazu zajęta przez teksturę kryształu w stosunku do całkowitej powierzchni dostępnej w polu widzenia. W pomiarze XRD wartość X została wyznaczona jako natężenie integralne wybranego refleksu dyfrakcyjnego od fazy krystalicznej znormalizowane do natężenia integralnego tego refleksu po całkowitym skryształowaniu próbki.

Stopień krystalizacji izotermicznej opisuje równanie Avramiego [103–105]:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t - t_0}{\tau_X}\right)^n\right), \quad (33)$$

w którym n to wykładnik Avramiego zależny od kształtu kryształitów (wzrost 1-, 2- lub 3-wymiarowy) i mechanizmu nukleacji (stała lub rosnąca w czasie liczba zarodków), t_0 to

czas początku krystalizacji (nazywany też czasem inicjalizacji), natomiast τ_X to charakterystyczny czas krystalizacji. Energię aktywacji krystalizacji izotermicznej E_{izo} można wyznaczyć z nachylenia wykresu Arrheniusa dla charakterystycznego czasu krystalizacji τ_X . Równanie Avramiego zazwyczaj przekształca się do postaci, która umożliwia wyznaczenie jego parametrów poprzez dopasowanie prostej: n jest nachyleniem prostej, natomiast $-n \ln \tau_X$ punktem przecięcia z osią y [105]:

$$\ln(-\ln(1 - X(t))) = n \ln t - n \ln \tau_X. \quad (34)$$

Krystalizacja zachodząca przy stałej szybkości zmian temperatury ν jest opisywana równaniem Ozawy [106], gdzie $Z(T)$ to stała szybkości krystalizacji, a n_O to wykładnik Ozawy:

$$\ln(-\ln(1 - X(T))) = -n_O \ln \nu + \ln Z(T). \quad (35)$$

Innym sposobem na opisanie krystalizacji w warunkach nieizotermicznych jest model Mo [107], w którym przyrównując wzory na stopień krystalizacji w modelach Avramiego (34) i Ozawy (35) otrzymuje się równanie:

$$n_{nizo} \ln t - n \ln \tau_X = -n_O \ln \nu + \ln Z(T), \quad (36)$$

gdzie n_{nizo} oznacza umowny wykładnik Avramiego dla procesu nieizotermicznego. Po przekształceniu wzoru (36) otrzymuje się:

$$\ln \nu = \ln F - a \ln(t - t_0), \quad (37)$$

gdzie $F = \tau_X Z^{n_O}$ jest szybkością zmian temperatury potrzebną do osiągnięcia zadanego stopnia krystalizacji w jednostkowym czasie, natomiast $a = n_{nizo}/n_O$.

Energia aktywacji krystalizacji nieizotermicznej E_{nizo} może być wyznaczona z użyciem równania Kissingera [108]:

$$\ln \left(\frac{\nu}{T_p^2} \right) = C_K - \frac{E_{nizo}}{RT_p}, \quad (38)$$

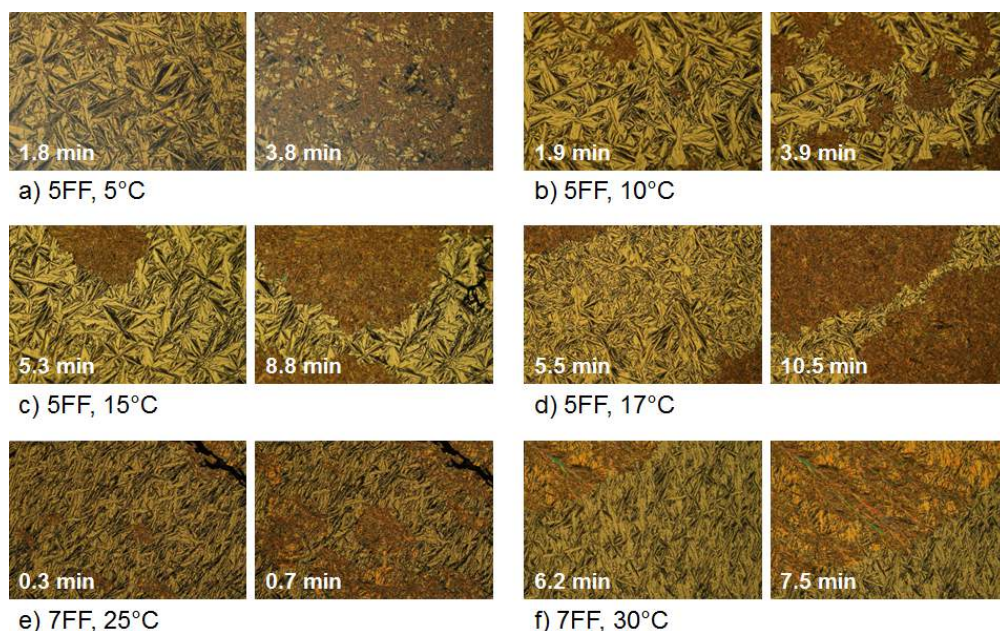
lub równania Augisa i Bennetta [109]:

$$\ln \left(\frac{\nu}{T_p - T_{onset}} \right) = C_{AB} - \frac{E_{nizo}}{RT_p}, \quad (39)$$

w których T_p i T_{onset} to odpowiednio temperatury wierzchołka i początku anomalii na krzywej DSC związanej z krystalizacją, natomiast C_K i C_{AB} są parametrami dopasowania.

4.2.2. Krystalizacja 5FF i 7FF

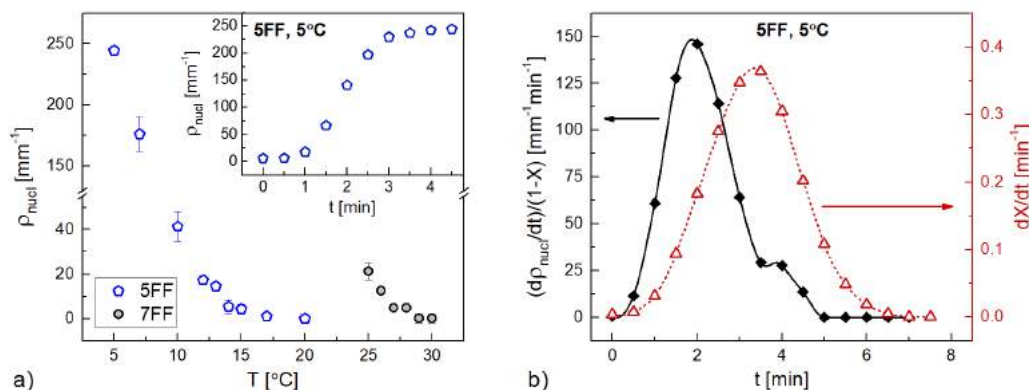
Krystalizację homologu 5FF w stałej temperaturze zbadano metodami POM (5-17°C) i XRD (20-45°C), a homologu 7FF tylko metodą POM (25-30°C). Przed każdym pomiarem próbka była ogrzewana do cieczy izotropowej i ochładzana do wybranej temperatury z szybkością 6°C/min.



Rys. 4.24. Izotermiczna krystalizacja związków 5FF (a-d) oraz 7FF (e, f) obserwowana pod mikroskopem polaryzacyjnym. Każdy z obrazów przedstawia obszar o wymiarach 0.88×0.59 mm.

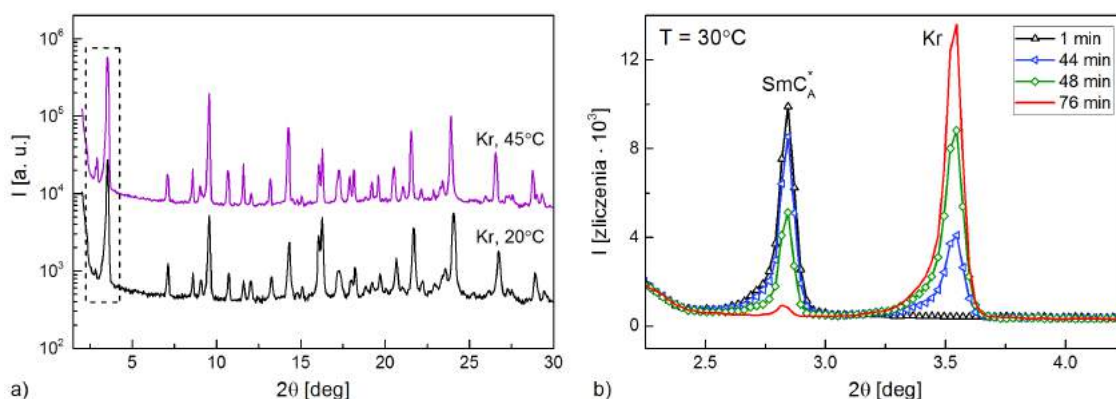
Wykorzystanie metody POM umożliwiło nie tylko wyznaczenie stopnia krystalizacji $X(t)$ na podstawie powierzchni zajętej przez teksturę kryształu [27], ale także na bezpośrednie zbadanie procesu nukleacji. Ponieważ pod mikroskopem obserwuje się tylko fragment próbki, dla zwiększenia statystyki pomiar wykonano czterokrotnie dla krystalizacji 5FF w 14-17°C i dwukrotnie dla pozostałych przypadków. Wartości $X(t)$ i liczbę zarodków krystalizacji (tj. kryształitów zaczynających rosnąć w polu widzenia) otrzymano jako średnią arytmetyczną z pojedynczych pomiarów, po uprzedniej interpolacji co 0.5 s. Na Rys. 4.24 przedstawione są tekstury zarejestrowane w wybranych temperaturach na różnych etapach krystalizacji. Na ich podstawie można stwierdzić, że liczba zarodków rośnie z czasem i jest tym niższa im wyższa jest temperatura, w której zachodzi krystalizacja. Biorąc pod uwagę, że każdy obraz obejmuje powierzchnię 0.52 mm^2 , można oszacować gęstość nukleacji ρ_{nuc} , czyli liczbę zarodków na jednostkę powierzchni próbki (Rys. 4.25a). Zakres, w którym zachodzi nukleacja 5FF jest przesunięty o ok. 10°C w stronę niższych temperatur w stosunku do 7FF. Szybkość nukleacji obliczono jako

$(d\rho_{nucl}/dt)/(1 - X)$, gdzie $1 - X$ w mianowniku uwzględnia stopniowy zanik ciekłokrystalicznej fazy SmC_A^* . Z porównania szybkości nukleacji i wzrostu kryształitów dla 5FF w $5^\circ C$ (Rys. 4.25b) widać, że ta pierwsza zachodzi głównie w początkowym etapie krystalizacji, natomiast dalszy wzrost fazy krystalicznej zachodzi przy stałej liczbie zarodków. Podobne zachowanie zaobserwowano dla obu związków niezależnie od temperatury.



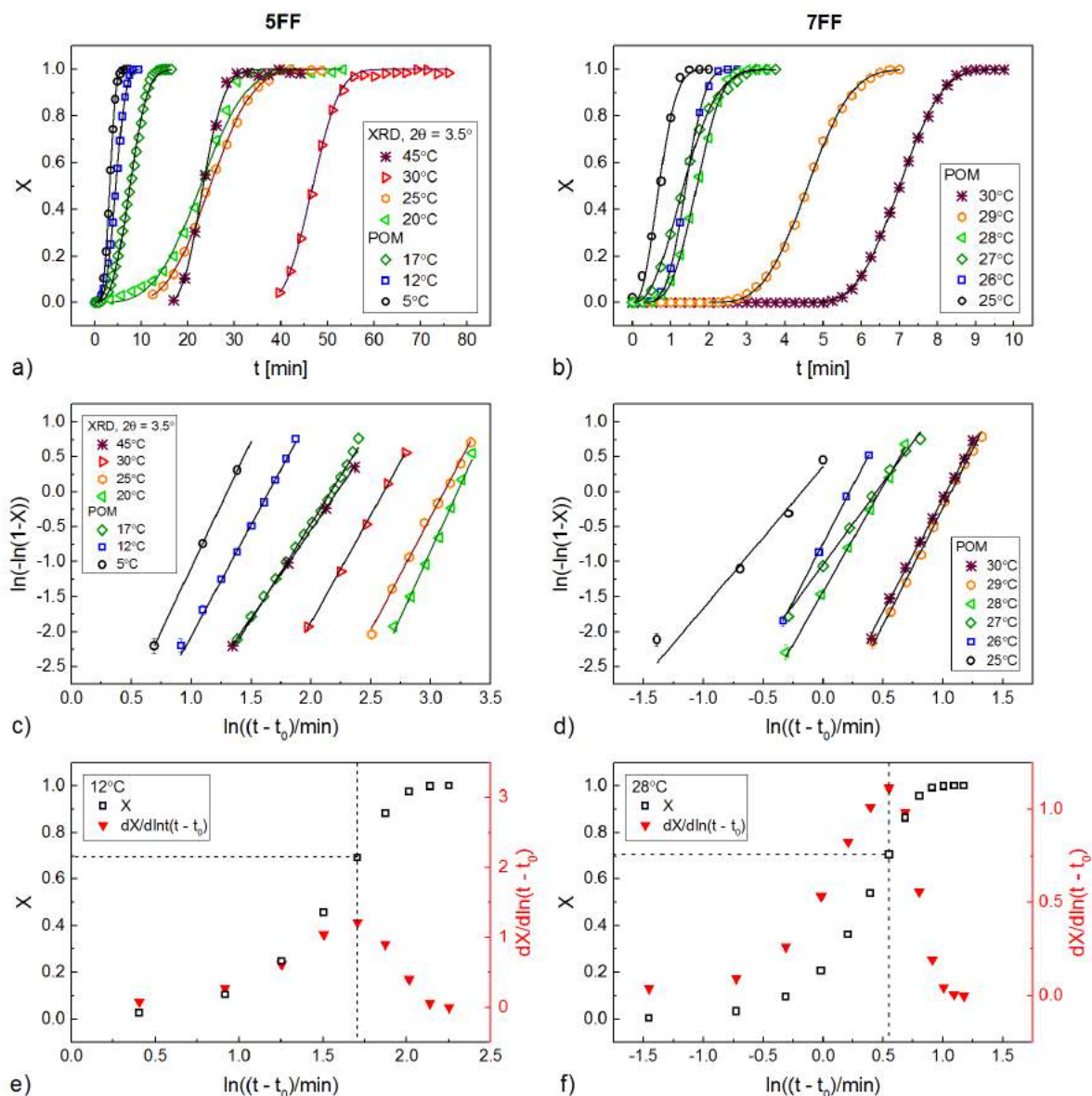
Rys. 4.25. Liczba zarodków krystalizacji na jednostkę powierzchni w funkcji temperatury (a) oraz porównanie szybkości nukleacji i krystalizacji dla związku 5FF w $5^\circ C$ (b). Wstawka w (a) przedstawia zmianę liczby zarodków w czasie dla 5FF w $5^\circ C$.

Wykorzystanie metody XRD było możliwe tylko dla 5FF powyżej $20^\circ C$, gdzie krystalizacja zachodzi wystarczająco wolno, by można było zarejestrować dyfraktogramy z dobrą statystyką. Stopień krystalizacji $X(t)$ wyznaczono na podstawie natężenia refleksu przy $2\theta = 3.5^\circ$ (Rys. 4.26). Refleks przy $2\theta = 2.8^\circ$ pochodzi od fazy SmC_A^* i jego natężenie maleje z czasem, jednak pozostaje on widoczny nawet po zakończeniu krystalizacji. Wyniki POM i FDDS wskazują na całkowitą krystalizację, co prowadzi do wniosku, że jedna z odległości międzypłaszczyznowych w powstałym kryształcie jest równa grubości warstw smektycznych.



Rys. 4.26. Dyfraktogramy związku 5FF zmierzone po zakończeniu krystalizacji w 20 i $45^\circ C$ (a) oraz zmiana w czasie natężenia refleksów przy $2\theta = 2.8^\circ$ i 3.5° w $30^\circ C$ (b).

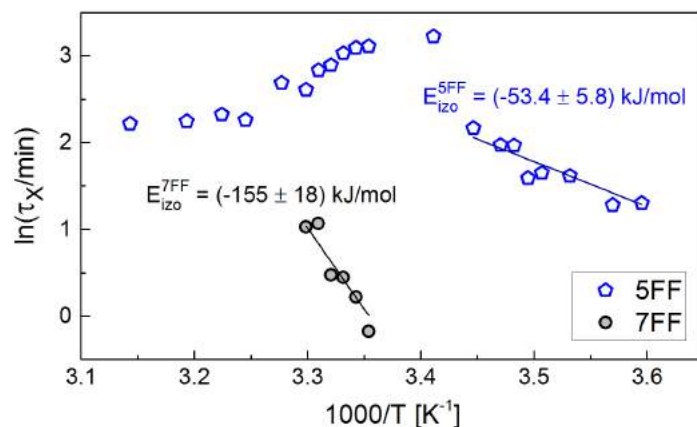
Kinetyka krystalizacji 5FF i 7FF jest dobrze opisywana przez równanie Avramiego we wszystkich rozważanych temperaturach, co widać po dopasowaniach przedstawionych na Rys. 4.27a, b i na liniowej zależności na Rys. 4.27c, d. Wartości $X(t)$ są obarczone największymi niepewnościami w początkowym i końcowym etapie krystalizacji [105]. Z tego względu do wyznaczenia wykładnika n oraz czasu charakterystycznego τ_X metodą dopasowania prostej do wykresu Avramiego wykorzystano tylko te punkty pomiarowe, dla których $0.1 \leq X \leq 0.9$.



Rys. 4.27. Kinetyka izotermicznej krystalizacji w 5FF (lewa kolumna) i 7FF (prawa kolumna): stopień krystalizacji X w funkcji czasu (a, b), wykresy Avramiego dla $0.1 \leq X \leq 0.9$ (c, d) i wykresy Avramiego-Avramova w 12°C dla 5FF (e) i w 28°C dla 7FF (f). Niepewności $X(t)$ są rzędu 0.01 dla obu metod.

Jako czas inicjalizacji t_0 przyjęto czas, w którym w polu widzenia pojawiała się faza krystaliczna, lub wartość t_0 wyznaczoną na podstawie wstępnego dopasowania równania Avramiego do wykresu $X(t)$. Poprawność wyznaczenia czasu inicjalizacji sprawdzono wykorzystując wykresy Avramiego-Avramova (Rys. 4.27e, f), gdyż zgodnie z metodą zaproponowaną w [105], dla prawidłowo określonego t_0 maksimum pochodnej $dX/d\ln(t-t_0)$ powinno przypadać dla $X = 0.63$. Dla 5FF i 7FF pochodna $dX/d\ln(t-t_0)$ dla niektórych temperatur osiąga maksimum przy wartości X przekraczającej 0.63, co może oznaczać przyjęcie zbyt małej wartości t_0 . W obu pokazanych przypadkach t_0 został jednak określony na podstawie bezpośredniej obserwacji rozpoczęcia krystalizacji pod mikroskopem, co daje pewność, że nie jest zaniżony. Po uwzględnieniu t_0 , parametry n i τ_X zostały wyznaczone metodą dopasowania prostych na wykresach Avramiego. Wartości t_0 , n i τ_X dla obu związków zebrano w Tabeli 4.3.

Czas inicjalizacji dla 5FF początkowo wzrasta ze wzrostem temperatury, osiągając maksymalną wartość 36 min w 27°C. W wyższych temperaturach tendencja się zmienia i t_0 w 45°C wynosi już tylko 15 min. Wzrost t_0 z temperaturą w zakresie 5-27°C wynika z gwałtownego obniżenia szybkości nukleacji, a zmniejszenie wartości t_0 w zakresie 27-45°C może być spowodowane wzrostem szybkości dyfuzji cząsteczek z fazy SmC_A^* na powierzchnię rosnących krystalitów, co przyspiesza krystalizację mimo malejącej ilości zarodków [27, 102, 110].



Rys. 4.28. Wykres Arrheniusa dla izotermicznej krystalizacji 5FF i 7FF.

Podobną zależność temperaturową jak t_0 wykazuje charakterystyczny czas krystalizacji τ_X . Dla temperatur między 5 a 20°C wartość τ_X rośnie ze wzrostem temperatury, co oznacza, że w tym przedziale szybkość krystalizacji zależy od liczby zarodków [28, 102]. Energia aktywacji otrzymana z nachylenia prostej na wykresie Arrheniusa (Rys. 4.28) w zakresie temperatur 5-17°C jest równa (-53.4 ± 5.8) kJ/mol. Powyżej 20°C wartość τ_X zaczyna maleć ze wzrostem temperatury, z czego można wnioskować, że w przedziale

20-45°C szybkość krystalizacji zależy przede wszystkim od wielkości bariery energetycznej na dyfuzję [27,102,110]. Na wykresie Arrheniusa punkty w zakresie 20-45°C nie wykazują liniowej zależności, co uniemożliwia wyznaczenie wartości E_{izo} . Wartości t_0 i τ_X krystalizacji 7FF są mniejsze niż dla 5FF i rosną ze wzrostem temperatury, z czego wynika, że kinetyka krystalizacji w przedziale 25-30°C jest kontrolowana przez nukleację. Energia aktywacji dla izotermicznej krystalizacji 7FF otrzymana na podstawie wykresu Arrheniusa wynosi (-155 ± 18) kJ/mol.

Wykładnik Avramiego dla obu homologów mFF oscyluje wokół wartości $n \approx 3$, a największe odstępstwa od tej wartości (w 5 i 20°C dla 5FF oraz 25°C dla 7FF) występują na granicy stosowalności wykorzystanych metod pomiarowych (Tabela 4.3). Interpretacja wykładnika n zależy od tego, czy liczba zarodków krystalizacji jest stała, czy rośnie z czasem [104,105]. Przy krystalizacji odbywającej się przy stałej liczbie zarodków wartość wykładnika $n \approx 3$ oznacza równomierny wzrost krystalitów w trzech wymiarach [28,102,105]. Jak wykazano wcześniej, dla 5FF i 7FF nukleacja zachodzi tylko w początkowym etapie krystalizacji, dlatego można założyć, że liczba zarodków przez większą część procesu krystalizacji jest stała, a otrzymane wartości n zinterpretować jako oznakę wzrostu 3-wymiarowego.

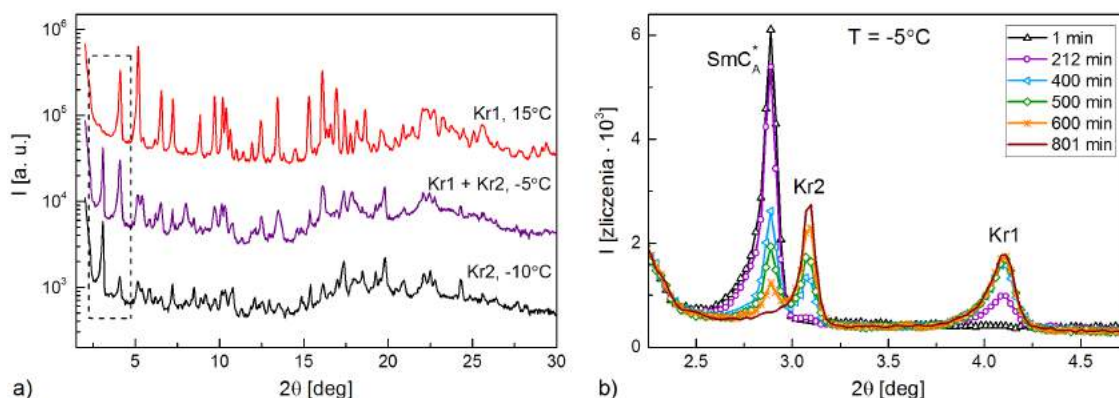
Tabela 4.3. Parametry modelu Avramiego dla krystalizacji mFF ($m = 5, 7$).

związek	metoda	T [°C]	t_0 [min]	τ_X [min]	n
5FF	XRD	45	15.4 ± 0.4	9.20 ± 0.03	2.51 ± 0.02
	XRD	40	15.5 ± 0.7	9.5 ± 0.1	2.58 ± 0.07
	XRD	37	17.5 ± 0.6	10.2 ± 0.2	2.37 ± 0.08
	XRD	35	24.4 ± 0.9	9.6 ± 0.2	3.10 ± 0.15
	XRD	32	22.1 ± 0.6	14.7 ± 0.1	2.42 ± 0.05
	XRD	30	34.8 ± 0.7	13.57 ± 0.07	3.08 ± 0.05
	XRD	29	28.3 ± 1.1	17.0 ± 0.2	2.33 ± 0.05
	XRD	28	32.9 ± 1.1	18.0 ± 0.2	2.18 ± 0.05
	XRD	27	35.9 ± 0.9	20.7 ± 0.2	2.39 ± 0.06
	XRD	26	34.8 ± 0.9	22.1 ± 0.2	2.46 ± 0.05
	XRD	25	4.7 ± 1.1	22.5 ± 0.2	3.23 ± 0.09
	XRD	20	0	25.2 ± 0.3	3.77 ± 0.13
	POM	15	0	7.19 ± 0.02	2.91 ± 0.03
	POM	14	0	7.15 ± 0.03	3.00 ± 0.04
	POM	13	0	4.90 ± 0.03	2.81 ± 0.06
	POM	12	0	5.21 ± 0.02	3.18 ± 0.06
	POM	10	0	5.03 ± 0.01	3.05 ± 0.02
	POM	7	0	3.59 ± 0.01	3.17 ± 0.03
	POM	5	0	3.61 ± 0.02	3.68 ± 0.01
7FF	POM	30	4.5 ± 0.2	2.80 ± 0.01	3.24 ± 0.03
	POM	29	2.0 ± 0.2	2.91 ± 0.02	3.35 ± 0.08
	POM	28	0.3 ± 0.2	1.61 ± 0.01	3.01 ± 0.07
	POM	27	0	1.56 ± 0.02	2.33 ± 0.07
	POM	26	0.28 ± 0.08	1.25 ± 0.01	3.32 ± 0.05
	POM	25	0	0.84 ± 0.04	2.0 ± 0.3

4.2.3. Zimna krystalizacja 5HF i 7HF

Izotermiczną krystalizację przy ogrzewaniu zbadano w wybranych temperaturach dla związku 5HF (-10, -5, 0, 5, 10, 15°C) oraz 7HF (-40, -38, -35, -26, -23°C). Posługiwano się metodą XRD, z wyjątkiem zimnej krystalizacji 7HF w -26 i -23°C, gdzie wykorzystano metodę DSC. Przed każdym pomiarem próbka była ogrzewana powyżej temperatury klarowania, ochładzana do -80°C, a następnie ogrzewana do zadanej temperatury i utrzymywana w niej do zakończenia procesu krystalizacji.

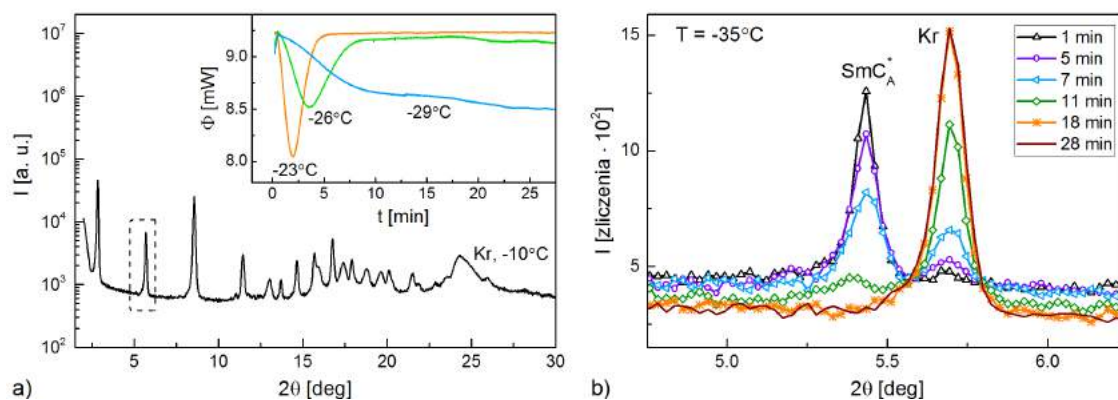
Związek 5HF występuje w dwóch fazach krystalicznych (Rys. 4.29a): niskotemperaturowej fazie oznaczonej Kr2 i wysokotemperaturowej fazie oznaczonej Kr1. Badanie kinetyki krystalizacji przeprowadzono w oparciu o zmianę natężenia niskokątowych refleksów przy $2\theta = 3.1^\circ$ i 4.1° . Na Rys. 4.29b przedstawione są przykładowe dyfraktogramy zarejestrowane podczas izotermicznej zimnej krystalizacji 5HF w -5°C, na których widać współistnienie faz Kr1 i Kr2. Refleks przy $2\theta = 2.9^\circ$ pochodzi od antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* , z której krystalizuje badany związek. Po 26 min natężenie tego refleksu zaczyna spadać i jednocześnie przy $2\theta = 4.1^\circ$ pojawia się refleks świadczący o krystalizacji próbki w fazie Kr1, natomiast refleks przy $2\theta = 3.1^\circ$ od fazy Kr2 zaczyna wzrastać dopiero po 212 min.



Rys. 4.29. Przykładowe dyfraktogramy związku 5HF zmierzone po zakończeniu krystalizacji w -10, -5 i 15°C (a) oraz zmiana w czasie natężenia refleksów przy $2\theta = 2.9^\circ$, 3.1° i 4.1° w -5°C (b).

W związku 7HF (Rys. 4.30a) zaobserwowano krystalizację tylko do jednej fazy krystalicznej. Do badania kinetyki krystalizacji wybrano refleks przy $2\theta = 5.7^\circ$. Na Rys. 4.30b widoczny jest zanik refleksu przy $2\theta = 5.4^\circ$ pochodzącego od fazy SmC_A^* (refleks II-go rzędu) i wzrost natężenia refleksu od fazy krystalicznej w -35°C. W wyższych temperaturach krystalizacja zachodziła zbyt szybko, by zbadać ją na podstawie wykonanych dyfraktogramów, dlatego skorzystano z metody DSC. Podczas gdy na krzywych DSC zarejestrowanych w -23 i -26°C egzotermiczna anomalia związana z krystalizacją jest wyraźnie widoczna i łatwa do oddzielenia od linii bazowej, w -29°C szybkość krystalizacji

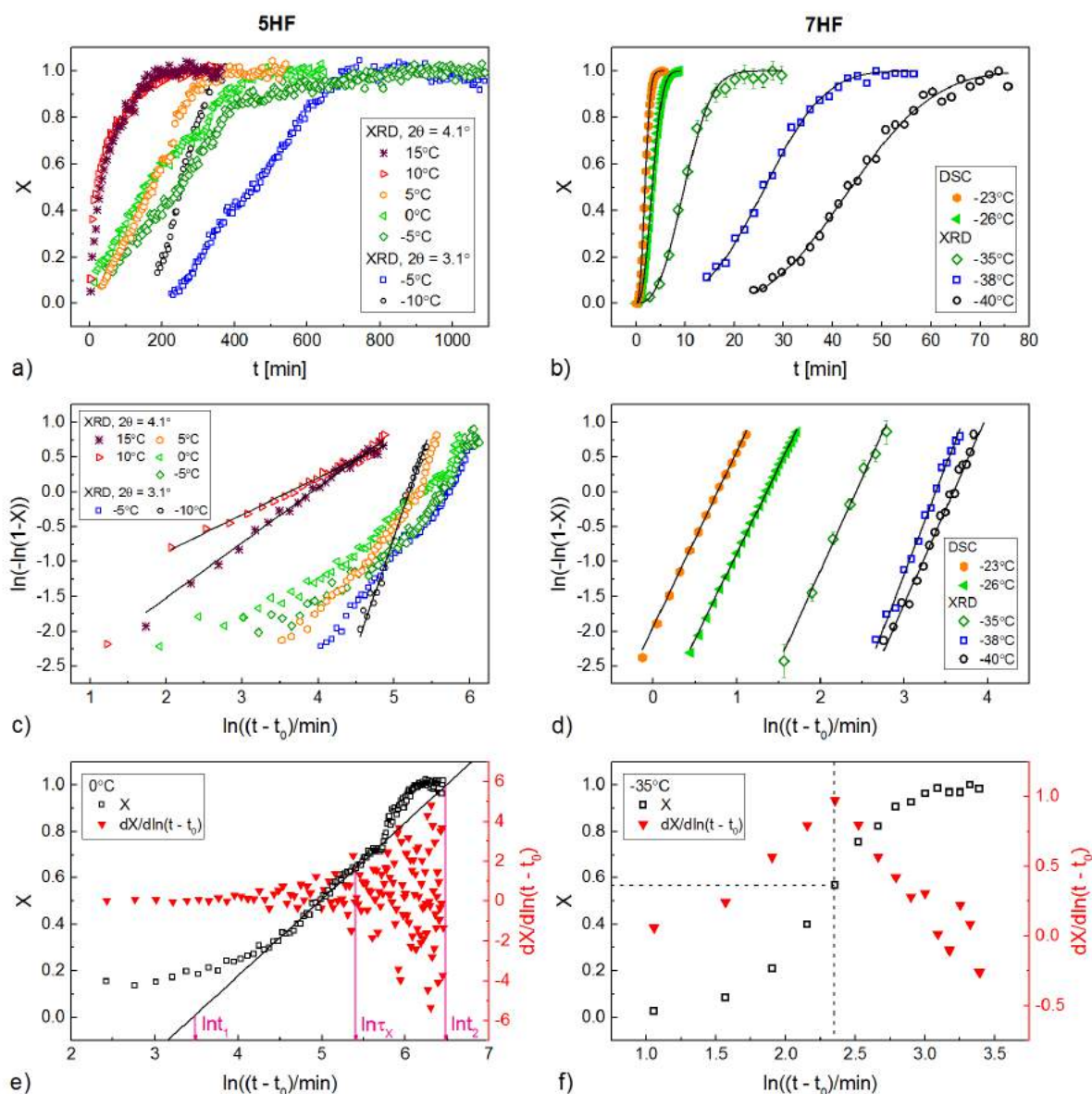
maleje na tyle, że to samo minimum jest zbyt słabo zaznaczone, by na jego podstawie wyznaczyć stopień krystalizacji (wstawka na Rys. 4.30a). Obszar temperaturowy między ok. -35 a -26°C nie mógł zostać zbadany ani metodą XRD ani DSC.



Rys. 4.30. Dyfraktogram związku 7HF zarejestrowany po zakończeniu krystalizacji w -10°C (a) oraz zmiana w czasie natężenia refleksów przy $2\theta = 5.4^{\circ}$ i 5.7° w -35°C (b). Wstawka w (a) przedstawia krzywe DSC zarejestrowane w funkcji czasu w wybranych temperaturach.

Zależność stopnia krystalizacji od czasu dla związków 5HF i 7HF jest przedstawiona odpowiednio na Rys. 4.31a i b. Szybkość krystalizacji obu związków rośnie wraz ze wzrostem temperatury, w której przebiega krystalizacja. Mimo że 5HF krystalizuje w wyższej temperaturze, czas potrzebny na całkowite skryształowanie próbki (rzędu kilku godzin) jest większy, niż dla 7HF (niecałe 80 min w -40°C). Zależność $X(t)$ dla 7HF jest dobrze opisywana przez równanie Avramiego we wszystkich rozważanych temperaturach (Rys. 4.31b). W przypadku 5HF stopień krystalizacji w -10°C zachowuje się zgodnie z równaniem Avramiego, jednak w wyższych temperaturach obserwuje się dwa nakładające się na siebie procesy krystalizacji, z których jeden zaczyna się po dłuższym czasie (Rys. 4.31a).

Czas inicjalizacji procesu krystalizacji wyznaczono na podstawie dyfraktogramów lub wstępnego dopasowania równania Avramiego. Wartości t_0 rosną z obniżaniem temperatury, lecz nie przekraczają 30 min, z wyjątkiem fazy krystalicznej Kr2 związku 5HF w -10°C (Tabela 4.4). Na przykładowym wykresie Avramiego-Avramova dla 7HF, przedstawionym na Rys. 4.31f, pochodna logarytmiczna osiąga maksimum dla $X = 0.57 \pm 0.03$, co jest zgodne z wartością teoretyczną $X = 0.63$ w granicy dwóch odchyłeń standardowych. Dla 5HF pochodna $dX/d\ln(t - t_0)$ wykazywała zbyt duży rozrzut, by na jej podstawie można było określić czas inicjalizacji (Rys. 4.31e).

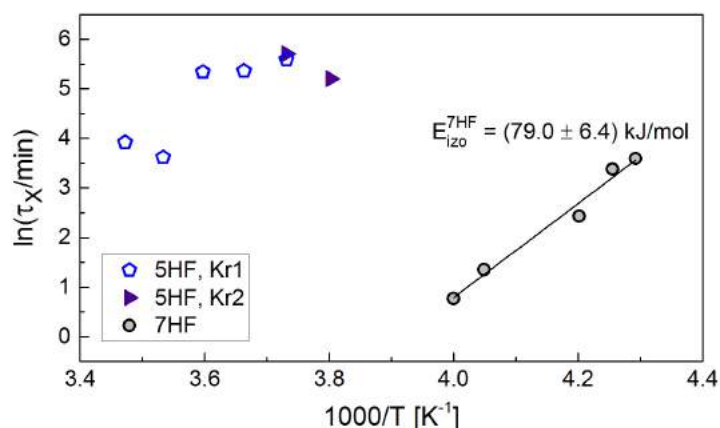


Rys. 4.31. Kinetyka izotermicznej zimnej krystalizacji w 5HF (lewa kolumna) i 7HF (prawa kolumna): stopień krystalizacji X w funkcji czasu (a, b), wykresy Avramiego dla $0.1 \leq X \leq 0.9$ (c, d) i wykresy Avramiego-Avramova w 0°C dla 5HF (e) i w -35°C dla 7HF (f). Niepewności $X(t)$ nie przekraczają 0.01 (DSC) lub 0.02-0.05 (XRD).

Na wykresie Avramiego dla 5HF w -10 , 10 i 15°C (Rys. 4.31c) liniowa zależność jest widoczna w całym uwzględnionym zakresie $X(t)$, dlatego wartości n i τ_X w tych temperaturach otrzymano metodą dopasowania prostej (Tabela 4.4). W 10 i 15°C obserwuje się zmianę mechanizmu krystalizacji, jednak dochodzi do niej dopiero w końcowym etapie procesu ($X > 0.8$), który jest w większości wyłączony z dopasowania. W zakresie od -5 do 5°C zmiana mechanizmu zachodzi wcześniej, przy $X(t)$ zawierającym się między 0.4 a 0.7 . Na wykresie Avramiego uwidacznia się to jako obecność dwóch przedziałów, w których obserwowana jest zależność liniowa o znacząco różnych współczynnikach nachylenia.

Wartości n i τ_X w temperaturach -5 , 0 i 5°C wyznaczono alternatywną metodą wprowadzoną przez Avramova i współautorów [105], przeznaczoną do stosowania w sytuacji, gdy nie otrzymuje się liniowej zależności na wykresie Avramiego w całym rozważanym zakresie $X(t)$. W takim przypadku parametry n i τ_X szacuje się na podstawie dopasowania prostej do liniowego odcinka na wykresie $X(\ln(t - t_0))$ (Rys. 4.31e). Wartości t_1 , τ , t_2 to czasy, po których funkcja liniowa jest równa odpowiednio 0 , 0.63 i 1 , natomiast $n = 1/(\ln t_2 - \ln t_1)$ [105]. Dla związku 7HF parametry n i τ w każdej rozważanej temperaturze można było określić metodą dopasowania prostej na wykresach Avramiego (Rys. 4.31d).

Zimna krystalizacja zachodzi wtedy, gdy zakres temperaturowy, w którym możliwa jest nukleacja, nie przekrywa się z zakresem, w którym uprzywilejowany jest wzrost kryształitów [27]. Uzasadnione jest więc założenie, że podczas ogrzewania próbka znajduje się najpierw w zakresie temperatur, w którym powstaje pewna liczba zarodków, a podczas dalszego ogrzewania osiąga temperaturę, w której nukleacja ulega zatrzymaniu lub znacznemu spowolnieniu, ale powstałe wcześniej zarodki kontynuują swój wzrost. Przy interpretacji wartości wykładnika n dla 5HF i 7HF można więc przyjąć stałą liczbę zarodków. Dla związku 7HF wykładnik Avramiego we wszystkich badanych temperaturach jest bliski 3 , co wskazuje na wzrost w trzech wymiarach, podobnie jak w związkach 5FF i 7FF. Dla 5HF sytuacja jest bardziej złożona. Mimo pewnego rozrzutu wartości, można zauważyć tendencję do malenia n ze wzrostem temperatury (Tabela 4.4). Wartość n między 0.5 i 1 w 10 i 15°C wskazuje na wzrost kryształitów w postaci igieł (wzrost 1-wymiarowy) [105], podczas gdy $n \approx 3$ w -10°C oznacza wzrost 3-wymiarowy. Dla temperatur między -5 a 5°C , wykładnik $n \approx 1-2$, co można zinterpretować jako wzrost w dwóch wymiarach [105], lub jako mieszaninę kryształitów 1- i 3-wymiarowych.



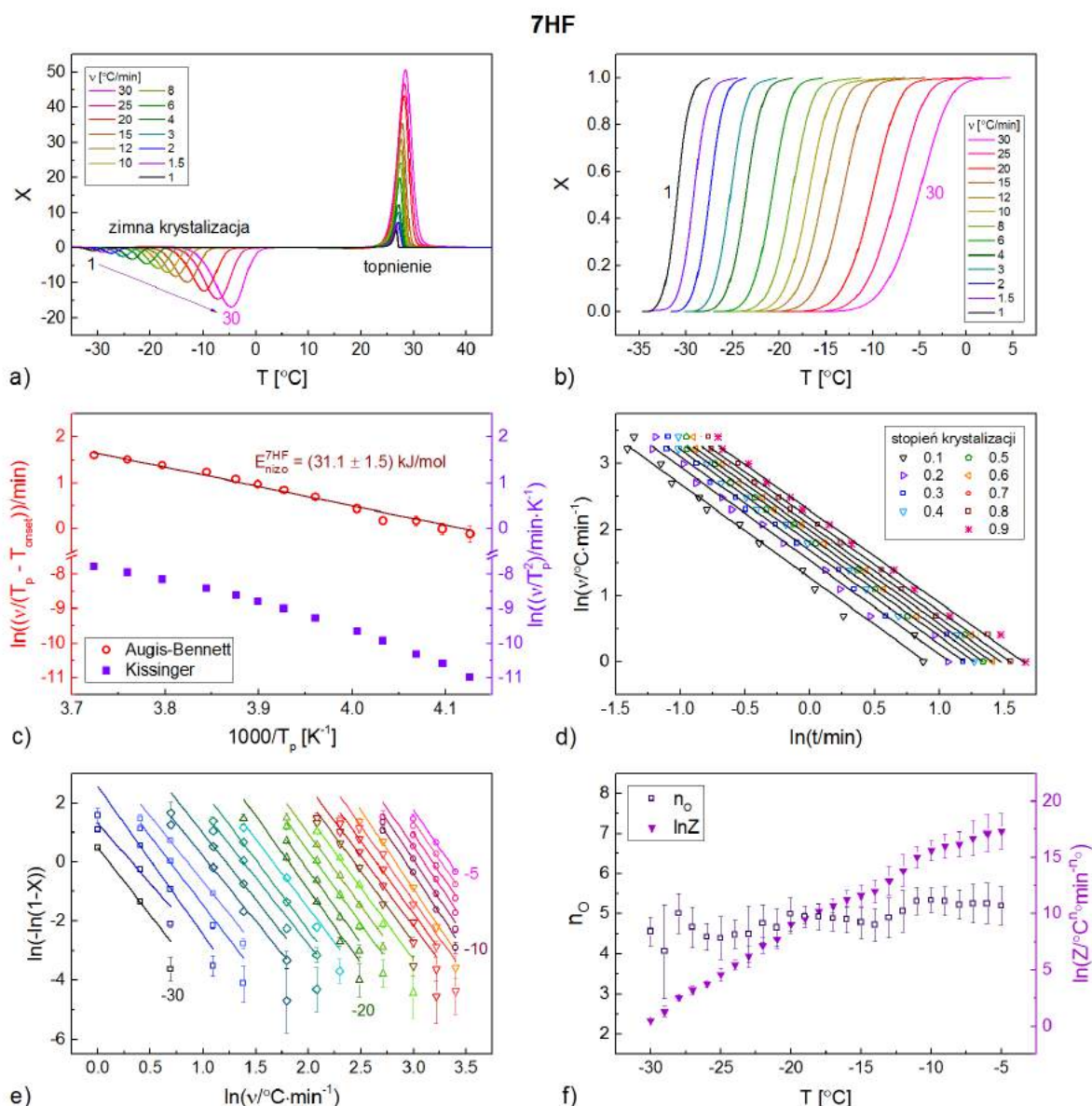
Rys. 4.32. Wykres Arrheniusa dla izotermicznej zimnej krystalizacji 5HF i 7HF.

Wykres Arrheniusa przedstawiony na Rys. 4.32 pozwolił wyznaczyć energię aktywacji $E_{izo} = (79.0 \pm 6.4)$ kJ/mol jedynie w przypadku 7HF. Wzrost τ_X z obniżaniem temperatury oznacza, że kinetyka zimnej krystalizacji 7HF zależy przede wszystkim od szybkości dyfuzji [27, 102, 110]. Dla 5HF również widoczna jest tendencja do wzrostu τ_X z obniżaniem temperatury zimnej krystalizacji (Tabela 4.4), ale na wykresie Arrheniusa nie obserwuje się zależności liniowej (Rys. 4.32), co nie pozwala na wyznaczenie energii aktywacji. Otrzymane wyniki wskazują, że zarówno w szeregu mHF, jak i mFF czas charakterystyczny krystalizacji zmienia się silniej z temperaturą dla homologu o $m = 7$ niż dla $m = 5$.

Tabela 4.4. Parametry modelu Avramiego dla zimnej krystalizacji mHF ($m = 5, 7$).

związek	metoda	T [°C]	t_0 [min]	τ_X [min]	n
5HF, Kr1	XRD	15	0	50.4 ± 0.5	0.79 ± 0.02
	XRD	10	0	37.3 ± 0.5	0.53 ± 0.01
	XRD	5	10 ± 2	208 ± 7	1.34 ± 0.05
	XRD	0	10 ± 2	214 ± 7	0.90 ± 0.02
	XRD	-5	26 ± 2	268 ± 7	1.56 ± 0.04
5HF, Kr2	XRD	-5	212 ± 2	301 ± 5	2.00 ± 0.05
	XRD	-10	92 ± 2	182 ± 1	3.21 ± 0.05
7HF	DSC	-23	0	2.16 ± 0.01	2.52 ± 0.01
	DSC	-26	0	3.88 ± 0.01	2.47 ± 0.01
	XRD	-33	0	5.6 ± 0.2	2.5 ± 0.2
	XRD	-35	0	11.3 ± 0.2	2.7 ± 0.1
	XRD	-38	0	29.4 ± 0.3	3.1 ± 0.1
	XRD	-40	12.0 ± 3.8	36.3 ± 0.4	2.73 ± 0.08

Do porównania kinetyki krystalizacji w warunkach izotermicznych i przy stałej zmianie temperatury wybrano związek 7HF ze względu na jednoetapowość i większą szybkość krystalizacji, niż w przypadku 5HF. Na Rys. 4.33a. przedstawione są krzywe DSC dla 7HF zarejestrowane podczas ogrzewania z szybkościami $\nu = 1\text{--}30^\circ\text{C}/\text{min}$, po uprzednim ogrzaniu próbki do cieczy izotropowej i ochłodzeniu do -80°C . Wraz ze wzrostem ν , egzotermiczna anomalia związana z krystalizacją przesuwana się w stronę wyższych temperatur, lecz T_{onset} endotermicznej anomalii pochodzącej od topnienia pozostaje bez zmian. Stopień krystalizacji $X(T)$ otrzymany przez scałkowanie po temperaturze anomalii na krzywej DSC jest przedstawiony na Rys. 4.33b. Choć w skali temperatur krzywe dla różnych ν są tylko przesunięte względem siebie, czas potrzebny na całkowitą krystalizację silnie maleje ze wzrostem ν , od 7 min przy $2^\circ\text{C}/\text{min}$ do 0.7 min przy $30^\circ\text{C}/\text{min}$.



Rys. 4.33. Kinetyka zimnej krystalizacji 7HF przy szybkościach ogrzewania z zakresu 1–30 °C/min: krzywe DSC (a), stopień krystalizacji w funkcji temperatury (b), wykresy Kissingera i Augisa-Bennetta (c), wykresy Mo dla zadanych wartości X (d), wykresy Ozawy dla temperatur od -30 do -5 °C co 1 °C (e) oraz wyznaczone na ich podstawie parametry modelu Ozawy (f).

Do wyznaczenia energii aktywacji E_{nizo} przemiany w warunkach nieizotermicznych można wykorzystać metodę Kissingera (38) lub metodę Augisa-Bennetta (39). Dla zimnej krystalizacji 7HF na wykresie Kissingera nie otrzymano zależności liniowej, ale do punktów na wykresie Augisa-Bennetta można było dopasować prostą (Rys. 4.33c). Wartość E_{nizo} otrzymana z nachylenia prostej wynosi $(34.1 \pm 1.5) \text{ kJ/mol}$, tj. o połowę mniej, niż dla zimnej krystalizacji w warunkach izotermicznych. Taka różnica najprawdopodobniej wynika z tego, że proces zachodzący podczas ogrzewania zaczyna się w niższej temperaturze, gdzie uprzywilejowana jest nukleacja, i kończy w temperaturze wyższej, gdzie

ułatwiona jest dyfuzja molekuł, a co za tym idzie wzrost krystalitów. Tak więc zarówno nukleacja, jak i wzrost krystalitów zachodzą w zakresach temperaturowych bardziej dla siebie korzystnych z termodynamicznego punktu widzenia, dlatego całkowita bariera energetyczna jest mniejsza, niż w procesie izotermicznym.

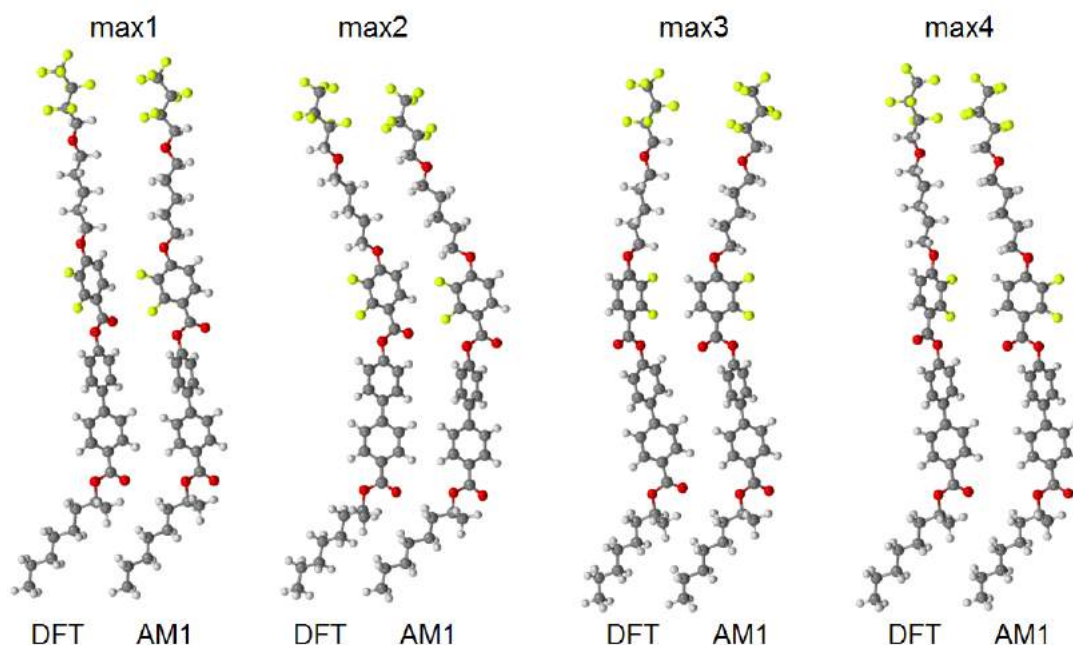
Mechanizm krystalizacji może zmieniać się w zależności od szybkości zmiany temperatury [27]. Zmianę tę można najprościej uwidocznąć na wykresie Mo, który przedstawia, w skali logarytmicznej, zależność ν od czasu, po którym stopień krystalizacji osiąga zadaną wartość (Rys. 4.33d). Liniowa zależność otrzymana na wykresie Mo dla 7HF oznacza, że mechanizm krystalizacji przy szybkościach ogrzewania z zakresu $\nu = 1\text{--}30^\circ\text{C}/\text{min}$ jest taki sam [27]. Więcej informacji na temat tego mechanizmu można otrzymać na podstawie wykresu Ozawy, przedstawiającego zależność $\ln(-\ln(1 - X))$ od $\ln\nu$ dla danej temperatury (Rys. 4.33e). Parametry Ozawy: wykładnik n_O i logarytm stałej szybkości Z , wyznaczone metodą dopasowania prostych na wykresie Ozawy, są przedstawione na Rys. 4.33f. Wykładnik n_O nie zmienia się znacząco z temperaturą, a jego średnia wartość wynosi 4.9 ± 0.6 , co można zinterpretować jako 3-wymiarowy wzrost krystalitów [105,111,112], przypuszczalnie o bardziej izotropowym, sferulitycznym kształcie, niż podczas krystalizacji izotermicznej. Wartości $\ln Z$ rosną w sposób liniowy ze wzrostem temperatury, co wskazuje na to, że szybkość krystalizacji przy stałej szybkości ogrzewania z zakresu $1\text{--}30^\circ\text{C}$ zależy głównie od szybkości dyfuzji molekuł na powierzchnię krystalitów, podobnie jak w przypadku procesu izotermicznego.

Dane literaturowe na temat krystalizacji ciekłych kryształów dotyczą głównie związków tworzących fazy nematyczne [26–28]. Wartości parametru Avramiego dla związków ciekłokrystalicznych znajdują się w szerokim zakresie między 1.8 a 5 [26–29]. Energie aktywacji otrzymane dla izotermicznej krystalizacji i zimnej krystalizacji nematogenu o skrótowej nazwie 5P-EtFLEt-P5 wynoszą 30-50 kJ/mol [28], za to dla zimnej krystalizacji przy stałej zmianie temperatury wartości E_{nizo} zostały wyznaczone dla nematogenu oznaczanego CFPB i wynoszą 60-75 kJ/mol oraz 160-180 kJ/mol dla szybkości odpowiednio poniżej i powyżej $5^\circ\text{C}/\text{min}$ [27]. Nie znaleziono wyników porównujących energię aktywacji zimnej krystalizacji w warunkach izotermicznych i przy stałej zmianie temperatury dla związku ciekłokrystalicznego, jednak dla organicznego związku jakim jest sildenafil $E_{izo}/E_{nizo} \approx 1.5$ [102], czyli podobnie jak dla 7HF. Podsumowując, liczba opublikowanych danych na temat kinetyki krystalizacji ciekłych kryształów jest obecnie niewielka i trudno porównywać z nimi wyniki otrzymane w niniejszej pracy dla czterech związków z serii mX_1X_2 . Tym bardziej wskazane jest prowadzenie dalszych badań w tym kierunku.

4.3. Parametry strukturalne faz smektycznych

4.3.1. Molekuły związków mX_1X_2 modelowane metodami DFT i AM1

Cząsteczki z szeregów mX_1X_2 zbudowane są ze sztywnego aromatycznego rdzenia z dwoma terminalnymi giętkimi łańcuchami węglowymi (Rys. 1.3). Taka typowa dla kalamitycznych mezogennych molekuł budowa sprawia, że mogą one przyjmować różne konformacje, co utrudnia jednoznaczne wyznaczenie ich długości na podstawie obliczeń teoretycznych. Dla każdego badanego związku przeprowadzono optymalizację dla izolowanych molekuł w czterech wydłużonych konformacjach oznaczonych symbolami max1-max4 (Rys. 4.34). Konformacje te różnią się między sobą orientacją łańcuchów $-COOC^*HCH_3C_6H_{13}$ oraz $C_3F_7CH_2OC_mH_{2m}-$ względem aromatycznego rdzenia. Kształt molekuł w konformacjach max1 i max4 jest zbliżony do kija hokejowego. W przypadku konformacji max2 kształt molekuły odbiega od kija hokejowego ze względu na wygięcie obu łańcuchów węglowych w tym samym kierunku, a w konformacji max3 - w przeciwnym kierunku.



Rys. 4.34. Molekuła 5FF w konformacjach max1-max4 zoptymalizowana metodami DFT i AM1.

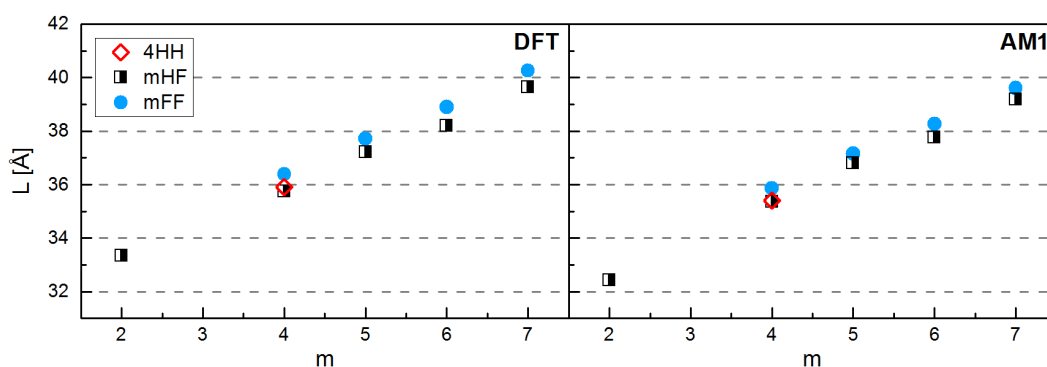
Wyniki obliczeń metodą DFT i pół-empiryczną metodą AM1 zebrane są odpowiednio w Tabelach 4.5 i 4.6. Wszystkie wartości średnie dyskutowane w dalszej części zostały obliczone jako średnia Boltzmannowa po konformacjach max1-max4:

$$\langle L \rangle = \sum_{j=1}^4 L_j \exp\left(\frac{-\Delta E_j}{k_B T}\right) / \sum_{j=1}^4 \exp\left(\frac{-\Delta E_j}{k_B T}\right), \quad (40)$$

gdzie L_j to wartość danego parametru dla konformacji $\text{max}j$, ΔE_j to energia konformacji $\text{max}j$ względem konformacji o najniższej energii, k_B to stała Boltzmanna, a $T = 50^\circ\text{C}$. Względne różnice energii między konformacjami dla tego samego związku nie przekraczają 0.03 eV, co oznacza, że w 50°C ich prawdopodobieństwa są prawie równe i średnia Boltzmanna jest zbliżona do średniej arytmetycznej.

Zarówno wyniki DFT, jak i AM1 wskazują, że w szeregu mHF niższą energią odznaczają się konformacje $\text{max}2$ i $\text{max}3$, podczas gdy w szeregu mFF bardziej korzystne energetycznie są konformacje $\text{max}1$ i $\text{max}4$. Dla 4HH różnice w energiach są mniejsze lub równe 0.004 eV, co sugeruje, że na energię konformacji $\text{max}1$ - $\text{max}4$ największy wpływ ma oddziaływanie łańcuchów z atomami/atomem F w rdzeniu molekuly.

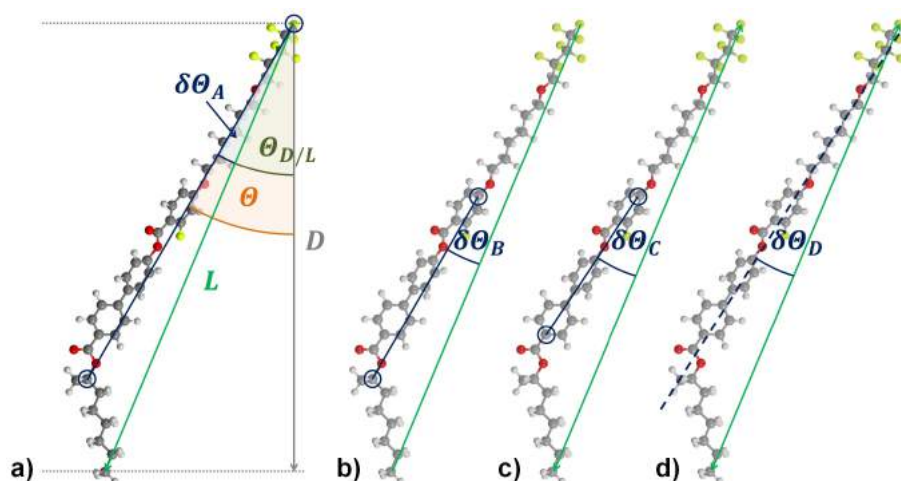
Długość cząsteczki L , zdefiniowana jako odległość między skrajnymi atomami F i C, rośnie ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m} od 32-34 Å dla $m = 2$ do 38-40.5 Å dla $m = 7$. Średnie wartości L dla szeregu mFF są większe o 0.5-1 Å niż dla analogicznych homologów z szeregu mHF i dla związku 4HH (Rys. 4.35). Po porównaniu wartości L otrzymanych metodami DFT i AM1 można stwierdzić, że molekuly zoptymalizowane pierwszą z nich są bardziej wydłużone. Różnice te są jednak rzędu 1 Å, co sprawia, że metoda AM1 może służyć do wiarygodnego szacowania długości cząsteczek tego typu, mimo że jest oparta na dużych uproszczeniach. Długość molekuł jest największa dla konformacji $\text{max}1$ i $\text{max}4$ oraz niewiele mniejsza (o ok. 0.5-1 Å) dla $\text{max}3$. Zdecydowanie najmniejszą długość otrzymuje się dla $\text{max}2$ ze względu na pochylenie ku sobie łańcuchów węglowych w tej konformacji.



Rys. 4.35. Średnia długość molekuly L w funkcji długości łańcucha C_mH_{2m} obliczona jako średnia Boltzmanna po konformacjach $\text{max}1$ - $\text{max}4$ w temperaturze 50°C .

W przypadku molekuł prętopodobnych wektor łączący dwa skrajne atomy wyznacza kierunek zgodny z orientacją rdzenia, co pozwala na określenie kąta pochylenia molekuł na podstawie stosunku grubości warstw smektycznych D i długości cząsteczki L . Kształt cząsteczek mX_1X_2 odbiega jednak od liniowego, więc kierunek wektora przechodzącego przez atomy F i C nie pokrywa się z długą osią molekuły. W konsekwencji kąt $\Theta_{D/L} = \arccos(D/L)$ różni się od rzeczywistego kąta pochylenia molekuł Θ [40, 52, 113]. Do prawidłowego wyznaczenia kąta pochylenia konieczne jest uwzględnienie poprawki $\delta\Theta$ na nieliniowy kształt molekuły. Poprawka $\delta\Theta$ może zostać zdefiniowana na różne sposoby, w zależności od kształtu molekuły. Dla związków mX_1X_2 przetestowano następujące definicje:

- $\delta\Theta_A$ – kąt między atomem C na jednym końcu cząsteczki, atomem F na drugim końcu cząsteczki i chiralnym atomem C^* (Rys. 4.36a)
- $\delta\Theta_B$ – kąt między wektorem łączącym skrajne atomy cząsteczki C i F oraz wektorem łączącym chiralny atom C^* i najbardziej odległy od niego atom C w pierścieniu aromatycznym (Rys. 4.36b)
- $\delta\Theta_C$ – kąt między wektorem łączącym skrajne atomy cząsteczki C i F oraz wektorem łączącym najbardziej oddalone od siebie atomy C z pierścieni aromatycznych (Rys. 4.36c)
- $\delta\Theta_D$ – kąt między wektorem łączącym skrajne atomy cząsteczki C i F oraz prostą otrzymaną na drodze regresji liniowej z położenia atomów od chiralnego atomu C^* do skrajnego atomu F (Rys. 4.36d)



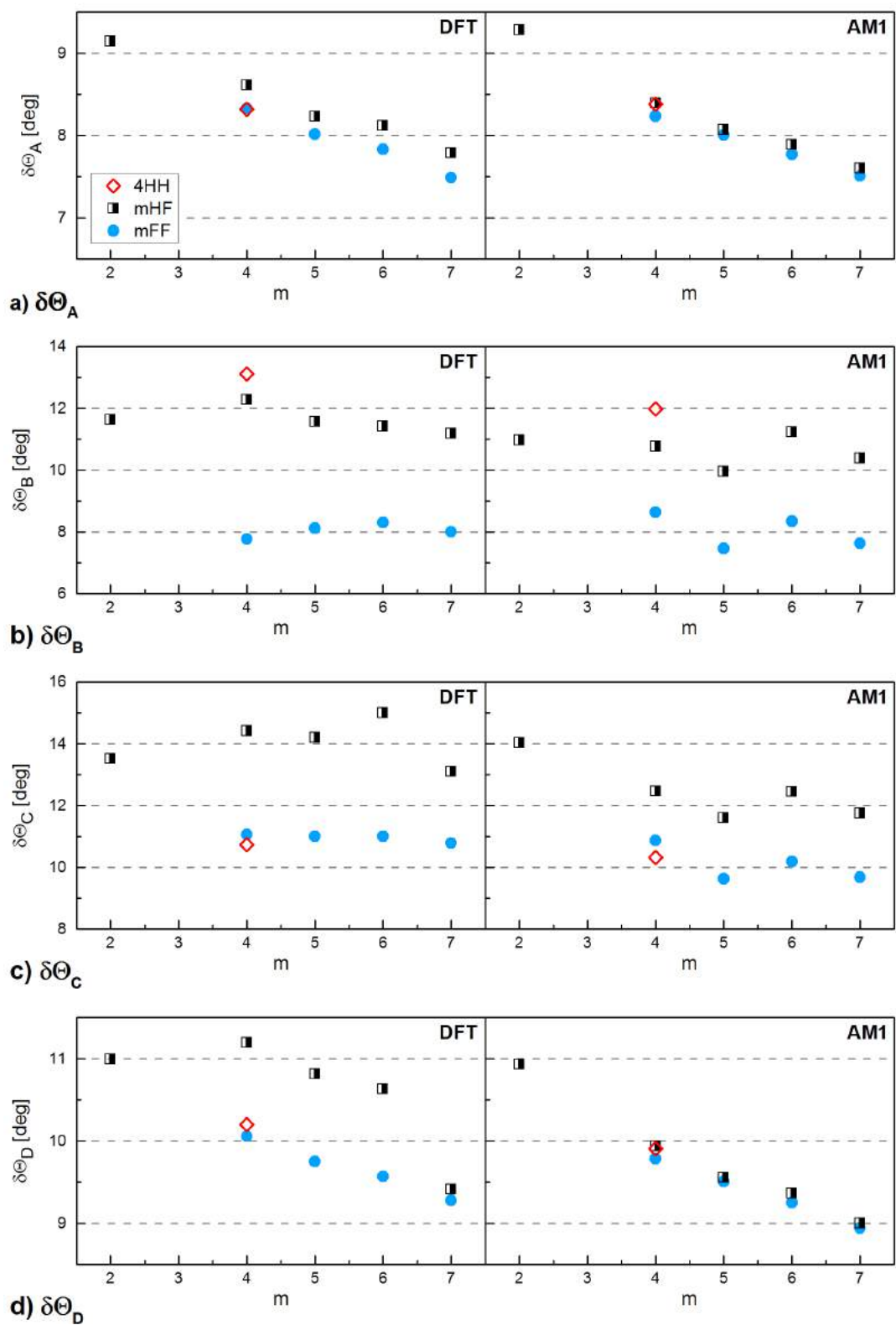
Rys. 4.36. Różne definicje poprawek $\delta\Theta$ na nieliniowy kształt molekuł testowane dla związków mX_1X_2 . L to długość molekuły, D to grubość warstw smektycznych, Θ to kąt pochylenia molekuł, $\Theta_{D/L}$ to kąt otrzymany ze stosunku D/L .

Uzyskane wartości $\delta\Theta_A$, $\delta\Theta_B$, $\delta\Theta_C$, $\delta\Theta_D$ zebrano w Tabelach 4.5 i 4.6. Kąty $\delta\Theta_A$ i $\delta\Theta_D$ zależą od orientacji łańcucha $C_3F_7CH_2OC_mH_{2m}$ - i aromatycznego rdzenia względem łańcucha $-COOC^*HCH_3C_6H_{13}$. Ich wartości uzyskane dla różnych konformacji tego samego związku wykazują na ogół mniejszy rozrzut niż $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$, które opisują ułożenie samego aromatycznego rdzenia względem obu łańcuchów. W konformacjach max1 i max4, o kształcie kija hokejowego, orientacje rdzenia i łańcucha $C_3F_7CH_2OC_mH_{2m}$ - są do siebie zbliżone, dlatego różne definicje poprawki $\delta\Theta$ dają podobne wartości. Podobna sytuacja zachodzi dla konformacji max2 zoptymalizowanej metodą DFT, natomiast w przypadku niektórych wyników AM1 dla max2, rdzeń molekuly jest prawie równoległy do wektora łączącego skrajne atomy C i F, co prowadzi do bardzo małych wartości $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$. Zygzakowaty kształt cząsteczki w konformacji max3 skutkuje z kolei w dużych wartościach $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$, sięgających 20° i więcej.

Średnie wartości poprawek $\delta\Theta$ (Rys. 4.37) zawierają się w przedziale $7\text{--}15^\circ$ i spełniają zależność $\delta\Theta_C > \delta\Theta_B \gg \delta\Theta_D > \delta\Theta_A$ dla modelowanych związków oprócz 4HH, gdzie $\delta\Theta_B > \delta\Theta_C$. Obliczenia DFT na ogół dają większe wartości poprawek, niż AM1. Poprawki $\delta\Theta_A$ i $\delta\Theta_D$ maleją ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m} (z wyjątkiem $\delta\Theta_D$ dla molekuly 2HF zoptymalizowanej metodą DFT), co wiąże się z tym, że ze wzrostem m kształt cząsteczek coraz bardziej zbliża się do liniowego. Dla kątów $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$ nie widać monotonicznej zależności od m.

Poprawki dla szeregu mFF są mniejsze, niż dla mHF. W przypadku $\delta\Theta_A$ i $\delta\Theta_D$ różnice zwykle nie przekraczają $1\text{ \AA}$, podczas gdy dla $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$ wynoszą $2\text{--}4^\circ$. Dla 4HH wartości $\delta\Theta_A$ i $\delta\Theta_D$ są zbliżone do tych dla 4HF, natomiast $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$ - do wartości dla 4FF.

Wyboru optymalnej definicji poprawki $\delta\Theta$ dla badanych związków dokonano poprzez porównanie wartości kąta pochylenia molekuł wyznaczonego jako $\arccos(D/L) + \delta\Theta$ z wartościami Θ zmierzonymi metodą elektrooptyczną, co zostanie omówione dokładniej w rozdz. 4.3.4.



Rys. 4.37. Średnie wartości poprawek na nieliniowy kształt cząsteczki w funkcji długości łańcucha C_mH_{2m} , obliczone jako średnie Boltzmann'a po konformacjach max1-max4 w temperaturze 50°C.

Tabela 4.5. Wyniki modelowania molekularnego metodą DFT.

DFT		L [Å]	$\delta\Theta_A$ [deg]	$\delta\Theta_B$ [deg]	$\delta\Theta_C$ [deg]	$\delta\Theta_D$ [deg]	ΔE [eV]
2HF	max1	34.2	8.8	10.7	12.2	10.1	0.012
	max2	32.2	10.5	12.0	11.5	13.2	0.001
	max3	33.4	8.4	14.6	18.5	9.4	0
	max4	34.1	8.7	7.6	10.3	11.1	0.011
4HH	max1	36.6	8.2	7.3	11.3	10.6	0.003
	max2	34.0	10.4	13.0	11.3	13.4	0.004
	max3	36.5	6.3	17.6	21.6	6.6	0.001
	max4	36.4	8.6	5.1	8.0	10.6	0
4HF	max1	36.7	8.2	7.3	11.5	9.4	0.013
	max2	34.4	10.0	13.1	11.8	13.1	0.001
	max3	35.9	7.8	18.7	21.9	10.2	0
	max4	36.7	8.2	6.0	9.6	11.7	0.012
4FF	max1	36.7	8.2	5.0	10.2	9.5	>0.001
	max2	34.9	9.6	11.6	10.8	12.4	0.028
	max3	36.2	7.8	13.8	17.6	8.6	0.028
	max4	36.7	8.2	6.9	9.6	10.3	0
5HF	max1	38.0	7.9	7.0	10.7	10.4	0.013
	max2	35.9	9.5	12.1	10.7	11.4	0.001
	max3	37.5	7.4	18.0	22.9	11.0	0
	max4	38.0	7.9	5.1	9.2	10.1	0.013
5FF	max1	38.0	7.9	6.8	10.6	10.5	>0.001
	max2	36.5	9.2	10.9	10.2	11.0	0.024
	max3	37.7	7.4	13.2	17.0	9.0	0.023
	max4	38.0	7.9	6.0	9.1	8.8	0
6HF	max1	39.3	7.6	7.6	11.3	9.3	0.013
	max2	36.6	9.6	9.6	11.9	12.6	0.001
	max3	38.4	7.3	19.8	24.5	9.4	0
	max4	39.2	7.7	4.9	8.5	11.0	0.012
6FF	max1	39.3	7.6	7.0	11.1	9.3	>0.001
	max2	37.2	9.3	12.1	10.5	12.1	0.028
	max3	38.8	7.1	14.7	18.5	8.5	0.027
	max4	39.2	7.8	5.8	8.3	9.3	0
7HF	max1	40.5	7.4	6.4	10.2	9.7	0.013
	max2	38.2	9.1	13.3	11.4	11.3	0.001
	max3	39.9	7.0	15.4	19.2	7.8	0
	max4	40.6	7.4	6.0	8.9	8.8	0.013
7FF	max1	40.5	7.4	6.3	10.1	9.8	>0.001
	max2	38.8	8.7	11.7	10.3	10.8	0.026
	max3	40.2	7.0	13.5	17.3	7.7	0.025
	max4	40.6	7.3	6.0	9.0	8.8	0

Tabela 4.6. Wyniki modelowania molekularnego metodą AM1.

AM1		L [Å]	$\delta\Theta_A$ [deg]	$\delta\Theta_B$ [deg]	$\delta\Theta_C$ [deg]	$\delta\Theta_D$ [deg]	ΔE [eV]
2HF	max1	34.0	8.1	8.3	14.1	9.2	0.025
	max2	32.2	8.6	15.6	16.7	12.3	0.001
	max3	31.7	10.3	9.8	14.0	9.9	0
	max4	33.1	9.6	5.7	7.9	11.9	0.024
4HH	max1	36.4	7.6	9.9	13.4	8.7	0.001
	max2	33.6	10.7	8.6	5.5	13.0	0.002
	max3	36.0	6.4	17.8	21.8	7.0	0.001
	max4	35.6	8.9	5.0	7.1	11.0	0
4HF	max1	36.5	7.5	10.1	13.7	8.5	0.012
	max2	33.8	10.4	8.5	5.7	12.7	0.001
	max3	36.0	6.6	17.2	22.0	7.3	0
	max4	35.6	9.0	5.1	6.9	11.3	0.011
4FF	max1	36.5	7.5	10.2	13.7	8.4	>0.001
	max2	34.4	10.1	7.2	5.0	12.4	0.036
	max3	36.3	6.3	17.1	20.7	7.1	0.036
	max4	35.6	9.0	5.1	6.9	11.2	0
5HF	max1	37.7	7.5	8.5	12.0	9.4	0.014
	max2	35.5	9.8	7.8	5.2	11.4	0.001
	max3	37.4	6.5	15.8	19.9	7.9	0
	max4	37.0	8.5	5.2	7.7	9.6	0.014
5FF	max1	37.7	7.5	8.6	12.0	9.3	0
	max2	35.7	9.8	4.0	0.9	11.2	0.024
	max3	37.7	6.3	13.4	17.1	7.9	0.023
	max4	37.0	8.5	5.2	7.7	9.7	>0.001
6HF	max1	38.9	7.0	9.8	13.4	7.8	0.013
	max2	36.1	9.9	9.8	6.5	12.6	0.001
	max3	38.5	6.1	17.7	21.8	6.3	0
	max4	38.0	8.5	4.8	6.1	10.7	0.012
6FF	max1	39.0	7.0	9.8	13.4	7.8	>0.001
	max2	36.4	9.9	6.3	2.3	12.5	0.033
	max3	38.8	5.8	17.2	20.9	6.0	0.033
	max4	38.0	8.5	4.8	6.1	10.7	0
7HF	max1	40.1	7.0	8.3	11.8	8.6	0.014
	max2	37.7	9.4	9.1	5.8	11.4	0.001
	max3	39.9	6.0	16.4	20.5	6.8	0
	max4	39.5	8.0	4.7	6.8	9.3	0.013
7FF	max1	40.2	7.0	8.3	11.8	8.5	0
	max2	38.0	9.3	5.5	1.5	11.2	0.028
	max3	40.1	5.8	15.9	19.6	6.7	0.027
	max4	39.5	8.0	4.6	6.8	9.4	>0.001

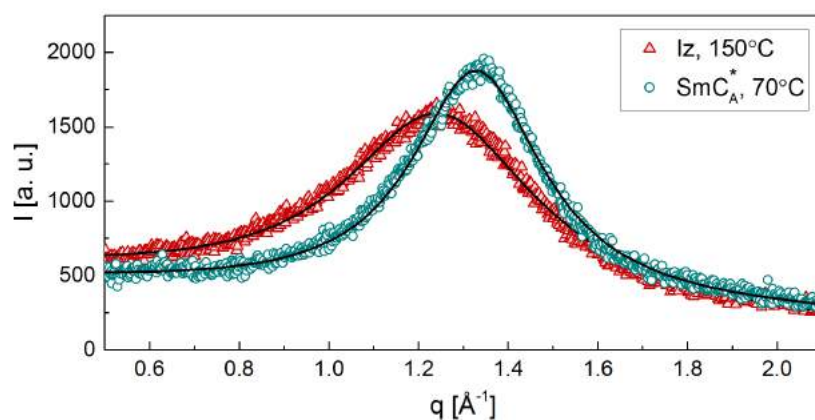
4.3.2. Porządek bliskiego zasięgu

Na dyfraktogramach cieczy izotropowej i faz smektycznych obecne jest szerokie maksimum przy $2\theta \approx 18^\circ$ (Rys. 4.15). Położenie tego maksimum jest związane ze średnią odległością między molekułami d , natomiast jego szerokość połówkowa jest odwrotnie proporcjonalna do długości korelacji ξ . Wartości d i ξ wyznaczono poprzez dopasowanie do tego maksimum, w przestrzeni wektora falowego $q = 4\pi \sin\theta / \lambda_{CuK\alpha}$, funkcji:

$$I(q) = \frac{A}{1 + \xi^2(q - \frac{\lambda_{CuK\alpha 1}}{\lambda_{CuK\alpha}} q_0)^2} + \frac{0.5A}{1 + \xi^2(q - \frac{\lambda_{CuK\alpha 2}}{\lambda_{CuK\alpha}} q_0)^2} + Bq + C \quad (41)$$

gdzie $q_0 = 2\pi/d$ to położenie maksimum, $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.540562 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1.544390 \text{ \AA}$ [79], $\lambda_{CuK\alpha} = (2\lambda_{CuK\alpha 1} + \lambda_{CuK\alpha 2})/3 = 1.541838 \text{ \AA}$ to średnia ważona długość fali. Przed dopasowaniem od dyfraktogramów odjęto dyfraktogram pustej kapilary, lecz mimo to konieczne było uwzględnienie liniowego tła określonego przez parametry B , C .

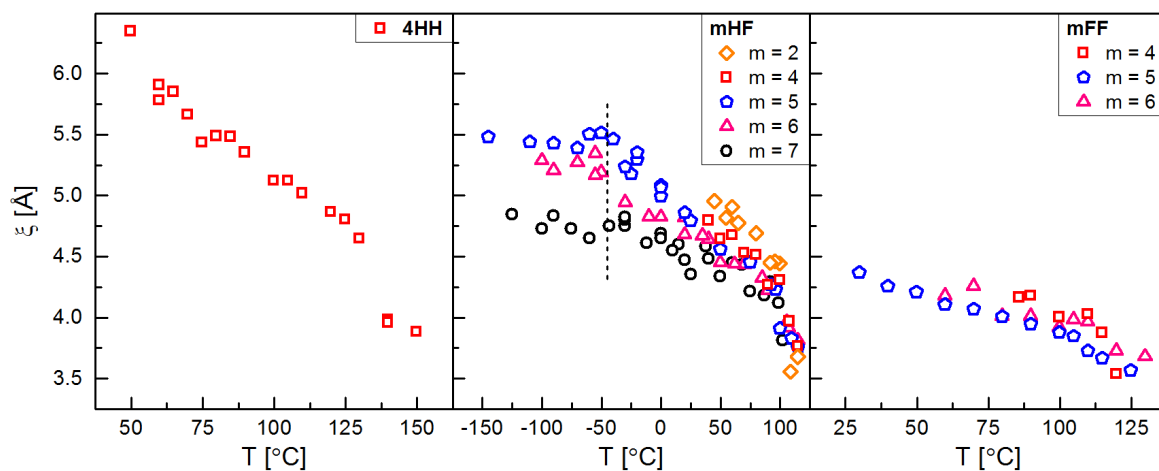
Przykładowe dopasowania dla 4HH w fazie cieczy izotropowej i antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* pokazane są na Rys. 4.38. W miarę ochładzania maksimum się zwęża i przesuwają w stronę większych wartości wektora rozpraszania q , co świadczy o wzroście długości korelacji i zmniejszaniu się średnich odległości między cząsteczkami. We wszystkich badanych związkach wraz z obniżaniem temperatury wartość d maleje od $5 \text{ \AA}$ w cieczy izotropowej do $4.7\text{--}4.9 \text{ \AA}$ w fazach smektycznych. W zeszkłonej fazie SmC_A^* dla związków mHF o $m = 5, 6, 7$ średnie odległości między długimi osiami molekuł spadają dalej do $4.5 \text{ \AA}$. Niepewności d wynoszą $0.6\text{--}1 \text{ \AA}$ ze względu na dużą szerokość połówkową maksimum. Otrzymane wartości d są porównywalne z poprzecznym rozmiarem aromatycznego rdzenia ($4.3\text{--}4.6 \text{ \AA}$) i z odległościami zmierzonymi dla innych kalamitycznych ciekłych kryształów tworzonych przez molekuły z rdzeniem zawierającym pierścienie benzenowe [114–116].



Rys. 4.38. Przykładowe dopasowanie podwójnej krzywej Lorentza (wzór (41)) do szerokiego maksimum na dyfraktogramach związku 4HH.

Długość korelacji w badanych związkach, wyznaczona podczas ochładzania z niepewnością nie przekraczającą $0.1 \text{ \AA}$, zawiera się w przedziale $3.5\text{--}6.3 \text{ \AA}$ (Rys. 4.39). Biorąc pod uwagę, że średnie odległości między molekułami wynoszą $4.5\text{--}5 \text{ \AA}$, można stwierdzić, że uporządkowanie bliskiego zasięgu obejmuje tylko najbliższych sąsiadów. Wartości ξ są nieznacznie większe w szeregu mHF niż w analogicznych homologach mFF w tej samej temperaturze. Największe wartości ξ otrzymano dla 4HH. W przypadku związków mHF wartość ξ maleje z długością łańcucha C_mH_{2m} , podczas gdy w szeregu mFF nie widać monotonicznej zależności ξ od m .

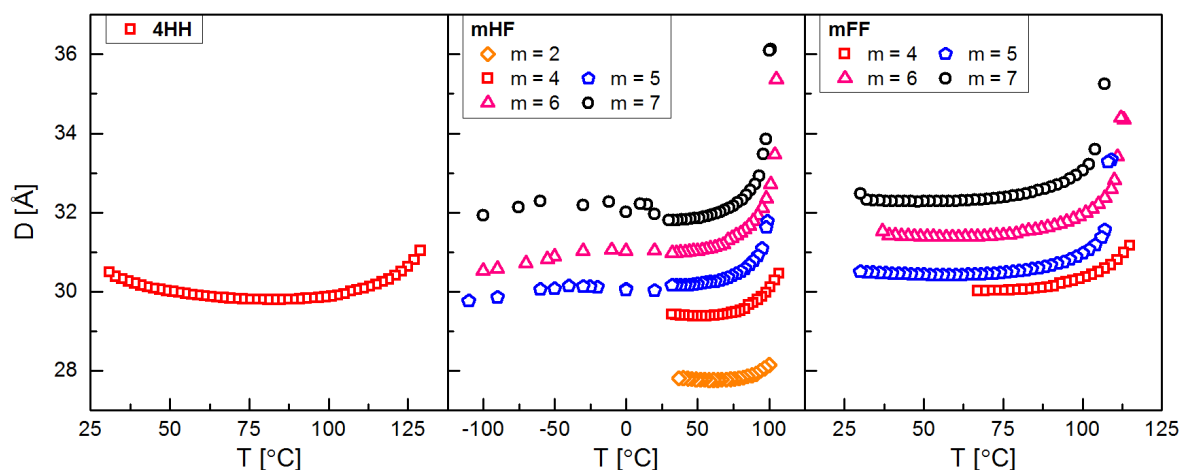
Zmiana długości korelacji z temperaturą jest podobna dla wszystkich badanych związków. Dla związku 7FF stosunek sygnału do tła dla $2\theta \approx 18^\circ$ był mały, prowadząc do dużego rozrzutu wyników dopasowania, przez co nie można na ich podstawie dyskutować zależności temperaturowej ξ . Dla pozostałych związków wartość ξ w cieczy izotropowej wynosi $3.5\text{--}4 \text{ \AA}$, a w fazach smektycznych widoczny jest wzrost ξ z malejącą temperaturą. Dla trzech homologów mHF o $m = 5, 6, 7$, ulegających przejściu szklistemu, ξ poniżej pewnej temperatury osiąga stałą wartość. Temperatura ta jest zbliżona do temperatury mięknienia szkła w tych związkach (ok. -45°C , temperatura zaznaczona pionową linią na Rys. 4.39), wyznaczonej w pomiarach DSC. Można to wytłumaczyć tym, że poniżej -45°C , ze względu na wzrost lepkości, ruchy molekuł ulegają tak znacznemu zahamowaniu, że ich dalsze przemieszczanie się względem siebie i zwiększanie uporządkowania nie jest już praktycznie możliwe.



Rys. 4.39. Temperaturowa zależność długości korelacji dla mX_1X_2 .

4.3.3. Grubość warstw smektycznych

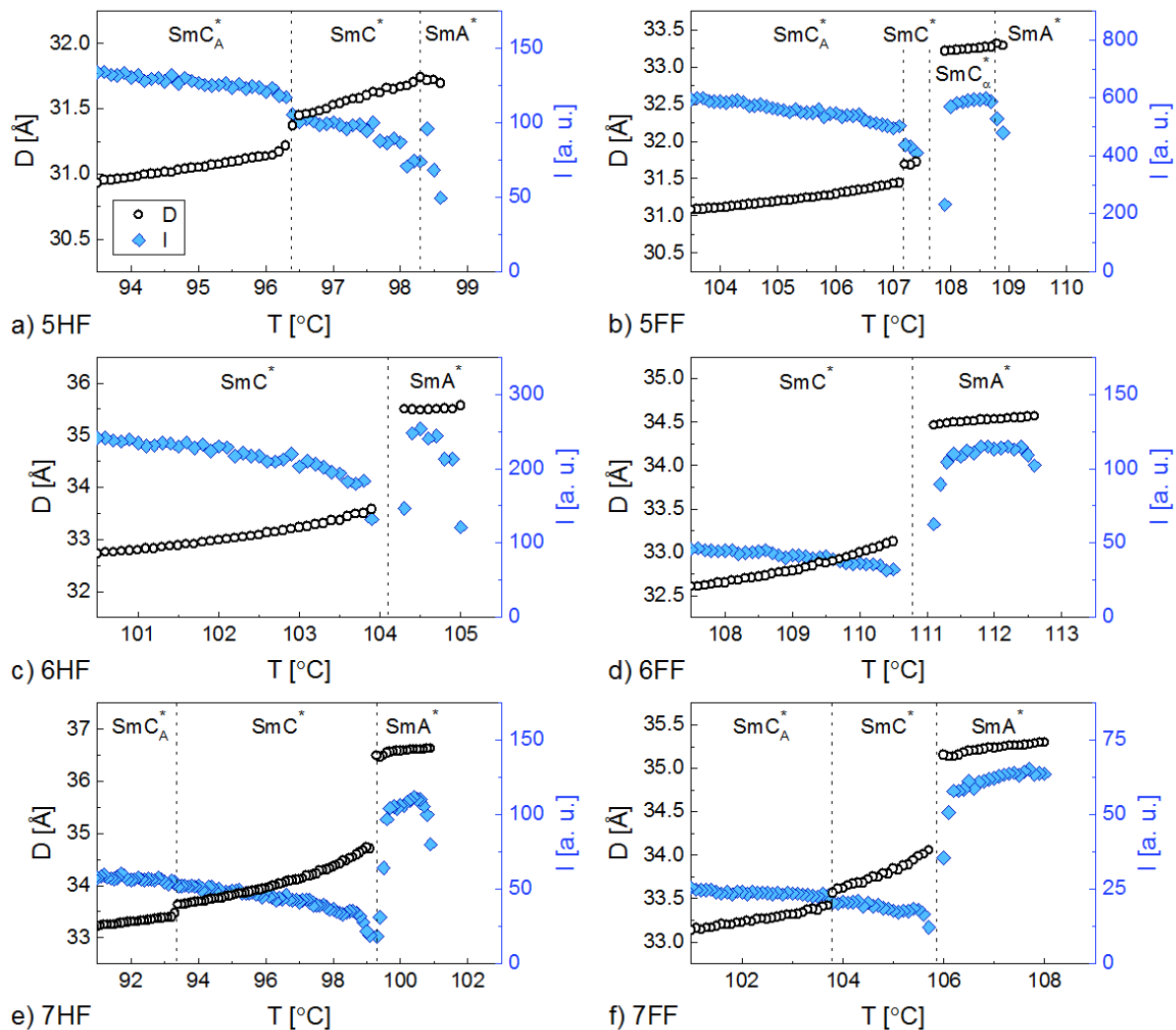
Grubość warstw smektycznych D w mX_1X_2 wyznaczono stosując równanie Braggów (20) dla położenia reflektu obserwowanego przy $2\theta \approx 2-3^\circ$ na dyfraktogramach płaskich próbek na podkładzie krzemowym, a dla temperatur poniżej 30°C na podstawie dyfraktogramów próbek w kapilarach (Rys. 4.15). Rys. 4.40 przedstawia wyniki otrzymane podczas ochładzania. Tuż poniżej przejścia do fazy pochyłonej, grubość warstw szybko maleje z obniżaniem temperatury, po czym kilkadziesiąt stopni niżej osiąga w przybliżeniu stałą wartość. Jedynie w 4HH poniżej 50°C widoczny jest ponowny wzrost D , a dla związków mHF o $m = 5, 6, 7$ poniżej temperatury mięknięcia szkła wartości D nieznacznie maleją. Grubość warstw w mHF jest mniejsza niż dla analogicznych homologów mFF i w 4HH, co może wskazywać na większy kąt pochylenia molekuł w tym szeregu. Wraz ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m} wartość D w mHF, po osiągnięciu nasycenia, wzrasta o $0.8 \text{ \AA}$ na każdą dodaną grupę CH_2 . Dla mFF o $m = 5, 6, 7$ różnica w wartościach D wynosi $1 \text{ \AA}$, natomiast między 5FF i 4FF tylko $0.5 \text{ \AA}$, jednak różnice te są zgodne w granicach niepewności pomiaru.



Rys. 4.40. Grubość warstw smektycznych w mX_1X_2 . Niepewności pomiarowe nie przekraczają $0.5 \text{ \AA}$.

Faza SmA^* występuje w wąskim zakresie temperaturowym, dlatego dla homologów mHF i mFF o $m = 5, 6, 7$ wykonano dodatkowy pomiar XRD w zakresie niskich kątów co 0.1°C (Rys. 4.41). Przemiana $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ w homologach o $m = 6, 7$ z obu szeregów jest widoczna jako nieciągła zmiana grubości warstw smektycznych. Względne zmniejszenie D (ang. *layer shrinkage*) w przejściu fazowym $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ definiuje się jako $(D_{\text{SmA}^*} - D_{\text{SmC}^*})/D_{\text{SmC}^*}$, gdzie D_{SmA^*} to średnia grubość warstw w fazie SmA^* , a D_{SmC^*} to grubość warstw w fazie SmC^* tuż poniżej przemiany. Dla 6HF i 7HF względne zmniejszenie grubości warstw smektycznych D wynosi 5%, dla 6FF 3.5%, a dla 7FF

3%. Dla obu związków o $m = 7$, gdzie faza SmC^* występuje w wąskim zakresie, widoczna jest też niewielka nieciągłość wartości D odpowiadająca przemianom $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$ (Rys. 4.41e, f).



Rys. 4.41. Grubość warstw smektycznych i natężenie integralne reflektu przy $2\theta = 2-3^\circ$ w pobliżu przejścia ciecz izotropowa $\rightarrow$ faza smektyczna dla mX_1X_2 o $m = 5, 6, 7$.

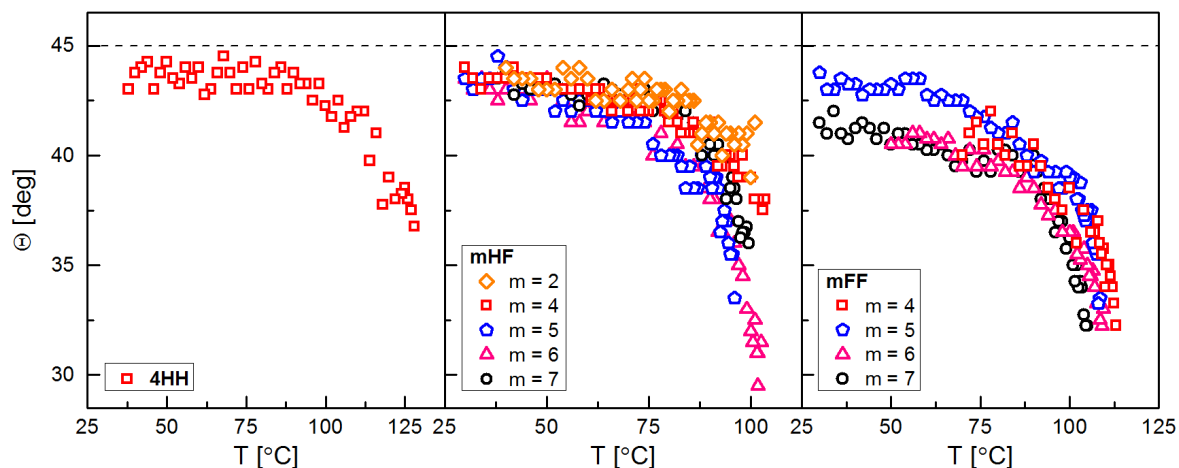
Zależność temperaturowa D w 5HF (Rys. 4.41a) jest wyraźnie inna, niż w pozostałych związkach o $m \geq 5$. Między 98.6 a 98.3°C wartość D jest stała, co wskazuje na fazę SmA^* . Poniżej 98.3°C grubość warstw smektycznych maleje w sposób ciągły, a w 96.4°C widoczna jest niewielka nieciągłość. W oparciu o szerokość zakresu temperaturowego fazy SmC^* wyznaczoną w pomiarze POM i FDDS (rozdz. 4.4.2), nieciągłość D w 96.4°C należy interpretować raczej jako oznakę przemiany $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$, a nie przemiany $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$. Zachowanie D w $98.6-96.4^\circ\text{C}$ można w takim razie wytłumaczyć obecnością fazy SmA^* typu de Vries w bardzo wąskim zakresie $98.6-98.3^\circ\text{C}$. O zajściu przemiany fazowej

w 98.3°C świadczy też nagłe obniżenie natężenia refleksu niskokątowego. To jednocześnie wyjaśniałoby, dlaczego fazy SmA^* nie zaobserwowano w pomiarach POM i DSC. Tekstura fazy typu de Vries jest podobna do tekstury fazy SmC^* bez rozwiniętej helisy [32, 117], natomiast ciągle przejścia fazowe są niewidoczne na krzywych DSC.

Zachowanie grubości warstw w 5FF (Rys. 4.41b) wydaje się być analogiczne do tego obserwowanego w 7HF i 7FF. Na krzywych DSC dla tego związku widać jednak trzy przejścia między fazami smektycznymi, a dalsze badania wykazały, że dodatkową fazą jest sub-faza SmC_α^* (rozdz. 4.4.2). Biorąc pod uwagę wyniki POM i DSC, nieciągłość D w 107.2°C można przypisać przemianie $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$. Interpretacja wcześniejszej nieciągłości w 107.9°C jest bardziej problematyczna. Względne zmniejszenie D o 4.5% w tej temperaturze może być oznaką przejścia $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^*$, ale także przejścia fazowego $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}^*$, ponieważ kąt pochylenia w fazie SmC_α^* jest znacznie mniejszy niż w fazie SmC^* [118]. Z tego samego powodu grubość warstw smektycznych w fazach SmA^* i SmC_α^* może być podobna. Po dokładniejszym przeanalizowaniu wartości D w zakresie 108.9-107.9°C można stwierdzić, że dwa pierwsze punkty wykazują odmienne zachowanie od pozostałych: wartość D z początku nieznacznie wzrasta, po czym poniżej 108.7°C maleje. Różnice te są mniejsze od niepewności wynikających z szerokości połówkowej refleksu dyfrakcyjnego, lecz mały rozrzut wartości D pozwala stwierdzić, że zmiana zachowania w temperaturze 108.7°C może być oznaką przemiany $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^*$.

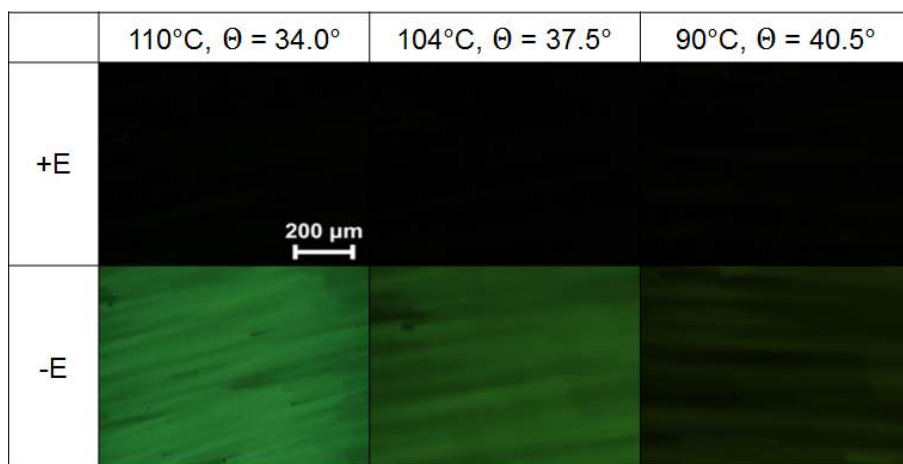
4.3.4. Kąt pochylenia molekuł

Wartości kąta pochylenia molekuł Θ dla związków mX_1X_2 uzyskane poprzez obserwację efektu Clarka-Lagerwalla pod mikroskopem polaryzacyjnym przedstawione są na Rys. 4.42. Pomiary wykonano w polu o amplitudzie $8 \text{ V}/\mu\text{m}$ z wyjątkiem 7HF, dla którego poniżej 46°C konieczne było stopniowe zwiększanie pola do $12 \text{ V}/\mu\text{m}$. Kąt pochylenia rośnie z obniżaniem temperatury aż do osiągnięcia nasycenia i osiąga maksymalną wartość 40-44° (Tabela 4.7). Najmniejsze zmierzone wartości Θ wynoszą ok. 30-33°, nawet dla związków, w których występuje faza SmA^* , dlatego nie wyznaczano wykładnika krytycznego β poprzez dopasowanie w pobliżu przejścia $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ zależności $\Theta \propto (T - T_c)^\beta$, która jest spełniona tylko dla małych kątów.



Rys. 4.42. Kąt pochylenia molekuł dla mX_1X_2 wyznaczony metodą elektrooptyczną.

Na Rys. 4.43 przedstawiono tekstury monodomeny związku 4FF w różnych temperaturach dla dwóch przeciwnych orientacji zewnętrznego pola E . Próbkę ustawiono między skrzyżowanymi polaryzatorami w takiej pozycji kątowej, w której dla jednej orientacji pola elektrycznego obserwowane było całkowite wygaszenie (Rys. 4.43a-c). Wraz ze wzrostem wartości Θ z obniżaniem temperatury widoczne jest zmniejszenie transmisji światła przy przeciwnej orientacji pola (Rys. 4.43d-f). Dla wartości $\Theta = 45^\circ$ stan ciemny obserwowany byłby dla obu orientacji E [47–49].



Rys. 4.43. Tekstury monodomeny związku 4FF obserwowane dla dwóch orientacji zewnętrznego pola elektrycznego E o amplitudzie $8 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Tabela 4.7. Średnie wartości kąta pochylenia molekuł dla mX_1X_2 poniżej temperatury saturacji.

związek	Θ [deg]	$\Theta_{D/L} + \delta\Theta_A$ [deg]		$\Theta_{D/L}$ [deg]	
		DFT	AM1	DFT	AM1
2HF	43.3	42.6	40.2	33.5	30.9
4HH	43.6	41.4	40.1	33.0	31.8
4HF	43.0	43.2	42.0	34.6	33.6
4FF	40.8	42.6	41.3	34.3	33.0
5HF	43.2	44.0	42.9	35.7	34.8
5FF	43.3	44.2	42.9	36.1	34.9
6HF	43.5	43.8	42.6	35.6	34.7
6FF	40.4	44.0	42.5	36.1	34.8
7HF	43.0	44.2	43.1	36.4	35.5
7FF	41.0	45.2	43.9	37.7	36.4

Kąt pochylenia można wyznaczyć również poprzez porównanie grubości warstw smektycznych D z długością cząsteczki L . Jak wspomniano w rozdz. 4.3.1, jeśli kształt cząsteczki odbiega od liniowego, wartości kąta pochylenia wyznaczone jako $\Theta_{D/L} = \arccos(D/L)$ odbiegają od wartości wyznaczonych metodą elektrooptyczną i konieczne jest uwzględnienie poprawki $\delta\Theta$ na nieliniowy kształt cząsteczki. Dla związków mX_1X_2 wartości L i $\delta\Theta$ wyznaczono metodami DFT i AM1 dla czterech konformacji max1-max4 o różnych energiach (Tabela 4.5 i 4.6), natomiast wartość D otrzymano metodą XRD (Rys. 4.40). Kąt pochylenia molekuł obliczono ze wzoru:

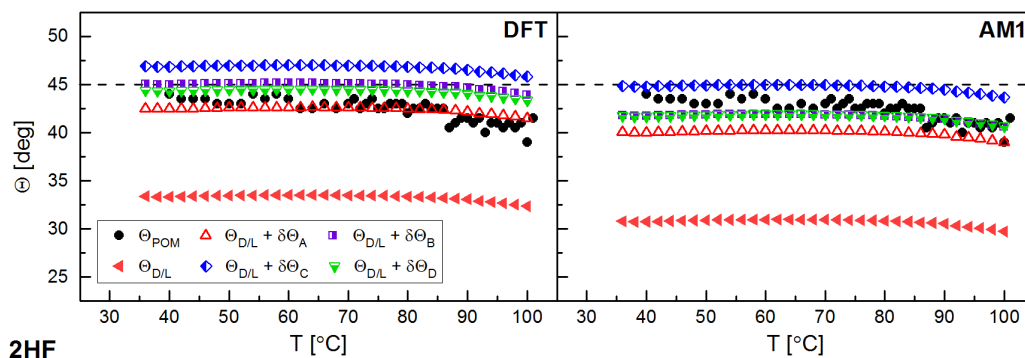
$$\Theta_{D/L}(T) + \delta\Theta = \arccos(D(T)/L) + \delta\Theta, \quad (42)$$

z wykorzystaniem czterech różnych definicji poprawki $\delta\Theta$ (Rys. 4.36) dla każdej konformacji max1-max4 z osobna. Wartości $\Theta_{D/L}$ oraz $\Theta_{D/L} + \delta\Theta$ przedstawione na Rys. 4.44-47 obliczono jako średnią Boltzmanna (wzór (40)) po konformacjach max1-max4 dla każdej temperatury. Wyniki uzyskane na podstawie metody XRD i modelowania molekularnego porównano z wynikami pomiaru elektrooptycznego.

Długości molekuł zoptymalizowanych metodą AM1 są mniejsze od tych otrzymanych metodą DFT, co przekłada się na mniejsze wartości kąta pochylenia. Poniżej temperatury saturacji kąt $\Theta_{D/L}$ jest wyraźnie mniejszy od kąta Θ zmierzonego metodą elektrooptyczną. Zgodność tą znacznie zwiększa uwzględnienie poprawki $\delta\Theta$. Jak widać na Rys. 4.44-47, najlepszą zgodność daje najprostsza poprawka $\delta\Theta_A$, a zaraz za nią $\delta\Theta_D$. Stosowanie $\delta\Theta_B$ i $\delta\Theta_C$ prowadzi zwykle do zbyt dużych wartości kąta pochylenia. Głównym przyczynikiem są tu duże wartości tych poprawek dla molekuł w konformacji max3. Jak wykazano w rozdz. 4.3.2, średnie odległości między molekułami dla mX_1X_2 odpowiadają szerokości aromatycznego rdzenia, co wskazuje na dość ścisłe ułożenie molekuł w warstwach w fazie SmC_A^* . Można przypuszczać, że molekuły preferują wtedy kształt kija hokejowego,

jak w konformacjach max1 i max4. Konformacje przypominające max2 byłyby w tej sytuacji nadal możliwe, jednak przyjmowanie przez cząsteczki zygzakowatego kształtu jak w max3 byłoby już utrudnione. Patrząc na wyniki AM1, można zauważyć, że dla 2HF (Rys. 4.44) i 4HH (Rys. 4.45a) najlepszą zgodność z wynikami pomiarów elektrooptycznych daje poprawka $\delta\Theta_C$, prawdopodobnie dlatego, że kompensuje mniejsze wartości długości molekuly L uzyskane metodą AM1 w porównaniu do DFT.

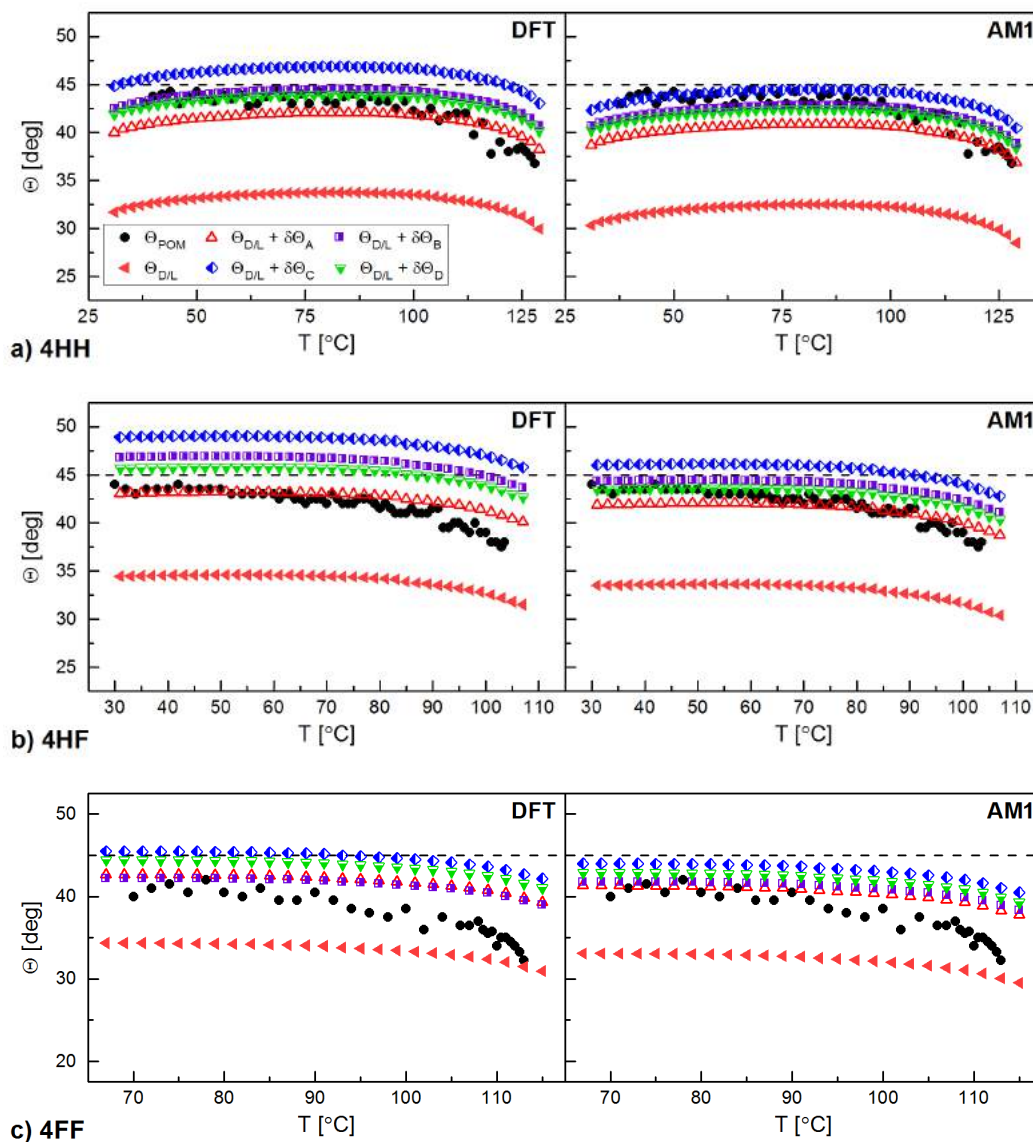
Biorąc pod uwagę zgodność z wynikami pomiarów elektrooptycznych, za optymalną definicję poprawki dla badanych związków należy uznać poprawkę $\delta\Theta_A$. Średnie wartości $\Theta_{D/L}$ oraz $\Theta_{D/L} + \delta\Theta_A$ poniżej temperatury saturacji przedstawiono w Tabeli 4.7. Niepewności wynoszące ok. 0.5 Å wynikają z niepewności wyznaczenia grubości warstw smektycznych D metodą XRD. Rozbieżności z wartościami Θ wyznaczonymi metodą elektrooptyczną widoczne dla związków 4HH i mFF o $m = 4, 6, 7$ można wytłumaczyć tym, że prosty model przyjęty w tej pracy - obliczenia dla izolowanych molekuł, które nie pozwalają na uwzględnienie oddziaływań między molekułami ani przenikania się warstw - nie zawsze jest wystarczający do precyzyjnego wyznaczenia kąta pochylenia ze wzoru (42).



Rys. 4.44. Kąt pochylenia molekuł dla związku 2HF wyznaczony na podstawie pomiarów XRD i modelowania molekularnego (średnia po konformacjach max1-max4) oraz wartości wyznaczone w pomiarze metodą elektrooptyczną.

Jeśli w danym związku występuje ortogonalna faza SmA^* , można za długość cząsteczki przyjąć grubość warstw smektycznych w tej fazie. Wartości D w fazie SmA^* otrzymane metodą XRD oraz wartości L wyznaczone metodą DFT (średnia Boltzmannowa po konformacjach max1-max4 w 50°C) zebrano w Tabeli 4.8. Stosunek D_{SmA^*}/L wynosi 0.92-0.93 dla homologów mHF o $m = 6, 7$ i nieznacznie mniej, 0.88-0.89, dla mFF o $m = 5, 6, 7$. Przyczyna takiej rozbieżności może leżeć w chaotycznym pochyleniu molekuł (faza SmA^* typu de Vries, Rys. 1.1d), przenikaniu się sąsiednich warstw lub przyjmowaniu przez molekuly bardziej wygiętych konformacji, niż zakładane w przeprowadzonym modelowaniu [31,32]. W przypadku mHF o $m = 6, 7$ oraz mFF o $m = 5, 6, 7$ rozbieżności między

D_{SmA^*} i L mogą wynikać ze wszystkich wymienionych powodów, choć dla mFF, gdzie stosunek D_{SmA^*}/L odpowiada kątowi 27-29°, największą rolę odgrywa prawdopodobnie pochylenie molekuł. Zgadza się to też z wcześniejszym założeniem, że grubość warstw smektycznych w fazie SmC_α^* w związku 5FF jest taka sama jak w SmA^* . Zdecydowanie największą różnicę między D_{SmA^*} i L (15%), stwierdzono dla 5HF. W związku tym podejrzewano obecność fazy SmA^* typu de Vries i mały stosunek D_{SmA^*} do L , odpowiadający kątowi pochylenia $\Theta_{D/L} > 30^\circ$, potwierdza to przypuszczenie. Z tego względu D_{SmA^*} dla związku 5HF nie można było uznać za wiarygodne oszacowanie długości molekuły.



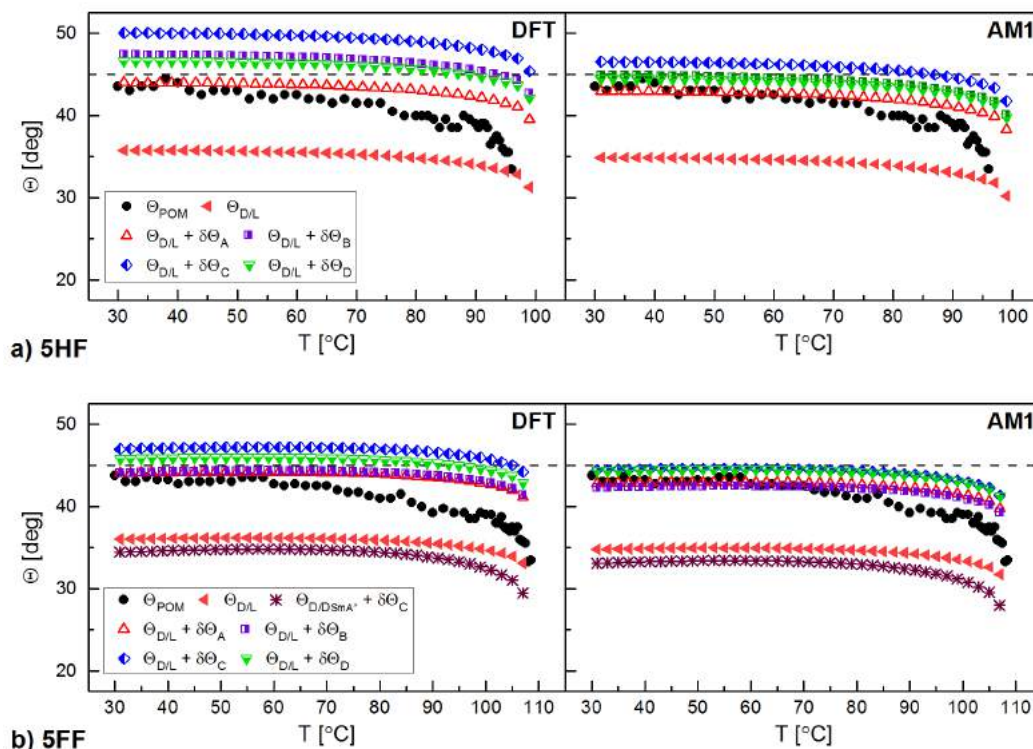
Rys. 4.45. Kąt pochylenia molekuł dla związków 4HH (a), 4HF (b) i 4FF (c) wyznaczony na podstawie pomiarów XRD i modelowania molekularnego (średnia po konformacjach max1-max4) oraz wartości wyznaczone w pomiarze metodą elektrooptyczną.

Tabela 4.8. Grubość warstw smektycznych w fazie SmA^* porównana z długością molekuł mX_1X_2 .

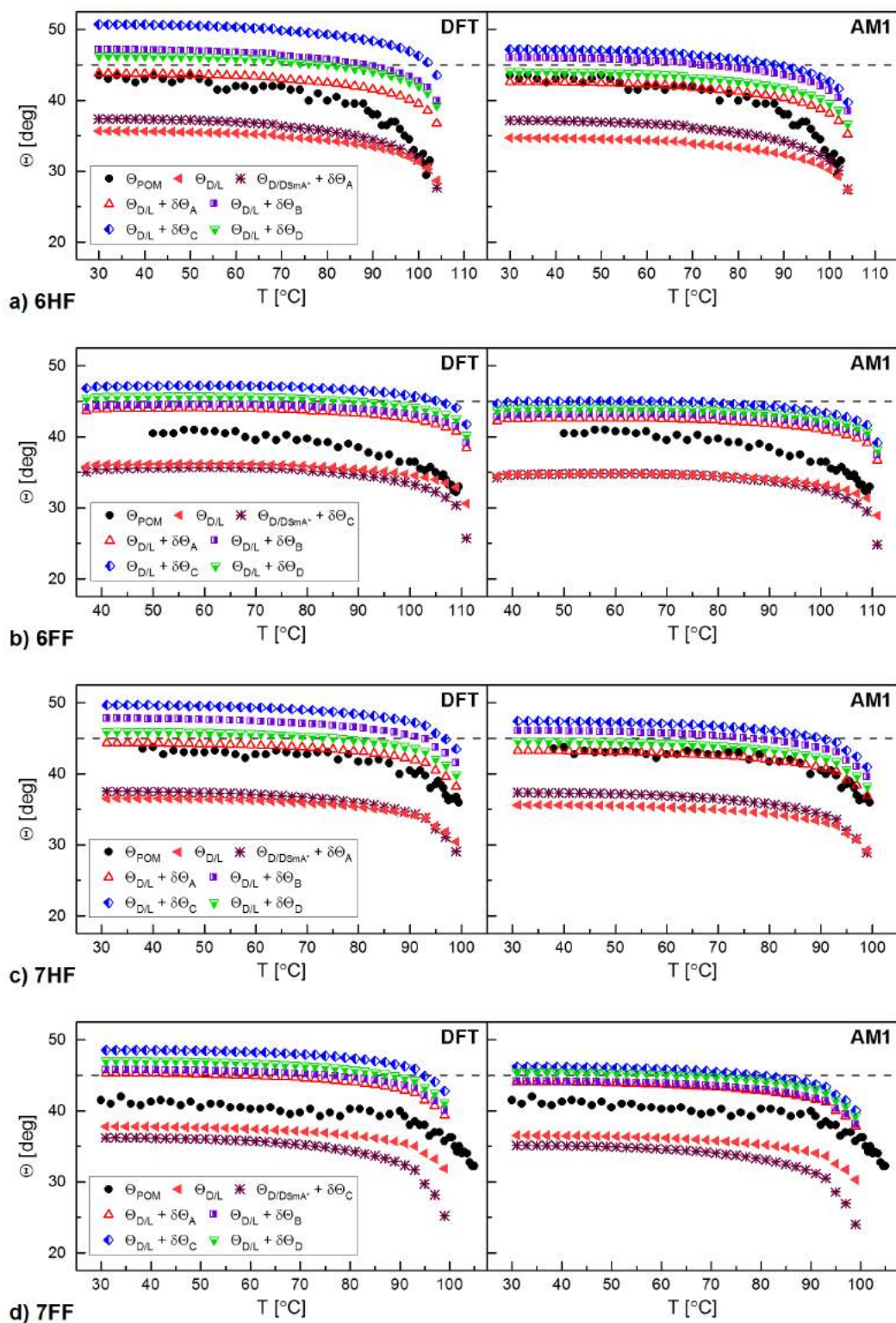
związek	D_{SmA^*} [Å]	L [Å] (DFT)	D_{SmA^*}/L	$\arccos(D_{SmA^*}/L)$ [deg]
5HF	31.7 ± 0.2	37.2	0.85 ± 0.01	31.5 ± 0.6
5FF	33.2 ± 0.3	37.7	0.88 ± 0.01	28.2 ± 0.8
6HF	35.5 ± 0.3	38.2	0.93 ± 0.01	22 ± 2
6FF	34.5 ± 0.2	38.9	0.89 ± 0.01	27.4 ± 0.7
7HF	36.6 ± 0.3	39.6	0.92 ± 0.01	22.7 ± 0.9
7FF*	35.2 ± 0.3	40.3	0.88 ± 0.01	29.0 ± 0.8

*uwzględniono też wartości dla fazy SmC_α^*

Wartości kąta pochylenia wyznaczone jako $\Theta_{(D/D_{SmA^*})} = \arccos(D/D_{SmA^*})$ są mniejsze od $\Theta_{D/L}$ otrzymanego z wykorzystaniem wyników modelowania. Warte uwagi jest to, że wartości te stają się zgodne po dodaniu odpowiedniej poprawki: dla szeregu mHF jest to $\delta\Theta_A$, a dla szeregu mFF - poprawka $\delta\Theta_C$ (Rys. 4.46-47). Może być to spowodowane tym, że długości cząsteczek w fazie SmA^* są mniejsze, niż wynika to z modelowania. Dodatkowo dla mHF ($m = 6, 7$) w fazie SmA^* może być preferowana konformacja zbliżona do max1 i max4, natomiast dla mFF ($m = 5, 6, 7$) - do max3. Hipoteza ta zachęca do planowania bardziej skomplikowanych obliczeń, jak molekuly w periodycznych warunkach brzegowych.



Rys. 4.46. Kąt pochylenia molekuł dla związków 5HF (a) i 5FF (b) wyznaczony na podstawie pomiarów XRD i modelowania molekularnego (średnia po konformacjach max1-max4) oraz wartości wyznaczone w pomiarze metodą elektroptyczną.



Rys. 4.47. Kąt pochylenia molekuł dla związków 6HF (a), 6FF (b), 7HF (c) i 7FF (d) wyznaczony na podstawie pomiarów XRD i modelowania molekularnego (średnia po konformacjach max1-max4) oraz wartości wyznaczone w pomiarze metodą elektrooptyczną.

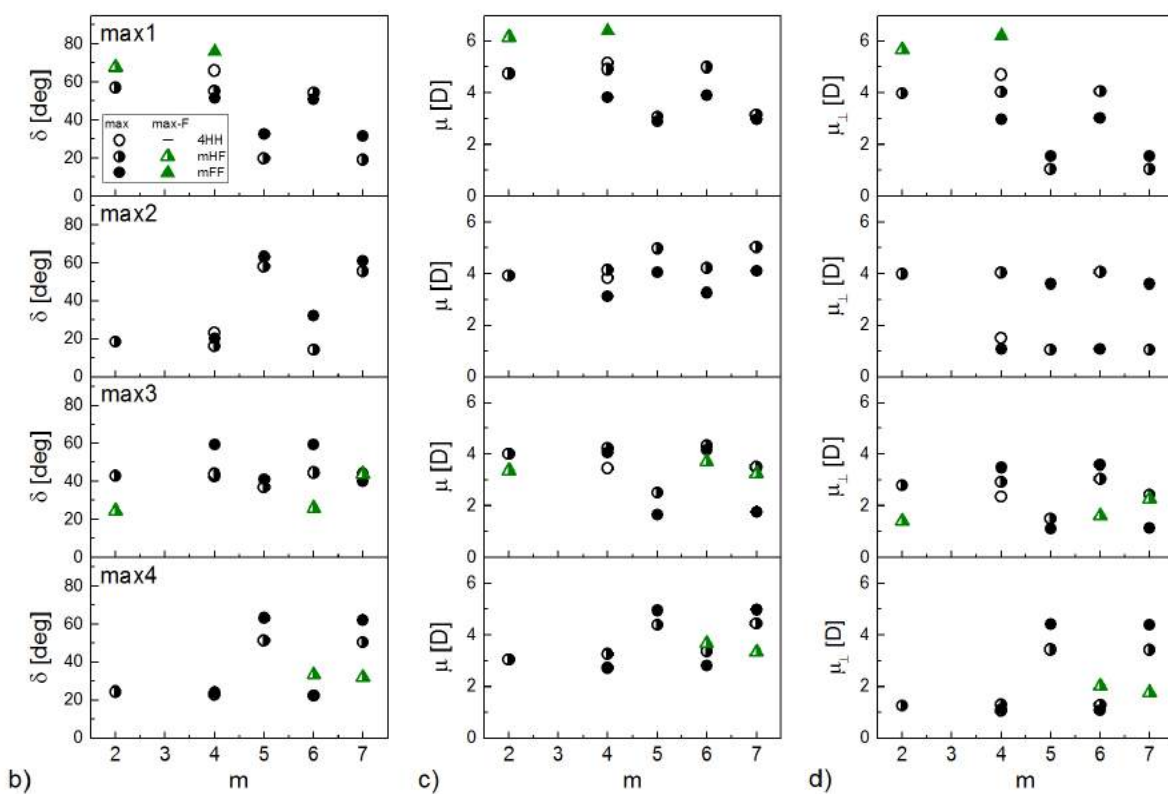
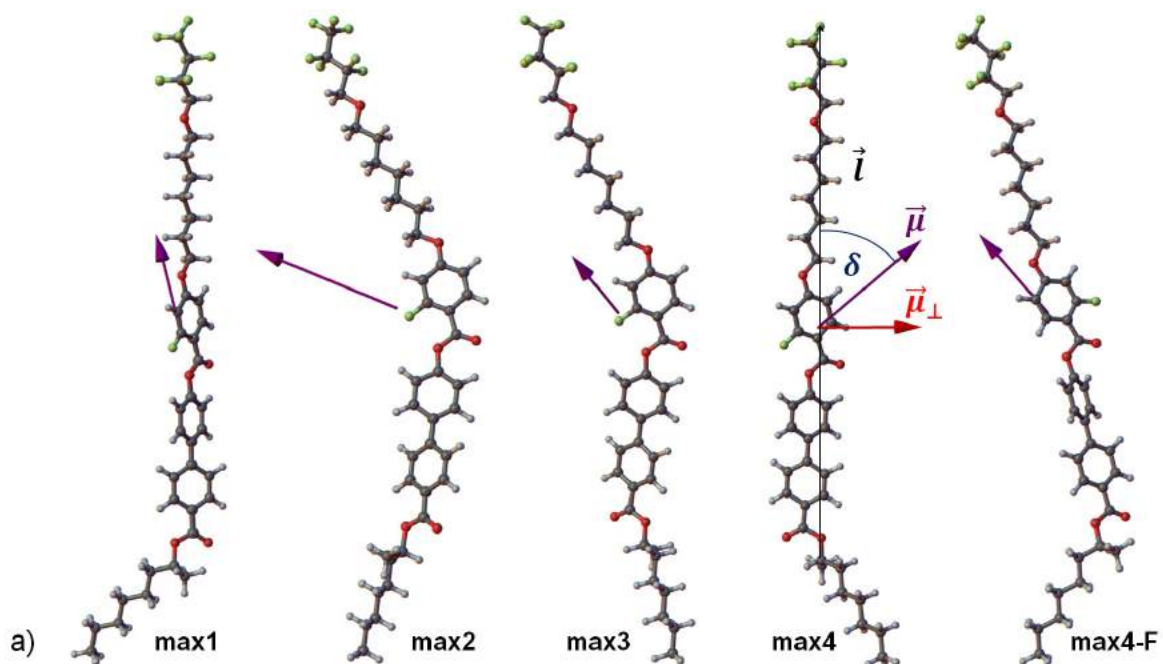
4.4. Właściwości dielektryczne

4.4.1. Obliczenia teoretycznych momentów dipolowych molekuł mX_1X_2

Do dyskusji wykorzystano wyłącznie wartości momentu dipolowego $\vec{\mu}$ otrzymane dla modeli zoptymalizowanych metodą DFT. Obok omówionych w rozdz. 4.3.1 konformacji max1-max4, dla obliczeń $\vec{\mu}$ wprowadzono dodatkowe modele, które różnią się od max1-max4 położeniem atomu/atomów F w rdzeniu molekuly względem grupy COO łączącej ze sobą pierścienie aromatyczne (Rys. 4.48a). Podczas gdy w max1-max4 kąt torsyjny (F)C-C-C=O wynosi ok. 180° (atom F maksymalnie oddalony od atomu =O), w konformacjach oznaczanych max-F kąt ten jest bliski 0. Modele molekuł w konformacjach max-F zoptymalizowano tylko dla kilku wybranych przypadków: max1-F dla 2HF i 4FF, max3-F dla mHF o $m = 2, 6, 7$ i max4-F dla mHF o $m = 6, 7$. Otrzymane energie molekuł w konformacjach max1-F, max3-F i max4-F są o 0.02-0.07 eV wyższe, niż w odpowiadających im konformacjach max1, max3 i max4.

Spontaniczna polaryzacja pojedynczej warstwy smektycznej jest proporcjonalna nie do całkowitego momentu dipolowego $\vec{\mu}$, ale do jego składowej $\vec{\mu}_\perp$ skierowanej prostopadle do długiej osi molekuly [40]. Dla związków mX_1X_2 za kierunek długiej osi przyjęto wektor $\vec{l}$ biegnący od chiralnego atomu C^* do najbardziej oddalonego od niego atomu F na końcu molekuly. Składową $\vec{\mu}_\perp$, nazywaną poprzecznym momentem dipolowym, obliczono ze wzoru $\mu_\perp = \mu \sin \delta$, gdzie δ jest kątem między wektorami $\vec{\mu}$ oraz $\vec{l}$ (Rys. 4.48a).

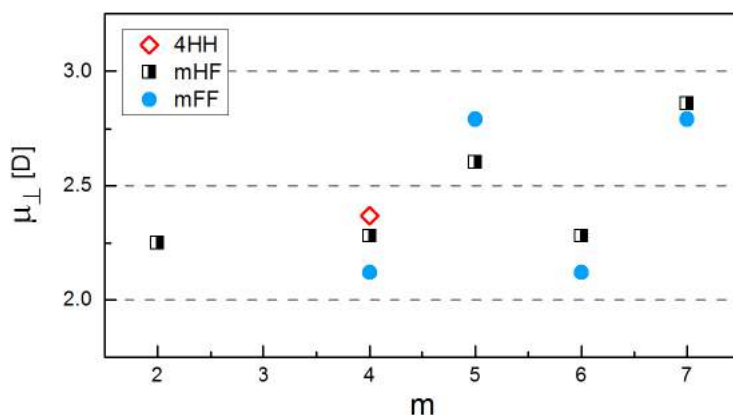
Wartości δ , μ i $\mu_\perp$ otrzymane dla izolowanych molekuł mX_1X_2 przedstawiono na Rys. 4.48b-d. Widoczny jest silny wpływ konformacji na otrzymane wartości. Dodatkowo można zauważyć efekt parzysto-nieparzysty związany z długością łańcucha C_mH_{2m} , który ulega częściowej kompensacji po uwzględnieniu różnych konformacji molekuł, np. wartości μ są większe w parzystych homologach w konformacjach max1 i max3, natomiast dla max2 i max4 widoczna jest przeciwna zależność. Długość wektora $\vec{\mu}$ w większości przypadków zawiera się w przedziale 2-5 D. Kąt δ także cechuje się bardzo dużym rozrzutem wartości ($20-80^\circ$). Efekt parzysto-nieparzysty dla obu wielkości ujawnia się w ten sam sposób: większym wartościom μ odpowiadają duże wartości δ . Poprzeczny moment dipolowy molekuł mX_1X_2 zawiera się w przedziale 1-3 D, jest więc znacznie mniejszy od całkowitego momentu dipolowego. Wyjątek stanowią 2HF i 4FF w konformacji max1-F, gdzie ze względu na wartości δ wynoszące $70-80^\circ$, wartość $\mu_\perp$ jest bliska całkowitemu momentowi dipolowemu μ .



Rys. 4.48. Modele molekuly 7HF zoptymalizowane metodą DFT z zaznaczonym wektorem momentu dipolowego $\vec{\mu}$, poprzecznego momentu dipolowego $\vec{\mu}_{\perp}$, definicją długiej osi molekuly $\vec{l}$ i kąta δ (a) oraz wartości δ (b), μ (c) i $\mu_{\perp}$ (d) dla wszystkich badanych związków. Legenda w kolumnie (b) stosuje się też do kolumn (c) i (d).

Przestawienie atomu/atomów F podstawionych do pierścienia aromatycznego w pobliże grupy C=O zmienia wartości μ i $\mu_{\perp}$ o 1-2 D. Nie można tu jednak dostrzec wyraźnej reguły, ponieważ w niektórych przypadkach widoczne jest zwiększenie, a w innych zmniejszenie momentu dipolowego. Końcowy wynik zależy od tego, jak cząstkowe wektory μ i $\mu_{\perp}$ związane z aromatycznym rdzeniem są zorientowane względem cząstkowych momentów dipolowych od łańcuchów węglowych.

Duży rozrzut wyników uzyskanych dla różnych konformacji utrudnia określenie zależności momentu dipolowego od długości łańcucha C_mH_{2m} i liczby atomów F w rdzeniu, dlatego obliczono średnią wartość $\mu_{\perp}$ jako średnią Boltzmanną po konformacjach max1-max4 w 50°C (Rys. 4.49). Średnie wartości $\mu_{\perp}$ mieszczą się w przedziale 2-3 D. Nie można stwierdzić monotonicznej zależności od m , za to w dalszym ciągu widoczny jest efekt parzysto-nieparzysty, z większymi wartościami $\mu_{\perp}$ dla homologów nieparzystych. W szeregu mHF różnica ta jest równa ok. 0.2 D, natomiast w mFF efekt parzysto-nieparzysty jest silniej zaznaczony i różnice wynoszą 0.5 D. Dla związku 4HH średni poprzeczny moment dipolowy jest nieznacznie większy (o niecałe 0.2 D) od wartości $\mu_{\perp}$ dla 4HF.



Rys. 4.49. Poprzeczny moment dipolowy $\mu_{\perp}$ w funkcji długości łańcucha C_mH_{2m} obliczony jako średnia Boltzmanną po konformacjach max1-max4 w 50°C.

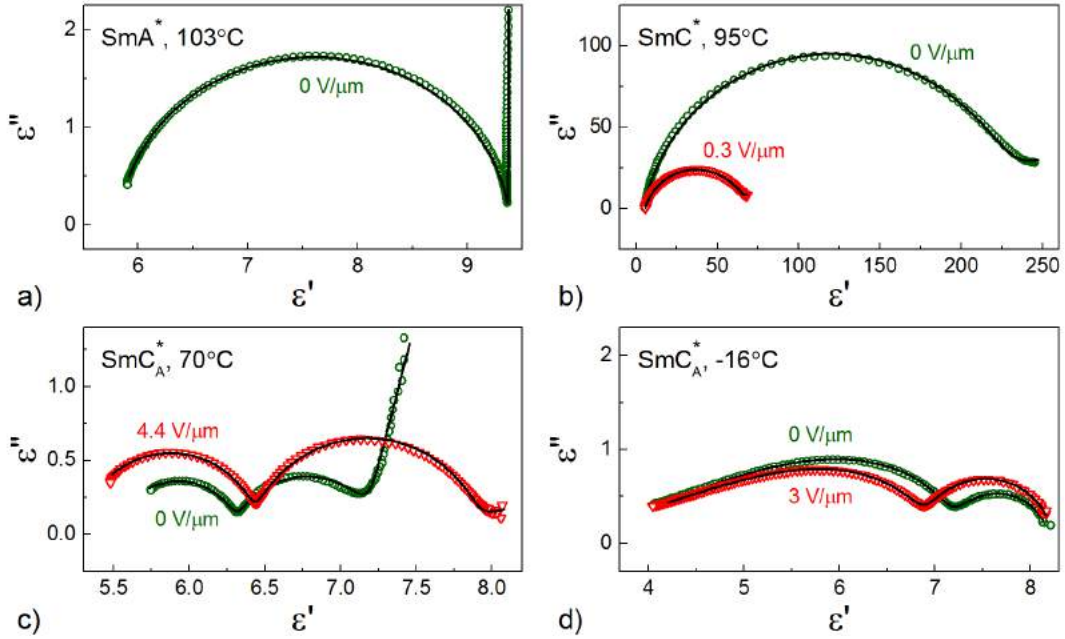
4.4.2. Procesy relaksacyjne w związkach mX_1X_2

Widma dielektryczne badanych związków opracowano metodą jednoczesnego dopasowania do części rzeczywistej ε' (dyspersja) i urojonej ε'' (absorpcja) funkcji zespolonej:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{(1 + (2\pi i f \tau_j)^{1-\alpha_{CCj}})^{\beta_{HNj}}} - \frac{iM_1}{(2\pi f)^{n_1}} + \frac{M_2}{(2\pi f)^{n_2}}. \quad (43)$$

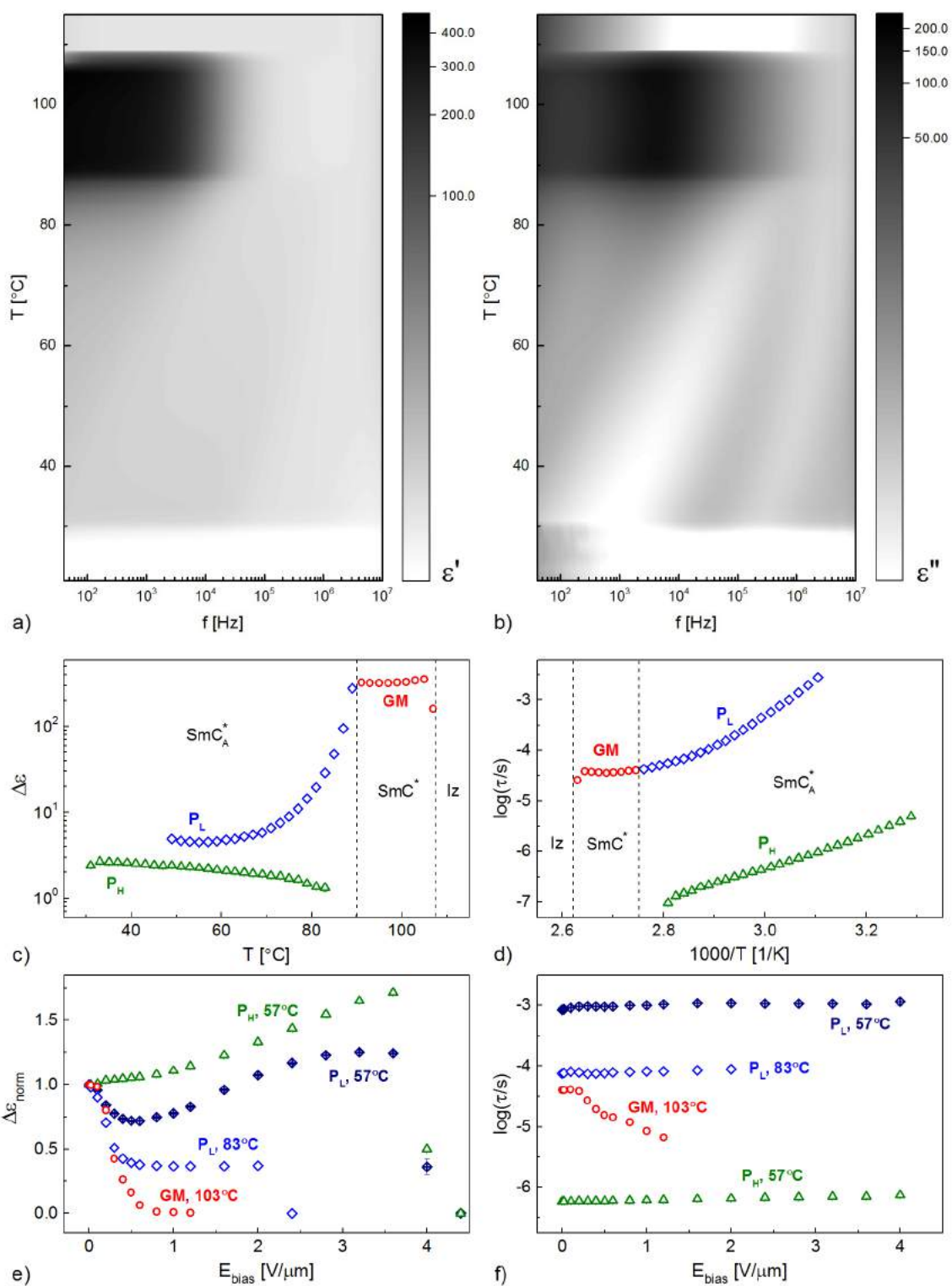
W powyższym wzorze f oznacza częstotliwość, ε_∞ to wartość dyspersji w granicy wysokich wartości f , $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_{0j} - \varepsilon_{\infty j}$ to inkrement dielektryczny j -tego procesu, ε_{0j} i $\varepsilon_{\infty j}$ to wartość dyspersji j -tego procesu w granicy niskich i wysokich wartości f , natomiast τ_j , α_{CC} i β_{HN} to odpowiednio czas relaksacji, parametr rozkładu czasu relaksacji Cole-Cole i parametr asymetrii dla j -tego procesu (rozdz. 2.3.1). Dwa ostatnie człony, zawierające parametry dopasowania M_1 i n_1 oraz M_2 i n_2 , służą uwzględnieniu tła przy niskich częstotliwościach odpowiednio w części urojonej i rzeczywistej [37].

Przykładowe dopasowania przedstawiono na diagramach Cole-Cole dla związku 7HF (Rys. 4.50). Większość obserwowanych procesów mogła zostać opisana modelem Cole-Cole (wzór (15)), dla którego $\alpha_{CC} \in \langle 0, 1 \rangle$ i $\beta_{HN} = 1$. Wyjątek stanowił proces pojawiający się przy najwyższych częstotliwościach, którego asymetryczny kształt (Rys. 4.50d) wymagał użycia modelu Havriliak-Negami (wzór (16)), gdzie $\alpha_{CC} \in \langle 0, 1 \rangle$ i $\beta_{HN} \in \langle 0, 1 \rangle$. Widma poszczególnych związków w postaci map dwuwymiarowych oraz wartości $\Delta\varepsilon$ i τ (lub f) otrzymane z dopasowania równania (43) przedstawiono na Rys. 4.51-4.60.



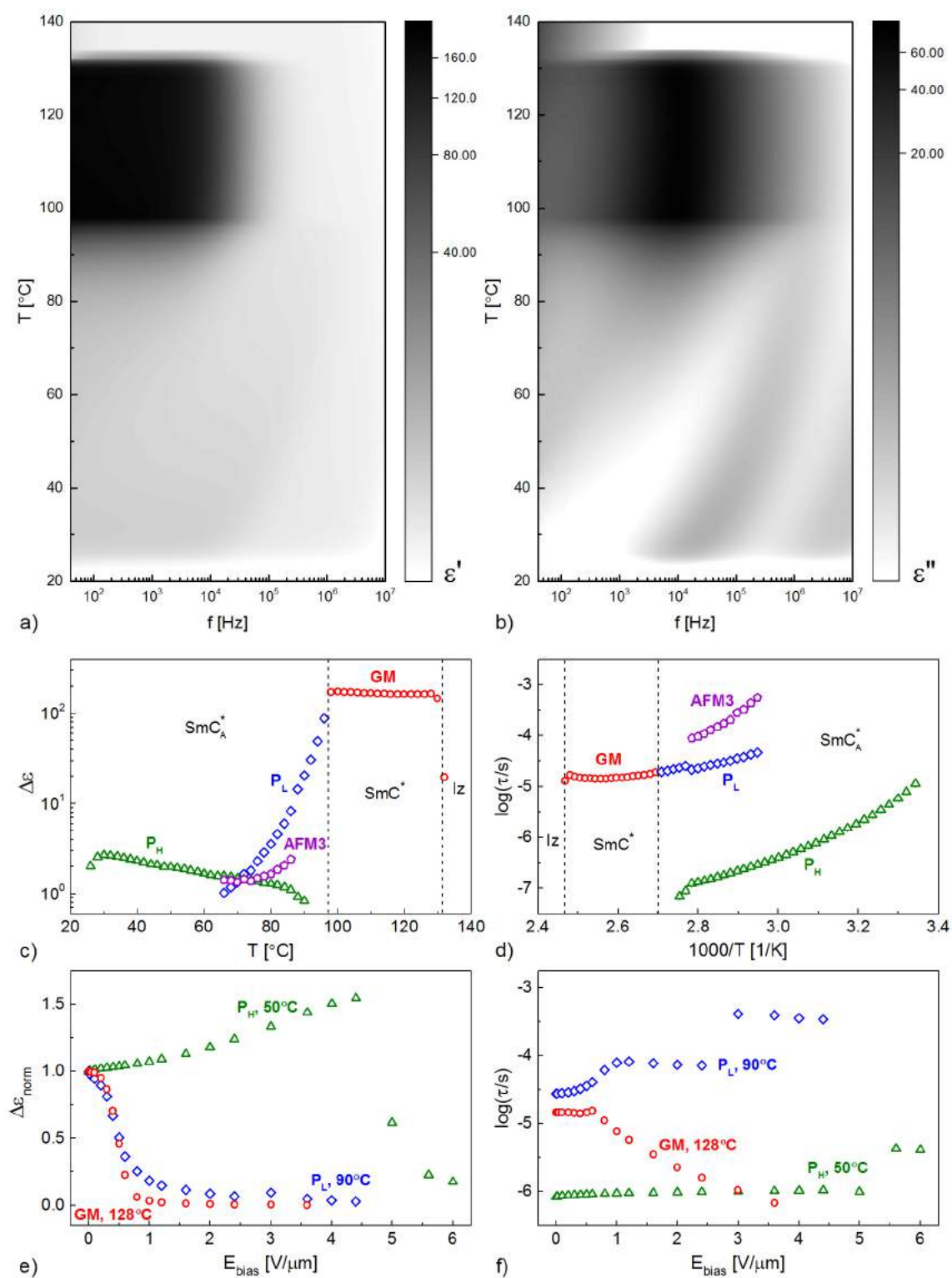
Rys. 4.50. Dopasowanie funkcji (43) do wykresów Cole-Cole dla 7HF w fazach SmA^* (a), SmC^* (b) oraz SmC_A^* (c, d).

2HF



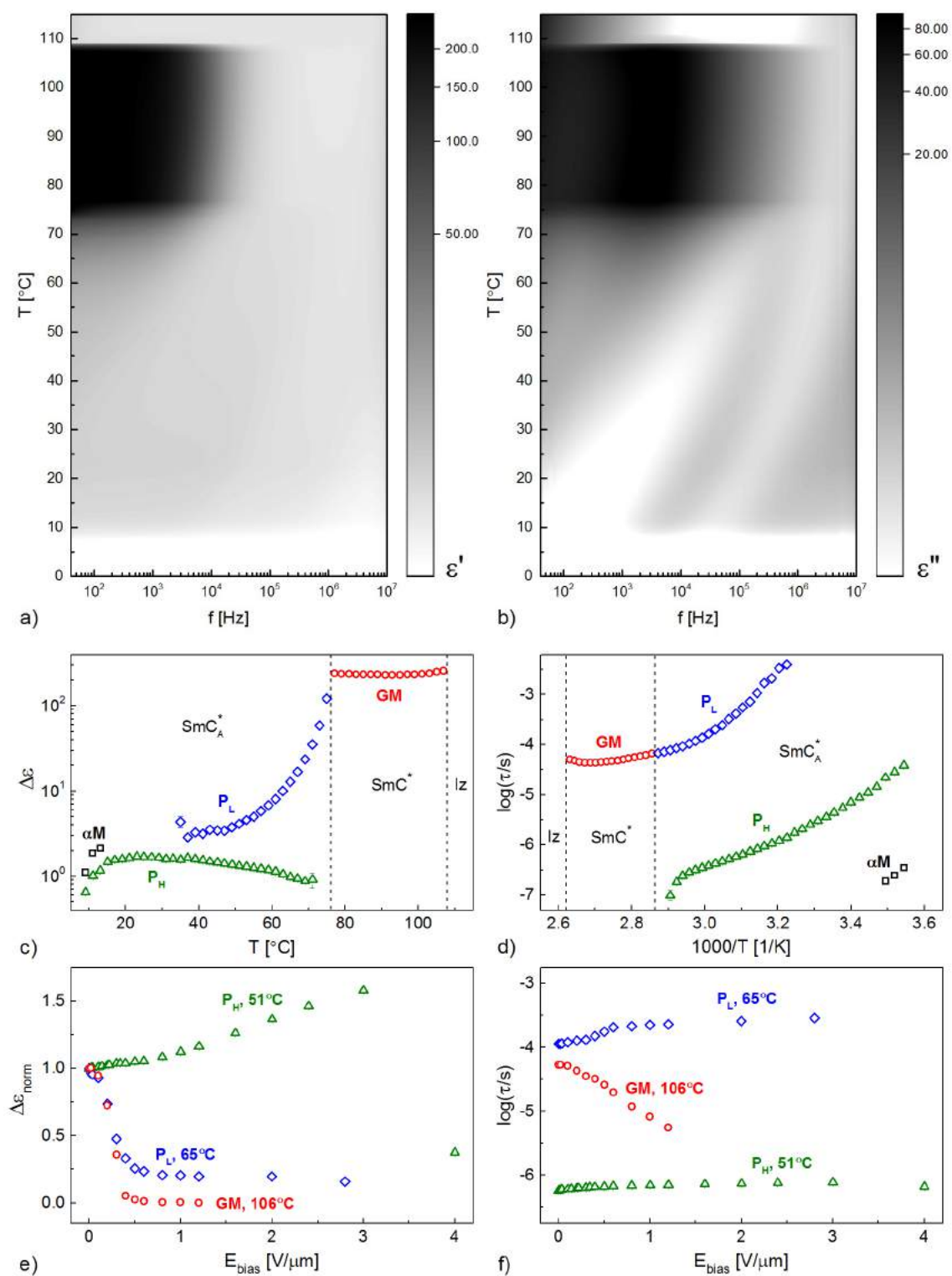
Rys. 4.51. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 2HF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f).

4HH



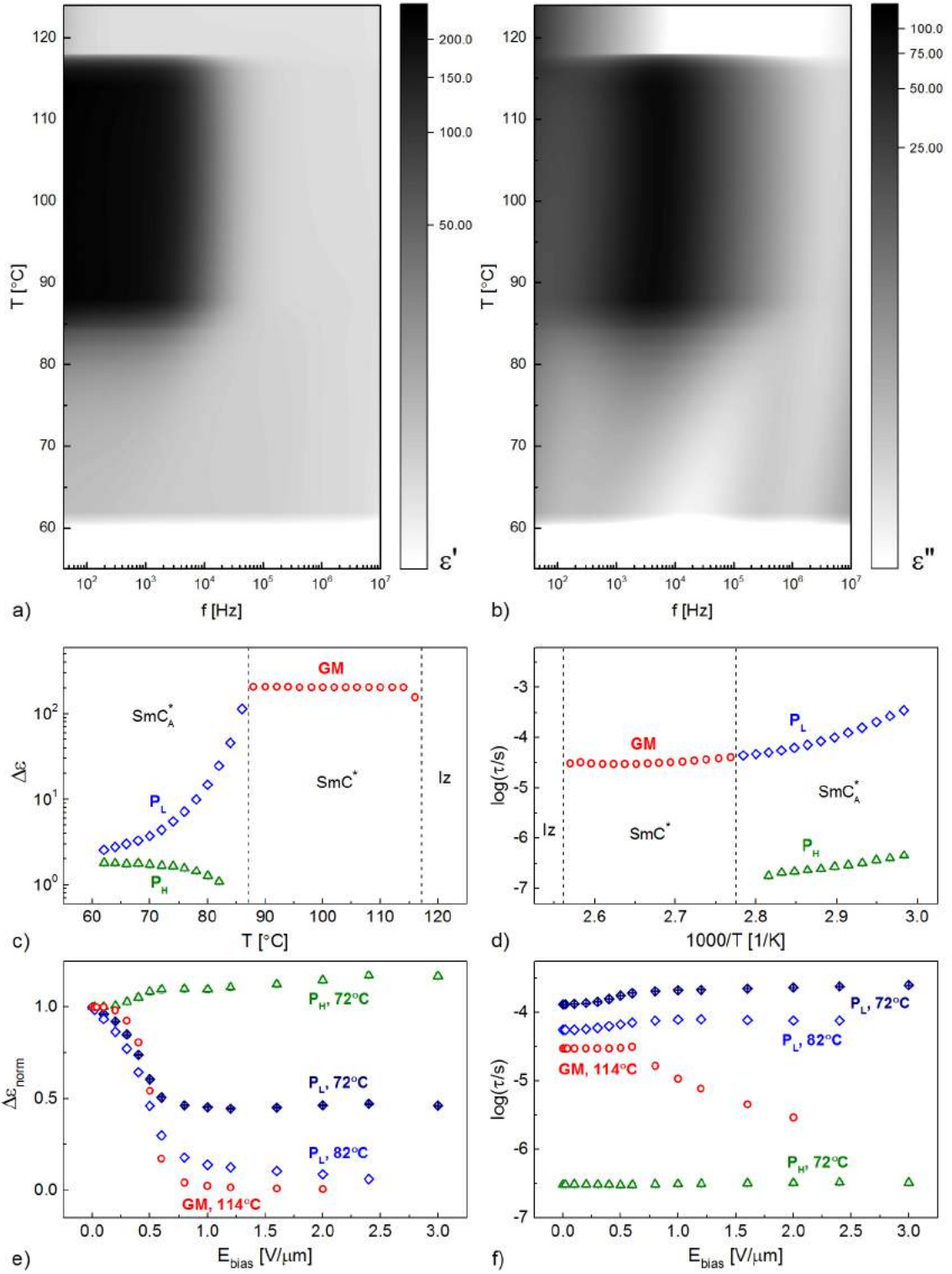
Rys. 4.52. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 4HH w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f).

4HF



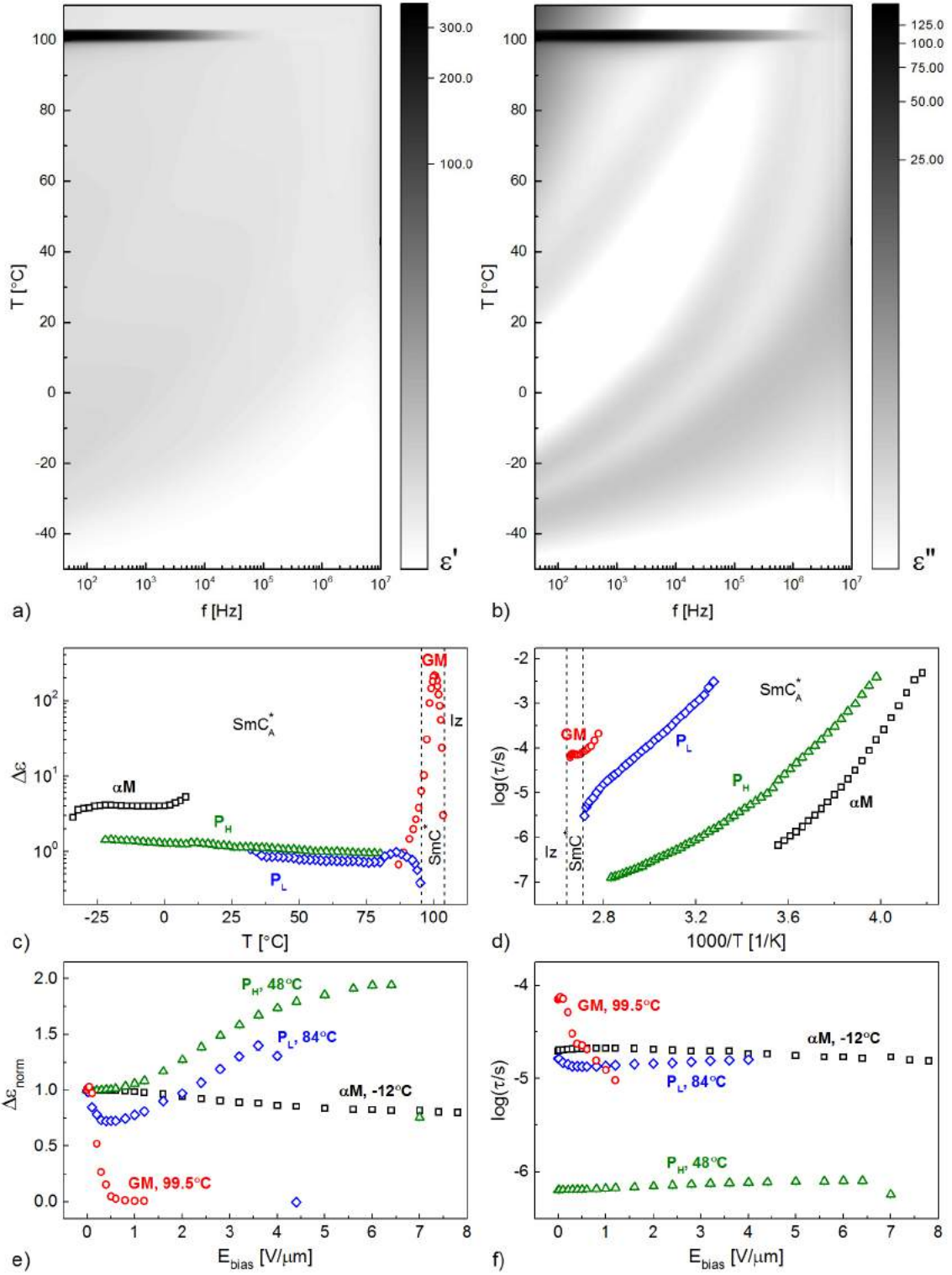
Rys. 4.53. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 4HF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f).

4FF



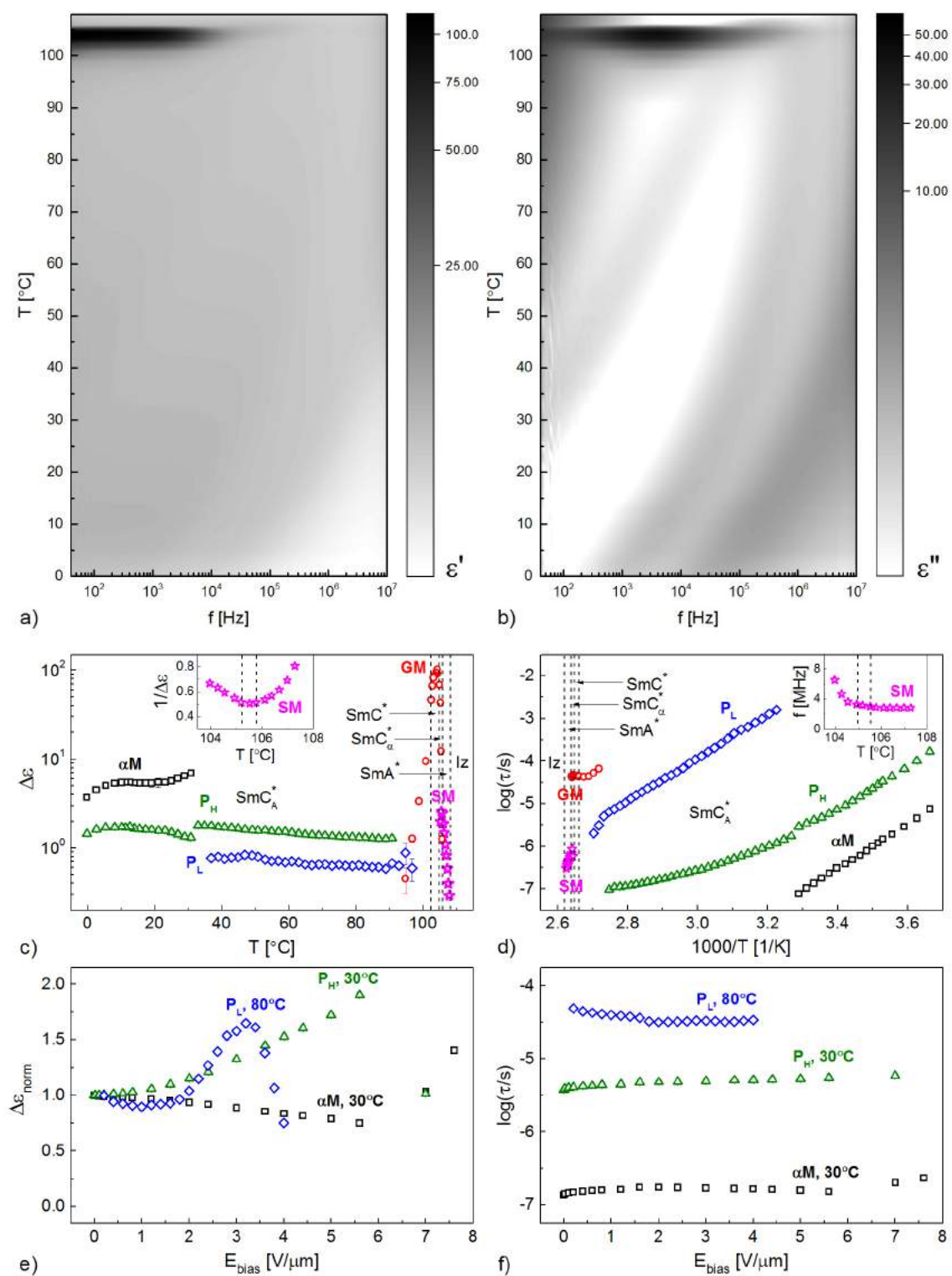
Rys. 4.54. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 4FF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f).

5HF



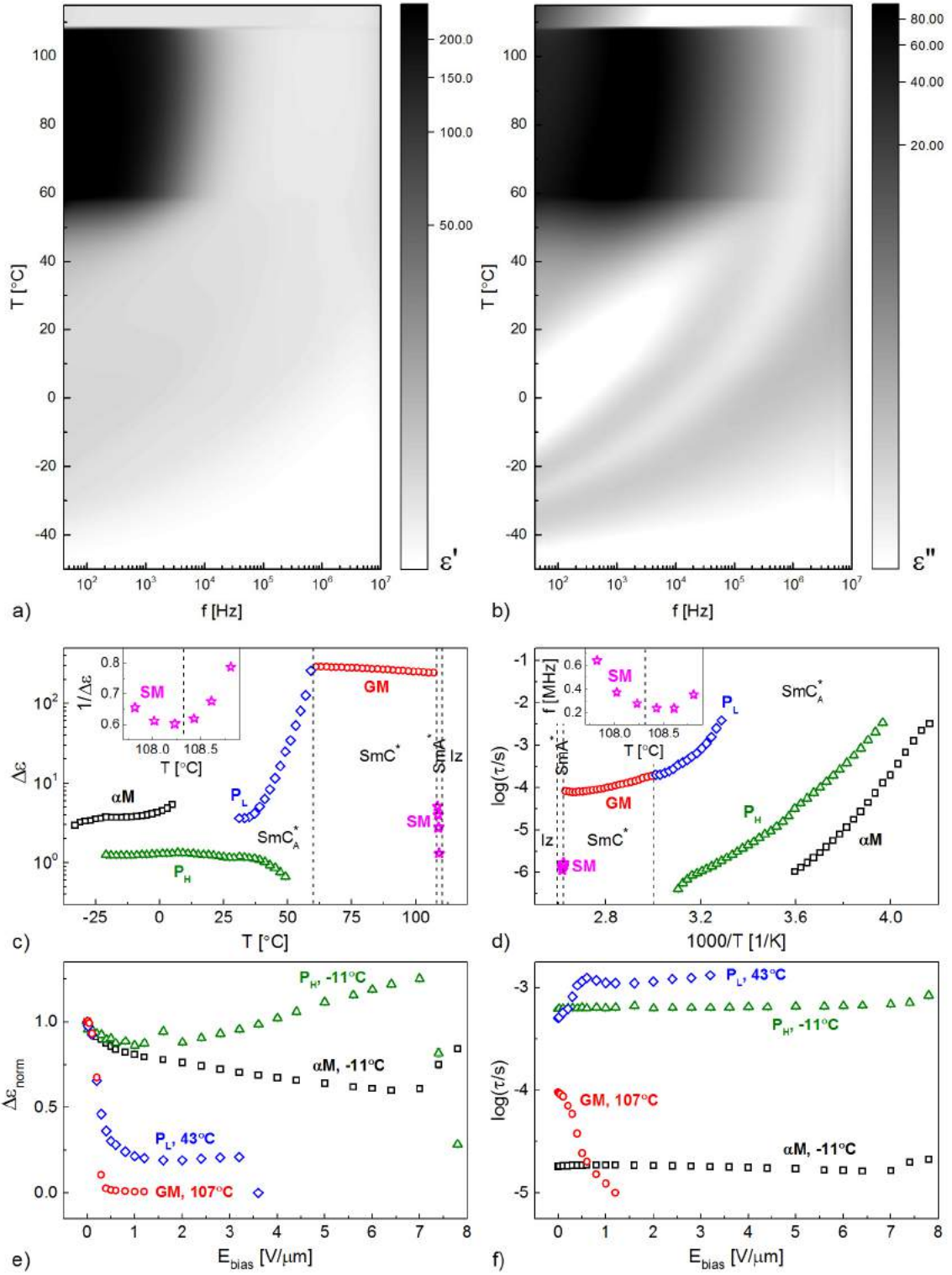
Rys. 4.55. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 5HF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f).

5FF



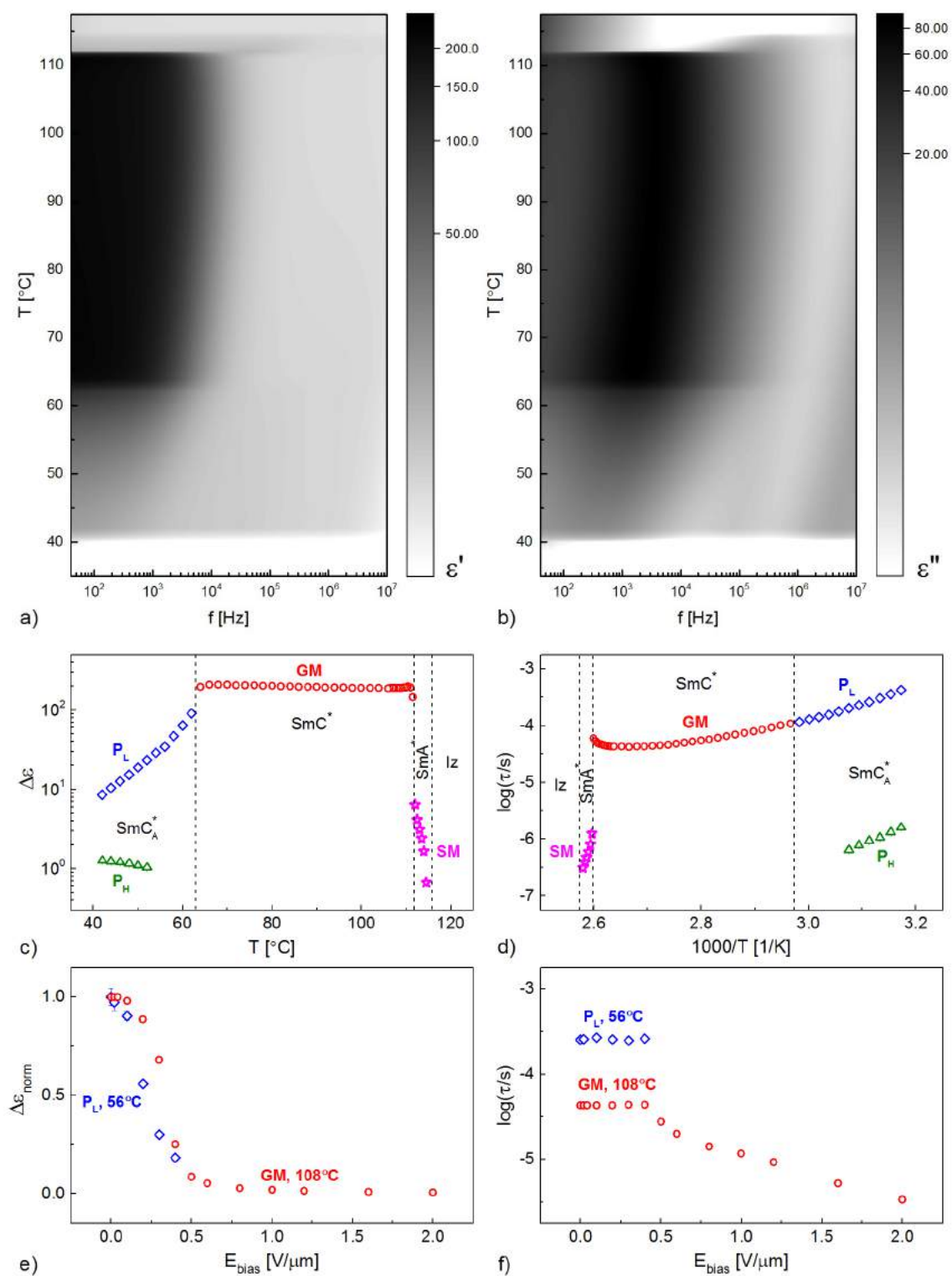
Rys. 4.56. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 5FF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f). Wstawki przedstawiają wyniki dla procesu miękkiego przy $E_{bias} = 3.2 \text{ V}/\mu m$.

6HF



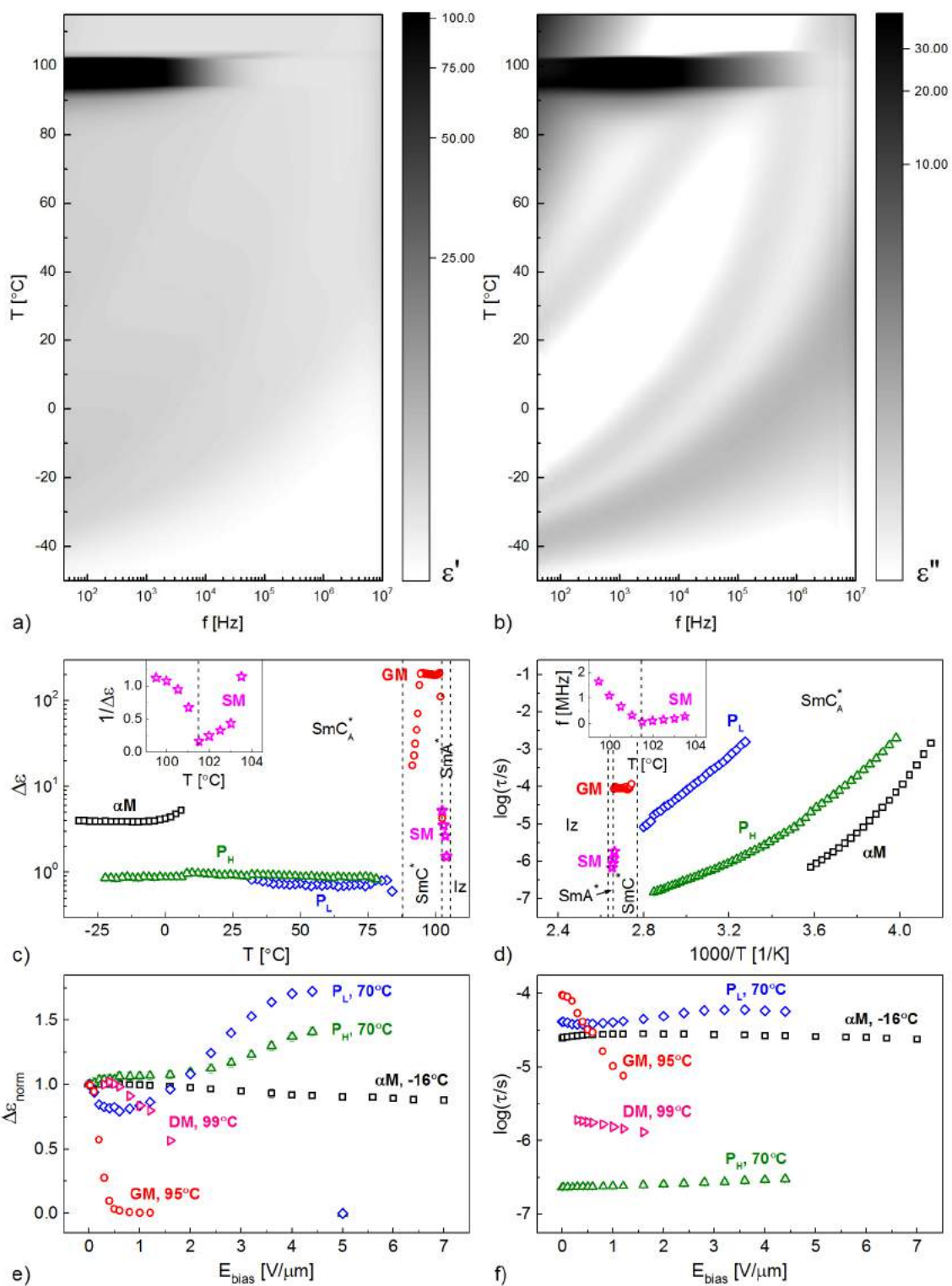
Rys. 4.57. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 6HF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f). Wstawki przedstawiają wyniki dla procesu miękkiego przy $E_{bias} = 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$.

6FF



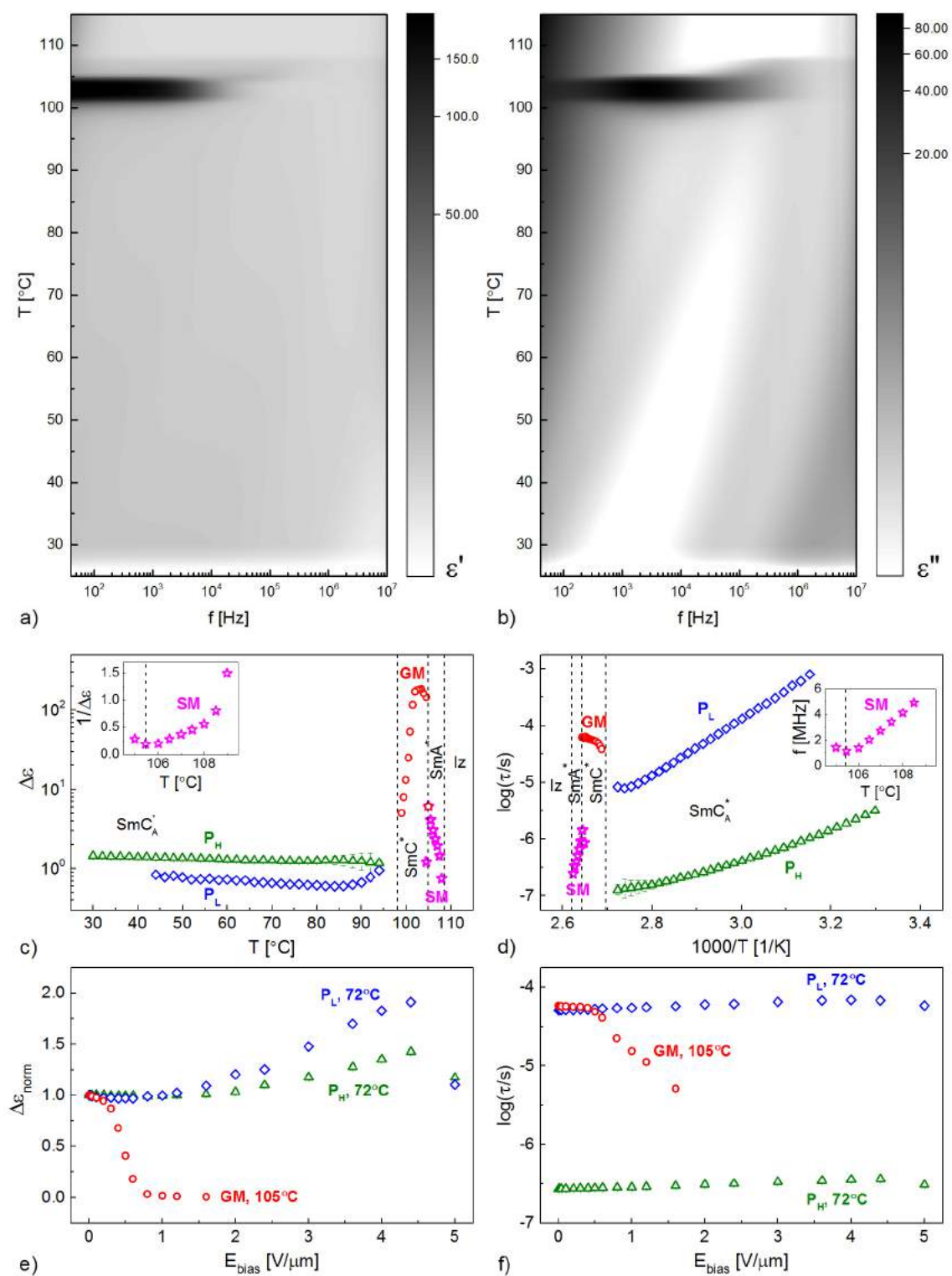
Rys. 4.58. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 6FF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f). Wstawki przedstawiają wyniki dla procesu miękkiego przy $E_{bias} = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$.

7HF



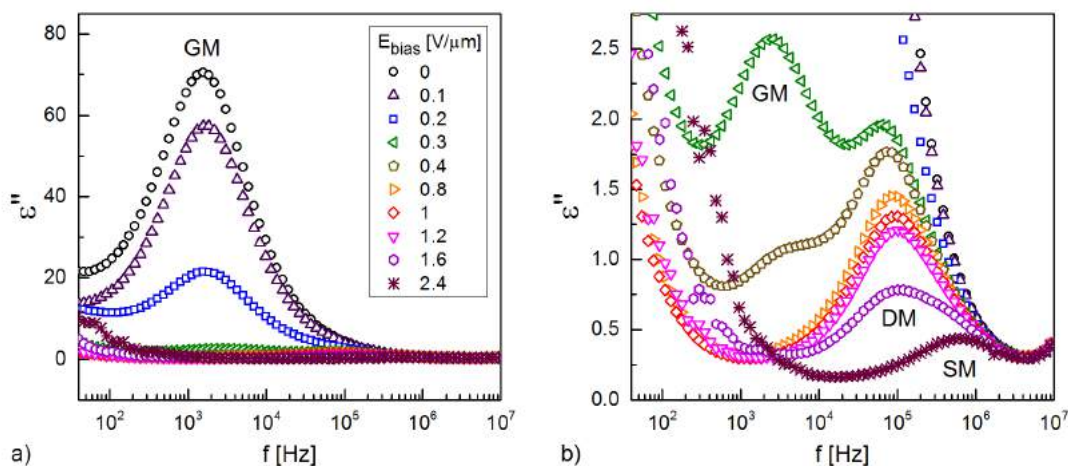
Rys. 4.59. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 7HF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f). Wstawki przedstawiają wyniki dla procesu miękkiego przy $E_{\text{bias}} = 0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$.

7FF



Rys. 4.60. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna 7FF w zerowym polu podkładu E_{bias} oraz wartości inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$ (c, e) i czasu relaksacji τ (d, f) w funkcji temperatury (c, d) i pola podkładu (e, f). Wstawki przedstawiają wyniki dla procesu miękkiego przy $E_{\text{bias}} = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że we wszystkich badanych związkach mX_1X_2 proces o największym inkreencie dielektrycznym jest obecny w ferroelektrycznej fazie SmC^* . Wartości $\Delta\epsilon$ i τ tego procesu nie zmieniają się z temperaturą, nie licząc temperatur w pobliżu przejść fazowych, a przyłożenie pola podkładu E_{bias} powoduje jego zamrożenie (Rys. 4.50b). Z tego względu proces ten można zinterpretować jako proces Goldstone'a (GM). Powyżej wartości E_{bias} wynoszącej 0.1-0.2 V/ μm dla mHF oraz 0.4-0.6 V/ μm dla mFF i 4HH obserwuje się gwałtowne zmniejszanie czasu relaksacji ze wzrostem E_{bias} . Pole podkładu potrzebne do całkowitego zamrożenia procesu Goldstone'a wynosi 1.6-2.4 V/ μm dla mHF, 2.4-3.6 V/ μm dla mFF i 5 V/ μm dla 4HH, z czego wynika, że molekuły 4HH posiadają większy moment dipolowy niż molekuły pozostałych badanych związków.



Rys. 4.61. Absorpcja dielektryczna 7HF w 99°C w funkcji pola podkładu E_{bias} . Wykres (b) jest powiększonym fragmentem wykresu (a), uwidaczniającym proces miękki i proces domenowy po zamrożeniu procesu Goldstone'a.

Po zamrożeniu GM w związkach mHF o $m = 6, 7$ oraz mFF o $m = 5, 6, 7$ widoczny jest słabszy proces, który pojawia się też w paraelektrycznej fazie SmA^* (Rys. 4.50a). Dla tego procesu zarówno częstotliwość $f = 1/2\pi\tau$, jak i odwrotność $\Delta\epsilon$ maleją z obniżaniem temperatury w fazie SmA^* i rosną w fazie SmC^* , co pozwala stwierdzić, że jest to proces miękki (SM). W związku 5HF nie zaobserwowano SM, co może wynikać z bardzo wąskiego zakresu temperaturowego fazy SmA^* . W 5FF zależność f i $\Delta\epsilon$ od temperatury odbiega od typowej zależności w kształcie litery V (Rys. 4.56c, d), co sugeruje obecność sub-fazy SmC_α^* między paraelektryczną fazą SmA^* i ferroelektryczną fazą SmC^* . W sub-fazie SmC_α^* widoczny jest też proces Goldstone'a, lecz jego inkrement dielektryczny jest mniejszy niż w SmC^* . Dla związków 6FF część pomiarów w funkcji pola podkładu przeprowadzono dla komórki z elektrodami ITO (z powodu przebicia komórki z elektrodami

złotymi). Straty dielektryczne związane z oporem elektrod ITO [119] pojawiają się przy tych samych częstotliwościach, co proces miękki w 6FF. Uniemożliwiło to wyznaczenie wartości $\Delta\epsilon$ i τ dla tego procesu w fazie SmC^* .

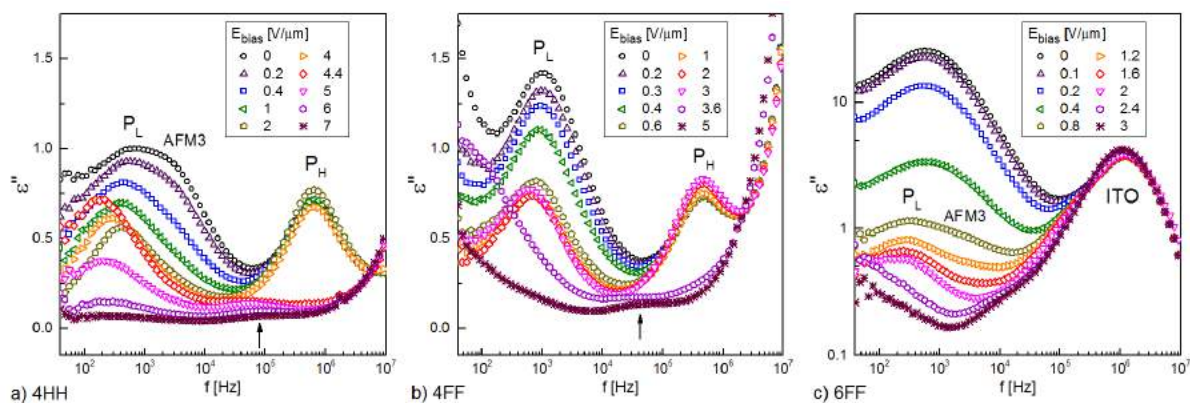
W widmach 7HF w 99°C (Rys. 4.61) oprócz SM zaobserwowano drugi słaby proces, charakteryzujący się czasem relaksacji τ o wartościach pośrednich między tymi dla GM i SM. Wraz ze zwiększaniem pola podkładu $\Delta\epsilon$ i τ tego procesu maleją, a powyżej 1.6 V/ μm proces ten zanika (Rys. 4.59e, f). Ten dodatkowy proces można zinterpretować jako proces domenowy (DM) [58], związany z powstawaniem domen podczas rozwijania helisy przez pole podkładu.

W antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* obserwowane są dwa, trzy lub cztery procesy relaksacyjne. Pierwszy z nich, o największym czasie relaksacji τ (romby na Rys. 4.4.51-60), zachowuje się inaczej w zależności od parzystości homologu. W przypadku parzystych homologów, o szerokim zakresie fazy SmC^* , podczas przemiany $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$ proces Goldstone'a przechodzi w sposób ciągły w pierwszy proces w fazie SmC_A^* , co widać najlepiej na wykresach $\tau(T)$. Z tego względu proces ten jest identyfikowany jako fazon ferroelektryczny P_L (fluktuacje po poboczniczy stożka zgodne w fazie dla sąsiednich warstw) [57]. W homologach nieparzystych pierwszy proces w fazie SmC_A^* pojawia się niezależnie od GM przy wyższych częstotliwościach. Taką samą zależność $\tau(T)$ obserwowano także dla 3HF i mieszanin związków mX_1X_2 o nieparzystym m, gdzie proces ten nadal był interpretowany jako P_L [55, 120–123]. Pole podkładu E_{bias} także wpływa na P_L w sposób zależny od parzystości m. Dla homologów parzystych w pobliżu przejścia $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$ wraz ze wzrostem E_{bias} proces P_L ulega zamrożeniu, jednak wartości τ rosną, inaczej niż w przypadku GM. W związku 2HF w 57°C (a więc znacznie poniżej przejścia z fazy SmC^*) i we wszystkich homologach nieparzystych proces P_L wraz ze wzrostem E_{bias} początkowo ulega nieznacznemu stłumieniu, po czym jego inkrement dielektryczny rośnie do maksymalnej wartości (1.5-2 razy większej niż przed przyłożeniem pola podkładu). Powyżej granicznej wartości E_{bias} proces P_L ulega wygaszeniu.

Kolejny proces obserwowany w fazie SmC_A^* (trójkąty na Rys. 4.51-60) jest w literaturze interpretowany jako fazon antyferroelektryczny P_H (fluktuacje po poboczniczy stożka przeciwne w fazie dla sąsiednich warstw) [55, 57, 58, 120–123]. Czas charakterystyczny procesu P_H nie zmienia się z polem podkładu, za to inkrement dielektryczny początkowo wzrasta 1.5-2 razy ze wzrostem E_{bias} , po czym proces ulega zamrożeniu. Graniczna wartość E_{bias} potrzebna do całkowitego stłumienia jest w danej temperaturze taka sama dla obu procesów P_H i P_L , co potwierdza, że oba są fazonami różniącymi się tylko przesunięciem fazowym kolektywnych ruchów molekuł w sąsiednich warstwach smektycznych.

W przypadku związków 4HH i 4FF dla pewnej granicznej wartości pola podkładu ($3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ dla 4FF i $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ dla 4HH w 72°C) dochodzi do gwałtownego wzrostu $\Delta\varepsilon$ dla P_L i stłumienia procesu P_H oraz dodatkowo nieciągłego wzrostu czasu relaksacji obu procesów (Rys. 4.62a, b). Takich samych obserwacji dokonano dla procesu P_L w 6FF dla $E_{bias} > 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Rys. 4.62c). W przypadku 4HH proces P_L powyżej granicznego E_{bias} był na tyle dobrze widoczny, że można było wyznaczyć wartości $\Delta\varepsilon$ i τ (Rys. 4.52e, f).

Wzmocnienie i następujące po nim zamrożenie procesów P_L oraz P_H zostało już uprzednio zaobserwowane dla 6HF [58] oraz mieszanin związków mX_1X_2 [120–122].



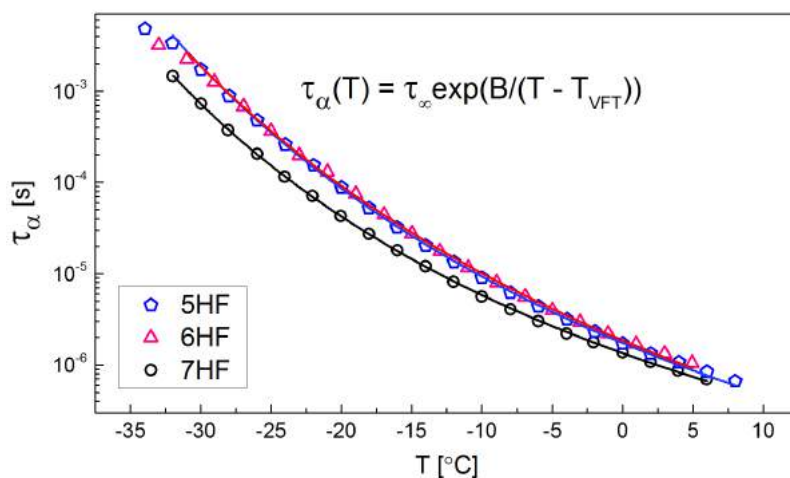
Rys. 4.62. Wpływ pola podkładu na procesy P_L i P_H w 4HH (a), 4FF (b) i 6FF (c). Strzałką zaznaczono częstotliwość procesu P_H powyżej granicznej wartości E_{bias} . Dla 4HF i 6FF widoczny jest też trzeci proces AFM3.

W 4HF poniżej 90°C pojawia się dodatkowy proces, oznaczany dalej jako AFM3, o podobnym czasie relaksacji co P_L (Rys. 4.62b). Ze względu na nakładanie się dwóch procesów, dopasowanie wzoru (43) było utrudnione i zostało przeprowadzone przy założeniu, że wartości parametru α_{CC} są dla obu procesów takie same (Rys. 4.52c, d). Nawet po nałożeniu tego więzu nie udało się uzyskać dobrego dopasowania dla wyników w funkcji E_{bias} . Na podstawie samych widm dielektrycznych można stwierdzić, że AFM3 jest tłumiony przez pole podkładu. Proces AFM3 widoczny jest też dla 6FF w 56°C , ale dopiero po zamrożeniu P_L przez pole podkładu (Rys. 4.62c). Na chwilę obecną nie udało się zinterpretować tego procesu, z powodu trudności z dopasowaniem.

W widmach dielektrycznych homologów mHF o $m = 4, 5, 6, 7$ i 5FF pojawia się jeszcze jeden proces o największej częstotliwości (kwadraty na Rys. 4.51–60). Dla 3HF proces ten zinterpretowano jako obrót wokół krótkiej osi (proces s) [55]. Rozkład czasów relaksacji tego procesu jest silnie asymetryczny i wymaga dopasowania funkcji Havriliak-Negami (Rys. 4.50d), co wskazuje na to, że proces ten pełni funkcję procesu alfa (α_M) dla przejścia szklanego w tych związkach. 4HF i 5FF ulegają krystalizacji podczas pomiaru

FDDS, jednak dla pierwszego z nich na krzywych DSC widoczne jest współzawodnicstwo między zeszkleniem a krystalizacją dla szybkości ochładzania większej lub równej 10°C/min, natomiast dla 5FF w pomiarze POM przy ochładzaniu z szybkością 6°C/min obserwowana jest tylko częściowa krystalizacja, dlatego związek ten również wydaje się być podatny na zeszklenie.

Homologi mHF o $m = 5, 6, 7$ nie ulegały krystalizacji podczas pomiaru FDDS, dlatego można było dla nich zebrać wystarczająco wiele punktów pomiarowych, by dopasować równanie Vogel-Fulcher-Tammann (15) do zależności czasu relaksacji τ_α od temperatury (Rys. 4.63).



Rys. 4.63. Zależność temperaturowa czasu relaksacji τ_α dla mHF ($m = 5, 6, 7$) z dopasowaniem równania Vogel-Fulcher-Tammann.

Korzystając z uzyskanych parametrów równania VFT można obliczyć wartość parametru M nazywanego kruchością [124, 125]:

$$M = \left. \frac{d \log \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (44)$$

Bezwymiarowy parametr M określa, czy dany materiał ma większą tendencję do krystalizacji ($M \sim 200$, tzw. kruche szkła), czy do przejścia szklistego ($M, \sim 10-20$, tzw. silne szkła) [102, 125]. Po podstawieniu w miejsce τ_α równania VFT i wykonaniu różniczkowania otrzymuje się wyrażenie:

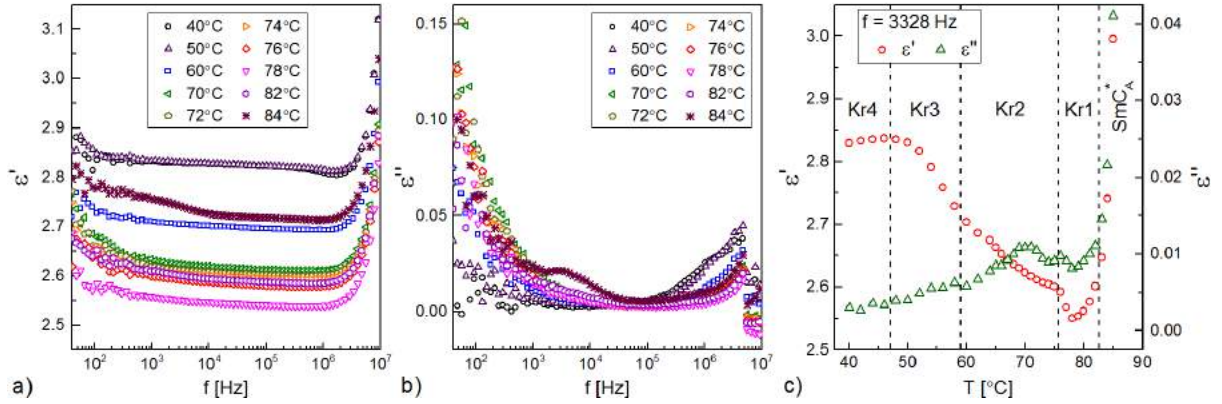
$$M = \frac{BT_g}{\ln 10 (T_g - T)^2}. \quad (45)$$

Jako T_g na ogół przyjmuje się temperaturę, w której $\tau_\alpha = 100$ s [102, 125]. Wyniki dopasowania równania VFT i wartości M zebrano w Tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Parametry równania VFT i kruchość M dla mHF ($m = 5, 6, 7$).

m	B [K]	T_{VFT} [°C]	τ_∞ [10^{-12} s]	T_g ($\tau_\alpha = 100$ s) [°C]	M
5	970 ± 51	-81 ± 2	11 ± 5	-48 ± 5	89 ± 22
6	740 ± 20	-76.2 ± 0.7	80 ± 20	-50 ± 2	84 ± 32
7	1080 ± 90	-85 ± 3	6 ± 4	-50 ± 7	102 ± 12

Temperatura Vogela T_{VFT} jest zbliżona do temperatury zeszklenia otrzymanej w pomiarze DSC przy ekstrapolacji do 0°C/min (odpowiednio -79, -80 i -87°C dla $m = 5, 6, 7$), za to wartość T_g otrzymana z warunku $\tau_\alpha = 100$ s jest bliższa temperaturze mięknięcia szkła (-44, -42 i -45°C dla $m = 5, 6, 7$). Wartości M dla wszystkich trzech związków są bliskie 100, choć dla 6HF wynik jest obarczony dużą niepewnością. Znalezione w literaturze parametry kruchości dla innych substancji ciekłokrystalicznych zawierają się w szerokim przedziale, przy czym można zauważyć, że wartości M są większe dla substancji ulegających zeszkleniu w fazie nematycznej ($M = 53$ -121 [22, 24, 28]), niż w fazie smektycznej ($M = 16$ dla trzech związków [22]). Biorąc to pod uwagę można stwierdzić, że związki mHF o $m = 5, 6, 7$ wykazują względnie duże wartości M i mają mniejszą tendencję do ulegania zeszkleniu w porównaniu z innymi substancjami w których zachodzi witrifikacja fazy smektycznej.



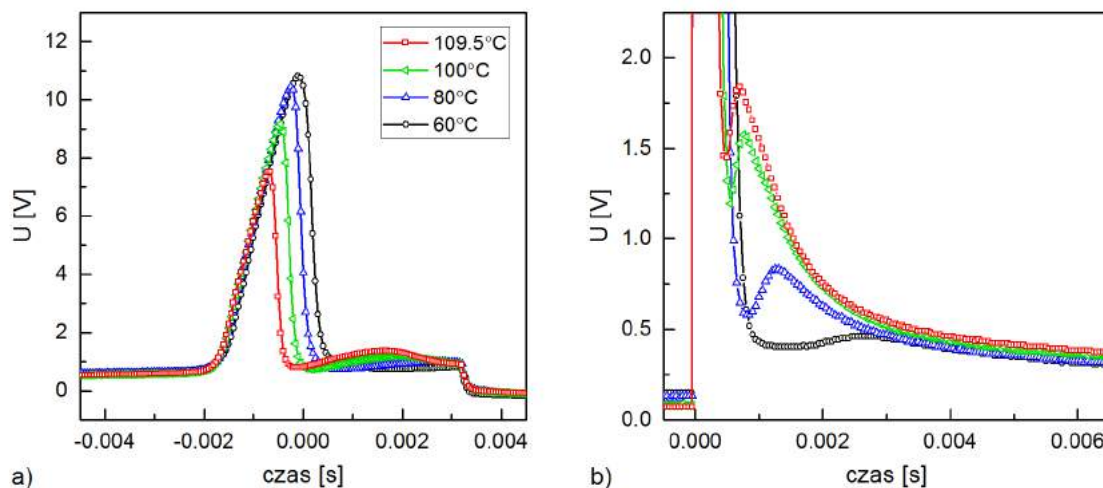
Rys. 4.64. Dyspersja (a) i absorpcja (b) dielektryczna związku 4FF podczas ogrzewania oraz zmiana wartości ϵ' i ϵ'' dla $f = 3328$ Hz z temperaturą (c).

Pomiar FDDS podczas ogrzewania przeprowadzono tylko dla 4FF, żeby sprawdzić, czy któraś z faz krystalicznych tego związku nie jest kryształem plastycznym, w którym mimo uporządkowania pozycyjnego dalekiego zasięgu nadal możliwe są reorientacje molekuł [2]. Do pomiaru wykorzystano próbkę, która przez ok. cztery miesiące była przechowywana w temperaturze pokojowej, co dawało pewność, że substancja była w fazie krystalicznej. W fazie Kr4 w istocie widoczny jest słaby proces relaksacyjny, który zaczyna zanikać ze wzrostem temperatury po przejściu do fazy Kr3 (Rys. 4.64). Mając na uwadze wyniki

DSC oraz XRD-DSC, za oznakę początku przemiany $Kr3 \rightarrow Kr2$ można uznać słabą nieciągłość na wykresie $\varepsilon''(T)$ w 58-60°C, natomiast za jej zakończenie - osiągnięcie maksimum przez ε'' w 70°C. Wszystkie zastosowane metody wskazują, że przemiana między $Kr3$ i $Kr2$ przebiega stopniowo i znacznie wolniej, niż pozostałe przejścia fazowe. W fazie $Kr1$ wartość ε' osiąga minimum. Powyżej 83°C dla $f \approx 3$ kHz zaczyna być widoczny następny proces relaksacyjny, który jest fazonem P_L w fazie SmC_A^* , co wskazuje na stopienie kryształu.

4.4.3. Spontaniczna polaryzacja i czas przełączania

Spontaniczną polaryzację P w badanych związkach otrzymano na podstawie odpowiedzi napięciowej próbki na sygnał trójkątny (Rys. 4.65a) korzystając ze wzoru (9), natomiast czas przełączania τ_{sw} wyznaczono z położenia lokalnego maksimum na odpowiedzi napięciowej próbki na sygnał prostokątny (Rys. 4.65b).

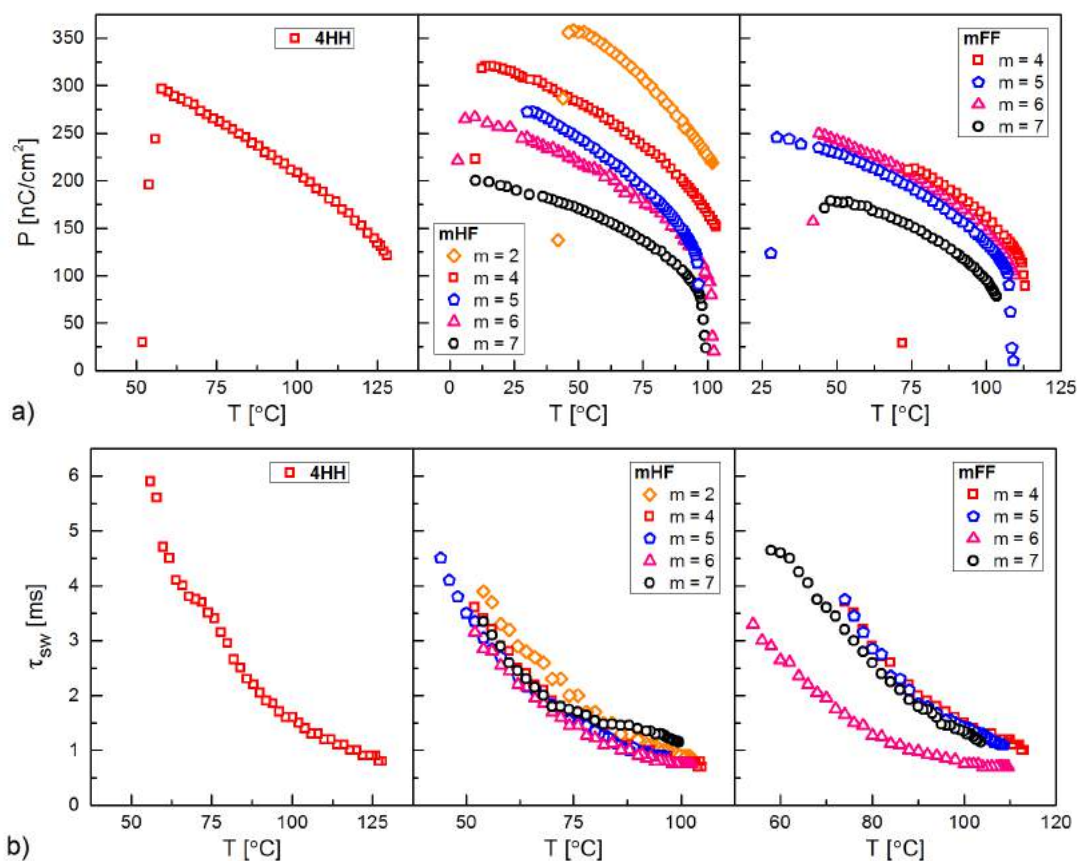


Rys. 4.65. Odpowiedź komórki elektrooptycznej wypełnionej 6FF na sygnał trójkątny o amplitudzie 20 V/μm (a) i sygnał prostokątny o amplitudzie 8 V/μm (b).

Wartości spontanicznej polaryzacji P rosną z obniżaniem temperatury dla wszystkich badanych związków (Rys. 4.66a). W przeciwieństwie do kąta pochylenia molekuł, spontaniczna polaryzacja nie osiąga nasycenia i w temperaturach znacznie niższych od T_c (temperatury przejścia do pochyłonej fazy smektycznej) wzrasta liniowo wraz z obniżaniem temperatury. Takie zachowanie P było obserwowane dla innych związków i zostało opisane teoretycznie [40] jako spowodowane dużymi wartościami Θ , przy których nie można już traktować P i Θ jako wielkości proporcjonalnych i opisywać związku między nimi z użyciem tylko jednej stałej sprzężenia (wzór (4)). W wynikach uzyskanych dla szeregu mHF widoczne jest obniżanie wartości P ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m} . Dla

szeregu mFF zależność ta jest również spełniona, ale tylko wtedy, jeśli bierze się pod uwagę osobno homologi parzyste i nieparzyste, ponieważ dla związku 5FF spontaniczna polaryzacja jest mniejsza, niż dla 6FF. Porównując ze sobą wartości P dla związków o tym samym m i różnej liczbie atomów F podstawionych do pierścienia aromatycznego, można stwierdzić, że w tej samej odległości od T_c wartości te są zbliżone, natomiast różnice w maksymalnych wartościach osiąganych przez P wynikają z różnych temperatur krystalizacji. Podobny wpływ długości łańcucha C_mH_{2m} i liczby atomów F w rdzeniu molekuly na wartości P dla badanych związków obserwowano w [52, 53].

W pobliżu T_c czas przełączania wynosi 0.8-1.2 ms (Rys. 4.66b). Wraz z obniżaniem temperatury wartości τ gwałtownie rosną, przekraczając granicę 3 ms ok. 50°C poniżej T_c w związkach 4HH, 6FF i szeregu mHF, oraz ok. 30°C poniżej T_c w pozostałych homologach mFF. W otrzymanych wynikach nie widać wyraźnej monotonicznej zależności od długości łańcucha C_mH_{2m} .



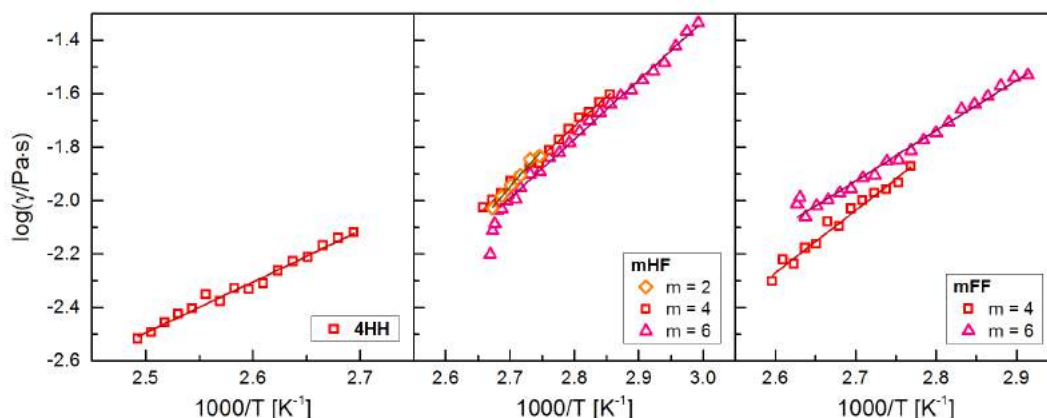
Rys. 4.66. Spontaniczna polaryzacja (a) i czas przełączania (b) w mX_1X_2 .

4.4.4. Lepkość rotacyjna fazy SmC*

Znając wartości P i Θ oraz parametry procesu Goldstone'a τ_{GM} i $\Delta\epsilon_{GM}$ można wyznaczyć lepkość rotacyjną γ w ferroelektrycznej fazie SmC* korzystając ze wzoru [126]:

$$\gamma = \frac{\tau_{GM} P^2}{4\pi\epsilon_0 \Delta\epsilon_{GM} \Theta_o^2}. \quad (46)$$

Wartości γ obliczono tylko dla parzystych homologów, w których faza SmC* występuje w szerokim zakresie temperaturowym (Rys. 4.67). Dla 4HH wartości γ są mniejsze, niż w związkach z fluorowanym pierścieniem aromatycznym, lecz jest to spowodowane tym, że związek 4HH występuje w fazie SmC* w wyższych temperaturach, niż związki 4HF i 4FF. W szeregu mHF długość łańcucha C_mH_{2m} nie ma wyraźnego wpływu na lepkość, natomiast w przypadku szeregu mFF wartości γ dla $m = 6$ są większe, niż dla $m = 4$. Dla wszystkich związków obserwowana jest liniowa zależność na wykresach Arrheniusa, co umożliwia wyznaczenie energii aktywacji na rotację molekuł po poboczniczy stożka E_γ .



Rys. 4.67. Wykresy Arrheniusa dla lepkości rotacyjnej fazy SmC* dla mX_1X_2 .

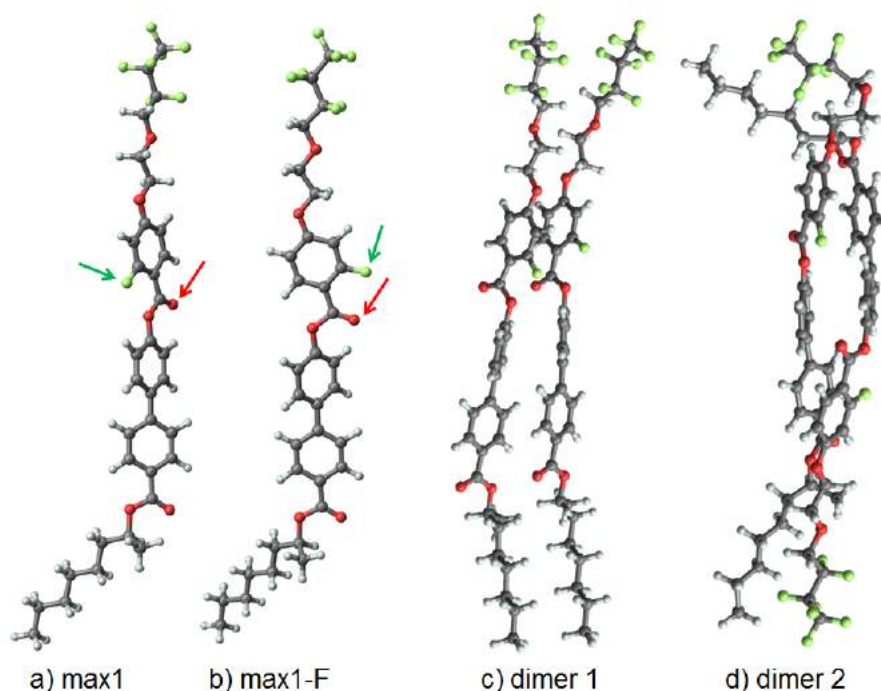
Otrzymane wartości E_γ zawierają się w przedziale ok. 35-55 kJ/mol (Tabela 4.10). Podobne wartości energii aktywacji otrzymywano w fazie SmC* także dla innych związków ciekłokrystalicznych [126–128].

Tabela 4.10. Energia aktywacji na rotację molekuł w fazie SmC*.

związek	2HF	4HH	4HF	4FF	6HF	6FF
E_γ [kJ/mol]	53.5 ± 3.4	36.7 ± 1.2	41.9 ± 0.9	53.0 ± 2.4	42.2 ± 0.6	35.9 ± 1.1

4.5. Analiza widm FT-IR dla 2HF

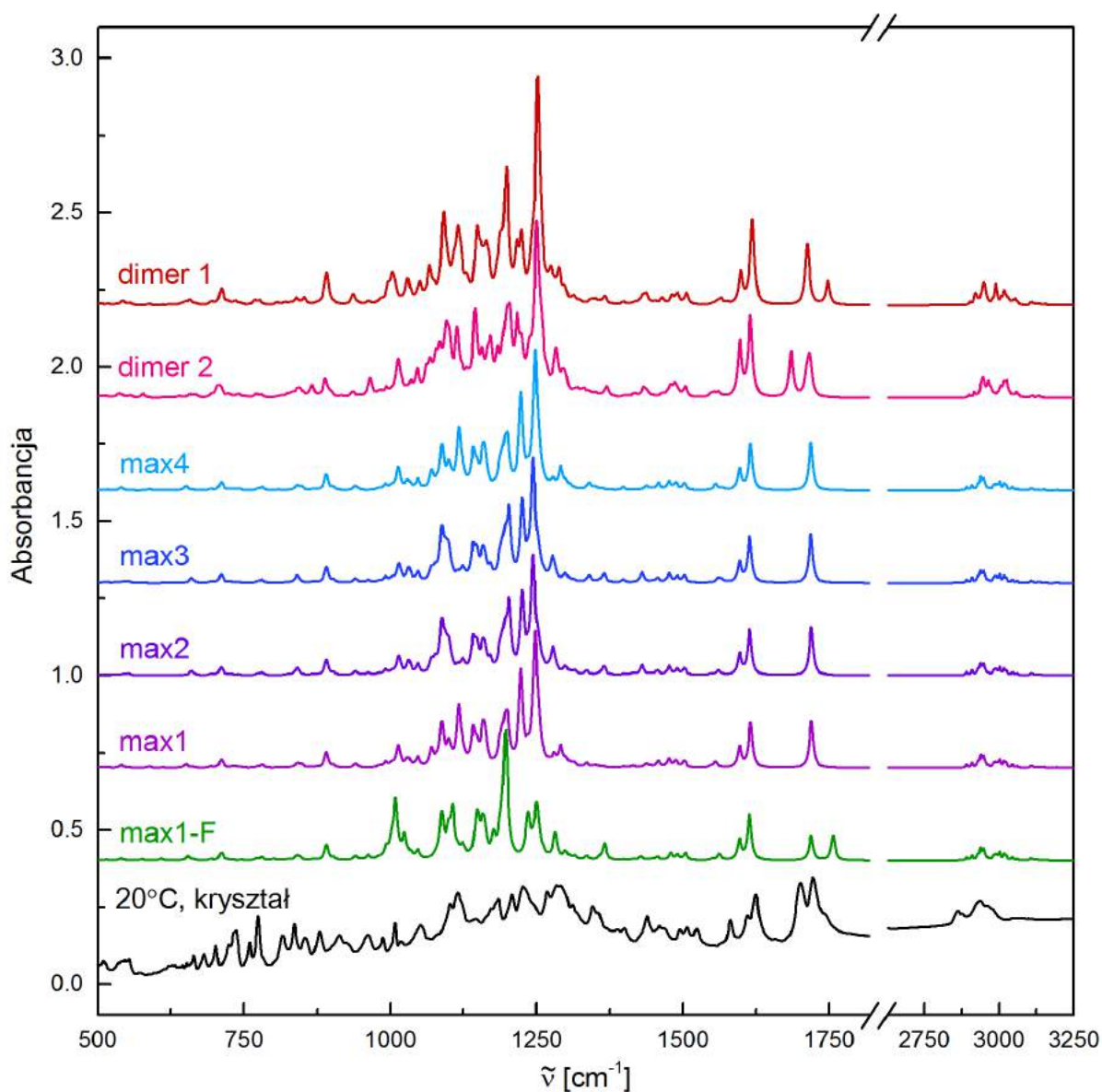
W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę widm w podczerwieni dla związku 2HF, o najmniejszej liczbie atomów i co za tym idzie, najmniejszej liczbie możliwych drgań normalnych. W tym celu wykonano obliczenia kwantowo-mechaniczne widm IR dla omawianych w rozdziałach 4.3-4.4 czterech konformacji max1-max4 oraz dla konformacji max1-F (Rys. 4.68a, b). Ponadto, by w pewnym stopniu uwzględnić oddziaływania międzycząsteczkowe, przeprowadzono optymalizację struktury i obliczenie widm IR dla dwóch dimerów 2HF, powstałych z molekuł w konformacji max1 ułożonych równolegle (dimer 1, Rys. 4.68c) lub antyrównolegle (dimer 2, Rys. 4.68d).



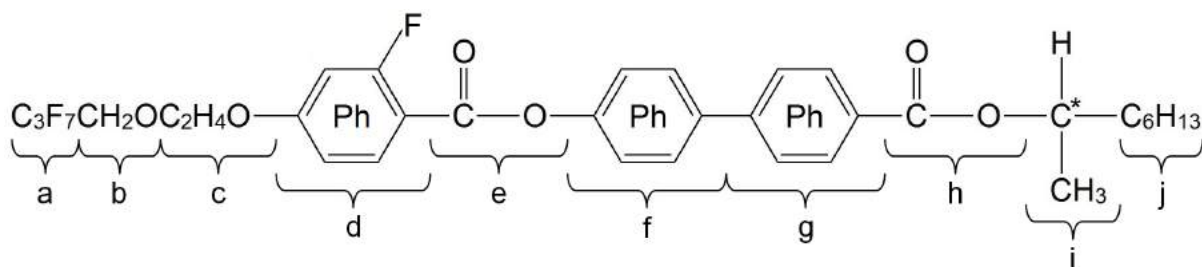
Rys. 4.68. Izolowana molekula 2HF w konformacji max1 (a) i max1-F (b) oraz dimery 2HF w układzie równoległym (c) i antyrównoległym (d).

Do analizy wybrano widmo IR zarejestrowane w 20°C dla próbki, która przebywała w fazie krystalicznej od długiego czasu. Nawet dla dobrze wykryształizowanej próbki, z powodu dużej liczby nakładających się pasm, nie udało się wyznaczyć położenia maksimumów na drodze dopasowania funkcji Gaussa lub Lorentza. Wartości liczby falowej $\tilde{\nu}_{exp}$ zawarte w pierwszej kolumnie Tabel 4.11 i 4.12 otrzymano poprzez odczytanie lokalnych maksimumów absorbancji wprost z widma. Na Rys. 4.69 pokazane jest porównanie widma eksperymentalnego z widmami otrzymanymi z obliczeń DFT dla izolowanych molekuł w różnych konformacjach i dla obu dimerów. Wszystkie przedstawione tu widma teoretyczne wygenerowano dla szerokości połówkowej każdego pasma równej 8 cm⁻¹. Obliczone

widma nie odtwarzają idealnie położenia pasm eksperymentalnych, jednak zgodność jest wystarczająco dobra, by zidentyfikować najsilniejsze pasma powyżej 1000 cm^{-1} . Liczby falowe pasm teoretycznych $\tilde{\nu}_{obl}$ odpowiadające pasmom eksperymentalnym przedstawiono w drugiej kolumnie Tabel 4.11 i 4.12 na przykładzie konformacji max1, z wyjątkiem pasma przy 1757 cm^{-1} , które pochodzi z wyników obliczeń dla konformacji max1-F. Oznaczenia stosowane w Tabelach 4.11 i 4.12 do oznaczenia grup funkcyjnych odpowiadają oznaczeniom przedstawionym na Rys. 4.70. Oscylacje grup funkcyjnych wymienione w trzeciej kolumnie uporządkowano według ich malejącej amplitudy.



Rys. 4.69. Widmo FT-IR związku 2HF zarejestrowane w 20°C oraz wyniki obliczeń DFT dla różnych konformacji izolowanej molekuly i dimerów.



Rys. 4.70. Molekuła 2HF z oznaczeniami poszczególnych grup funkcyjnych.

Tabela 4.11. Analiza widm FT-IR związku 2HF dla $\tilde{\nu}_{eksp} > 1400 \text{ cm}^{-1}$.

$\tilde{\nu}_{eksp} [\text{cm}^{-1}]$ kryształ, 20°C	$\tilde{\nu}_{obl} [\text{cm}^{-1}]$ DFT, max1	interpretacja
3131	3148	$\nu_{sym} \text{CH}$ w PhF(d)
3098	3128	$\nu_{sym} \text{CH}$ w Ph(f)Ph(g)
3081	3106	$\nu_{asym} \text{CH}$ w Ph(f)Ph(g)
3071	3106	$\nu_{asym} \text{CH}$ w Ph(f)Ph(g)
3059	3060	νCH w C*HCH ₃ (i)
3043	3044	νCH w C*HCH ₃ (i)
2980	3017	$\nu_{asym} \text{CH}$ w C ₆ H ₁₃ (j)
2962	3002	$\nu_{asym} \text{CH}$ w C ₆ H ₁₃ (j), νCH w C*HCH ₃ (i)
2936	2938	$\nu_{sym} \text{CH}$ w C ₆ H ₁₃ (j)
2879	2910	$\nu_{sym} \text{CH}$ w CH ₂ O(b)C ₂ H ₄ (c)
2863	2891	$\nu_{sym} \text{CH}$ w CH ₂ O(b)C ₂ H ₄ (c)
1744	1757 (max1-F)	$\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\nu \text{C}=\text{O}$ (h), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (f), $\beta_{sym} \text{Ph}$ (f), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (g), δCH_3 (i), $\omega \text{C}^* \text{HCH}_3$ (i), ωCH_2 (j)
1722	1720	$\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\nu \text{C}=\text{O}$ (h), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (f), $\beta_{sym} \text{Ph}$ (f), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (g), δCH_3 (i), $\omega \text{C}^* \text{HCH}_3$ (i), ωCH_2 (j)
1701	1718	$\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\nu \text{C}=\text{O}$ (h), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (f), $\beta_{sym} \text{Ph}$ (f), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (g), δCH_3 (i), $\omega \text{C}^* \text{HCH}_3$ (i), ωCH_2 (j)
1624	1616	$\beta_{sym} \text{PhF}$ (d), $\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\beta_{sym} \text{Ph}$ (f)Ph(g), ωCH_2 (c)
1610	1597	$\beta_{sym} \text{Ph}$ (f)Ph(g), $\nu \text{C}=\text{O}$ (h), $\beta_{sym} \text{PhF}$ (d), ωCH_2 (c)
1581	1556	$\beta_{asym} \text{PhF}$ (d), $\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\omega \text{C}_2\text{H}_4$ (c), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (g)
1568	1548	$\beta_{asym} \text{Ph}$ (f)Ph(g), $\nu \text{C}=\text{O}$ (h), $\nu \text{C}=\text{O}$ (e), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (d)
1524	1503	$\beta_{asym} \text{Ph}$ (f)Ph(g), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (d)
1507	1488	δCH_2 w CH ₂ (b) i C ₂ H ₄ (c), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (d), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (f)Ph(g)
1495	1476	$\beta_{asym} \text{Ph}$ (f)Ph(g), δCH_2 w CH ₂ (b) i C ₂ H ₄ (c), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (d)
1468	1458	δCH_2 w CH ₂ (b) i C ₂ H ₄ (c), $\beta_{asym} \text{PhF}$ (d)
1460	1446	δCH_2 w CH ₂ (b) i C ₂ H ₄ (c)
	1438	$\beta_{asym} \text{PhF}$ (d), δCH_2 w CH ₂ (b) i C ₂ H ₄ (c), $\beta_{asym} \text{Ph}$ (f)Ph(g)
1439	1365	ωCH_2 w C ₆ H ₁₃ (j) i CH ₃ (i), $\omega \text{C}^* \text{HCH}_3$ (i),

Tabela 4.12. Analiza widm FT-IR związku 2HF dla $\tilde{\nu}_{eksp} \leq 1400 \text{ cm}^{-1}$.

$\tilde{\nu}_{eksp} [\text{cm}^{-1}]$ kryształ, 20°C	$\tilde{\nu}_{obl} [\text{cm}^{-1}]$ DFT, max1	interpretacja
1400	1337	τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$, $\omega\text{CH}_3(\text{i})$, $\omega\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$,
1389	1335	ωCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$ i $\text{CH}_3(\text{i})$, $\omega\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$, $\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$
1371	1315	$\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, ωCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$ i $\text{CH}_3(\text{i})$ $\omega\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$
1355	1300	ωCF_2 w $\text{C}_2\text{F}_5(\text{a})$, ωCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$
1346	1291	ωCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, $\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$
1319	1254	τCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1311	1253	$\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$
1291	1251	τCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1285	1248	$\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$, $\tau\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$
1268	1245	ωCF_2 w $\text{C}_2\text{F}_5(\text{a})$, $\tau\text{CH}_2(\text{b})$, ωCH_2 w $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1245	1235	τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$
1228	1223	$\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, $\beta_{sym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, ωCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1207	1196	ωCF_2 w $\text{C}_2\text{F}_5(\text{a})$, τCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1185	1157	τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$, $\omega\text{CH}_3(\text{i})$
1173	1142	$\beta_{sym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\beta_{sym}\text{PhF}(\text{d})$
1162	1138	ρCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$
1147	1127	ωCH_3 i τCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$, $\tau\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$, $\omega\text{CH}_3(\text{i})$
1123	1123	ρCH_2 w $\text{CH}_2(\text{b})$ i $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$, ωCF_2 w $\text{C}_2\text{F}_5(\text{a})$, $\beta_{sym}\text{PhF}(\text{d})$
1116	1117	$\beta_{sym}\text{PhF}(\text{d})$, $\beta_{sym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$
1102	1088	$\beta_{sym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, ωCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$ i $\text{CH}_3(\text{i})$
1080	1071	$\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, $\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\nu_{asym}\text{CCO}(\text{c})$
1066	1047	ωCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$ i $\text{CH}_3(\text{i})$, $\omega\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$
1052	1044	ωCH_2 w $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{j})$ i $\text{CH}_3(\text{i})$, $\omega\text{C}^*\text{HCH}_3(\text{i})$
1018	1029	$\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, $\nu_{asym}\text{CCO}(\text{c})$
1008	1014	$\beta_{asym}\text{Ph}(\text{f})\text{Ph}(\text{g})$, $\beta_{asym}\text{PhF}(\text{d})$, $\nu_{asym}\text{COC}(\text{b,c})$, ωCH_2 w $\text{C}_2\text{H}_4(\text{c})$, ωCF_2 w $\text{C}_3\text{F}_7(\text{a})$

Pasma w zakresie liczb falowych $2850\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C-H. Największe wartości $\tilde{\nu}$ odpowiadają drganiom $\nu\text{C-C}$ w pierścieniach benzenowych, pośrednie dla drgań w łańcuchu $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}^*\text{HCH}_3$ i najmniejsze dla drgań w grupie $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4$.

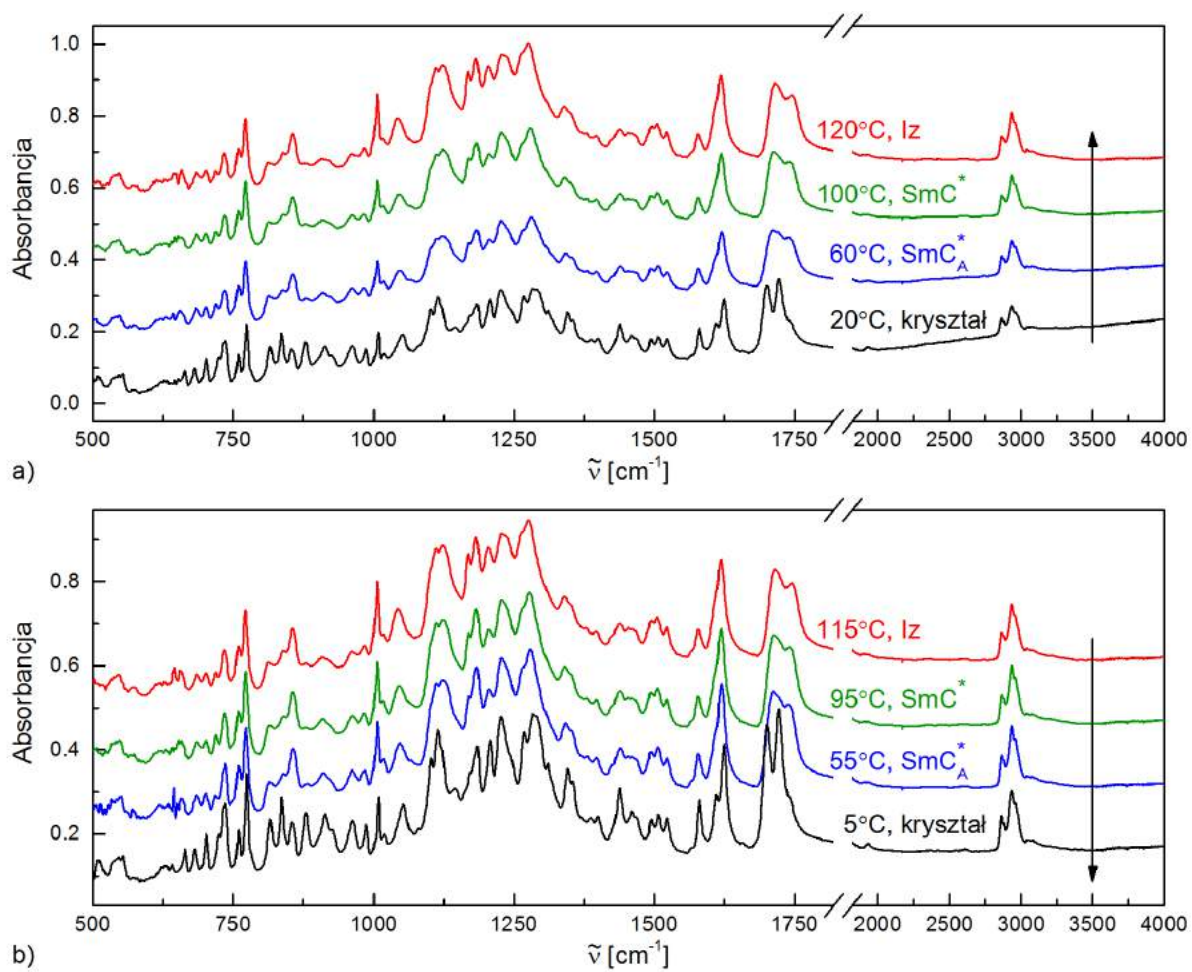
Pasma między 1700 i 1750 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających grup C=O , które są szczególnie czułe na otoczenie chemiczne [54]. W konformacji max1, gdzie atomy

najbliższe obu grupom C=O są takie same, drgania $\nu\text{C}=\text{O}$ są sprzężone, o podobnych wartościach liczb falowych dla drgań w fazie (1720 cm^{-1}) i antyfazie (1718 cm^{-1}). Po przeniesieniu atomu F w pobliże grupy C=O(e) (konformacja max1-F) drgania rozciągające grup C=O są od siebie niezależne. Liczba falowa drgań $\nu\text{C}=\text{O}(\text{h})$ pozostaje prawie niezmienniona i wynosi 1719 cm^{-1} , natomiast liczba falowa drgań $\nu\text{C}=\text{O}(\text{e})$ zwiększa się do 1757 cm^{-1} . W teoretycznych widmach dla izolowanych molekuł między 1700 i 1750 cm^{-1} pojawiają się tylko dwa pasma, podczas gdy w widmie eksperymentalnym można wyróżnić co najmniej trzy pasma (dla widm FT-IR opublikowanych w [54] przeprowadzono dopasowanie czterech składników). Żeby odtworzyć lepiej położenie pasm eksperymentalnych w tym zakresie, należy uwzględnić przynajmniej dwa różne położenia atomu F względem grupy C=O(e). Także przeprowadzenie obliczeń widm dla dimerów, gdzie obecne są już cztery główne pasma od drgań $\nu\text{C}=\text{O}$, daje lepszą zgodność z eksperymentem.

Kolejna grupa silnych pasm pojawia się w zakresie $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Pochodzą one głównie od drgań deformacyjnych β pierścieni aromatycznych i, w mniejszym stopniu, od drgań $\nu\text{C}=\text{O}$ i drgań wachlarzowych ωCH_2 w łańcuchu $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{c})$. Drgania odpowiadające pasmom między 1340 a 1550 cm^{-1} to w dalszym ciągu drgania deformacyjne pierścieni aromatycznych, a także drgania wachlarzowe ω , nożycowe δ i skręcające τ grup CH_2 w łańcuchach węglowych.

Największe zagęszczenie pasm obserwuje się w zakresie $1000\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$. Najsilniejsze pasma z tego zakresu pochodzą od drgań deformacyjnych pierścieni aromatycznych oraz drgań ωCH_2 i τCH_2 , do których dołączają drgania nożycowe ρ grup CH_2 w łańcuchach węglowych oraz drgania ωCF_2 we fluorowanym łańcuchu C_3F_7 . Przy liczbach falowych poniżej 1100 cm^{-1} aktywne stają się też drgania rozciągające wiązania C-O w łańcuchu $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$. Ze względu na duże rozbieżności między widmami eksperymentalnymi i teoretycznymi nie przeprowadzano identyfikacji pasm poniżej 1000 cm^{-1} .

Na Rys. 4.71 przedstawiono eksperymentalne widma FT-IR związku 2HF zarejestrowane kolejno podczas ogrzewania i ochładzania próbki. W widmach najlepiej widoczne jest przejście między kryształem a fazą SmC_A^* , bowiem w fazie krystalicznej szerokość pasm jest znacząco mniejsza. Dodatkowo, w przypadku pasm od drgań $\nu\text{C}=\text{O}$ między 1700 a 1750 cm^{-1} można zauważyć ich wyraźne przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych w fazie SmC_A^* w porównaniu z fazą krystaliczną. Na podstawie widm nie można określić temperatury przejścia między fazami SmC_A^* a SmC^* , a przejście z fazy SmC^* do cieczy izotropowej jest widoczne jedynie jako subtelna zmiana w położeniu pasm w zakresie $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. Wskazuje to na podobne otoczenie chemiczne grup C=O w tych trzech fazach.

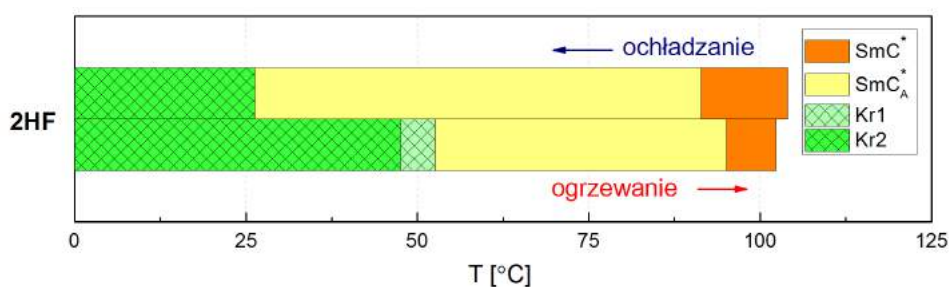


Rys. 4.71. Widma FT-IR związku 2HF zarejestrowane podczas ogrzewania (a) i ochładzania (b).

4.6. Dyskusja wyników dla badanych związków mX_1X_2

4.6.1. Związek 2HF

Związek 2HF występuje w ferroelektrycznej fazie SmC^* i antyferroelektrycznej fazie SmC_A^* (Rys. 4.72). Zakresy temperaturowe obu faz ciekłokrystalicznych są szersze podczas ochładzania, niż podczas ogrzewania, niezależnie od szybkości zmian temperatury. Przebieg krystalizacji związku 2HF silnie zależy od szybkości ochładzania. Dla szybkości nie większej niż $3^\circ C/min$ obserwuje się fazę krystaliczną Kr1. Dla szybkości 6 i $10^\circ C/min$ można stwierdzić dwuetapowy proces krystalizacji, natomiast dla 15 i $20^\circ C/min$ następuje bezpośrednia krystalizacja do innej fazy Kr2, a przejście do fazy Kr1 zachodzi podczas ogrzewania.



Rys. 4.72. Sekwencja fazowa związku 2HF.

W fazach ciekłokrystalicznych związku 2HF zaobserwowano trzy kolektywne procesy relaksacyjne: proces Goldstone'a w fazie SmC^* oraz fazon ferroelektryczny P_L i antyferroelektryczny P_H w fazie SmC_A^* (Tabela 4.13).

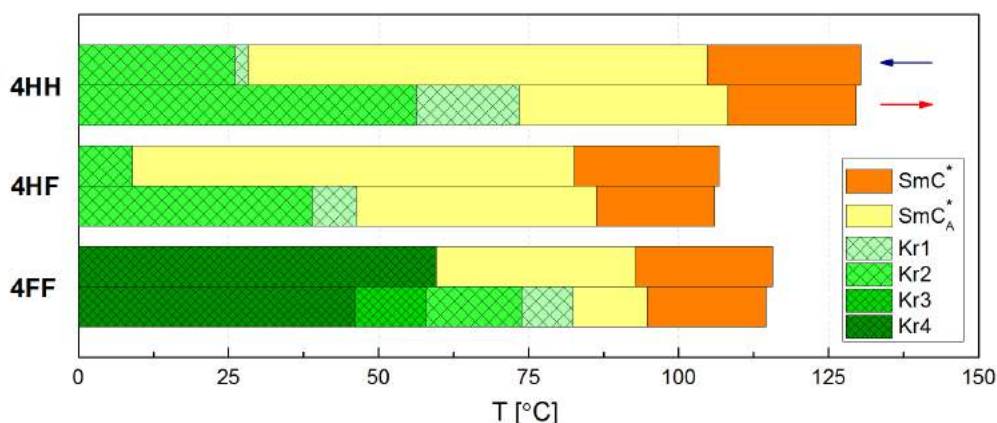
Kąt pochylenia molekuł wyznaczony metodą elektrooptyczną oraz otrzymany na podstawie wyników XRD i obliczeń DFT osiąga w fazie SmC_A^* wartość nasycenia 43° . Czas przełączania rośnie z obniżaniem temperatury od 1 ms, tuż poniżej temperatury przejścia do fazy SmC^* T_c , do 2 ms w temperaturze $(T_c - 30^\circ C)$. 2HF wykazuje największe wartości spontanicznej polaryzacji wśród wszystkich badanych związków, osiągające prawie 360 nC/cm^2 tuż przed rozpoczęciem krystalizacji (Tabela 4.14). Wyniki modelowania molekularnego nie wskazują na to, by moment dipolowy molekuł 2HF był większy niż w przypadku homologów mHF o większym m. Jest to natomiast homolog, dla którego otrzymano największe wartości długości korelacji uporządkowania bliskiego zasięgu w warstwach smektycznych. Można zatem wysunąć przypuszczenie, że przyczyną dużych wartości P dla związku 2HF jest nie tyle wartość samego poprzecznego momentu dipolowego, ale największy stopień uporządkowania molekuł w warstwach.

Na podstawie czasu relaksacji i inkrementu dielektrycznego procesu Goldstone'a oraz wartości P i Θ wyznaczono temperaturową zależność lepkości rotacyjnej γ w fazie SmC^* . Energia aktywacji na rotację molekuł wynosi 54 kJ/mol .

Dla związku 2HF przeprowadzono analizę widm FT-IR. Widma teoretyczne, obliczone z użyciem funkcjonału korelacyjno-wymennego BLYP dla izolowanych molekuł i dla dimerów, pozwoliły przypisać określone drgania grup funkcyjnych najsilniejszym pasmom w widmach eksperymentalnych w zakresie liczby falowej $\tilde{\nu} = 1000\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$. Najbardziej czułe na przejścia fazowe są pasma w zakresie $\tilde{\nu} = 1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających (ν) wiązań C=O. W fazie krystalicznej częstotliwość tych drgań jest mniejsza, niż w fazach smektycznych i cieczy izotropowej, natomiast przejścia fazowe zachodzące w wyższych temperaturach nie mają znaczącego wpływu nawet na drgania $\nu\text{C=O}$. Wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych wskazują, że drgania $\nu\text{C=O}$ są czułe na zmianę otoczenia chemicznego, w szczególności na odległość od atomu F podstawionego do rdzenia rozważanej lub sąsiedniej molekuly. W przypadku gdy grupa C=O znajduje się w pobliżu atomu F, dochodzi do wzrostu częstotliwości drgań $\nu\text{C=O}$.

4.6.2. Związki 4HH, 4HF i 4FF

Porównanie sekwencji fazowych trzech związków $4X_1X_2$ (Rys. 4.73) pozwala stwierdzić, że podstawienie atomu/atomów F do pierścienia aromatycznego prowadzi do obniżenia temperatur przemian fazowych. Nie jest to jednak zależność monotoniczna, bowiem temperatury przejść są najniższe w związku 4HF, z jednym atomem F w rdzeniu molekuly. Związek 4HF wykazuje spośród tych trzech związków największą tendencję do zeszklenia antyferroelektrycznej fazy SmC_A^* , co jest obserwowane w połączeniu z częściową krystalizacją dla szybkości ochładzania $10\text{--}20^\circ\text{C/min}$, podczas gdy związki 4HH i 4FF przy tych samych szybkościach ulegają całkowitej krystalizacji.



Rys. 4.73. Sekwencja fazowa związków 4HH, 4HF i 4FF.

Dla związków 4HH i 4HF zaobserwowano dwie fazy krystaliczne. W związku 4HH przejście między fazami Kr2 i Kr1 zachodzi na drodze rekrystalizacji: podczas ogrzewania

faza Kr2 ulega stopieniu do metastabilnej fazy SmC_A^* , bezpośrednio po czym rozpoczyna się krystalizacja do fazy Kr1.

Najbogatszy polimorfizm faz krystalicznych wykazuje związek 4FF, w którym dzięki przeprowadzonemu jednoczesnemu pomiarowi XRD-DSC udało się wykazać obecność czterech różnych faz krystalicznych. Faza Kr4 jest najprawdopodobniej kryształem plastycznym, ponieważ pomiar FDDS wykonany po kilku miesiącach od pozostawienia próbki w temperaturze pokojowej wykazuje obecność procesu relaksacyjnego, który zanika po przejściu do fazy Kr3. Przemiana $\text{Kr3} \rightarrow \text{Kr2}$ zachodzi bardzo powoli, co utrudnia jednoznaczne wyznaczenie jej temperatury. Na podstawie dyfraktogramów można stwierdzić, że różnice w strukturze faz Kr4, Kr3 i Kr2 są niewielkie, podczas gdy w fazie Kr1 dochodzi do znacznego wzrostu symetrii, co uwidacznia się też poprzez wyraźną zmianę tekstury.

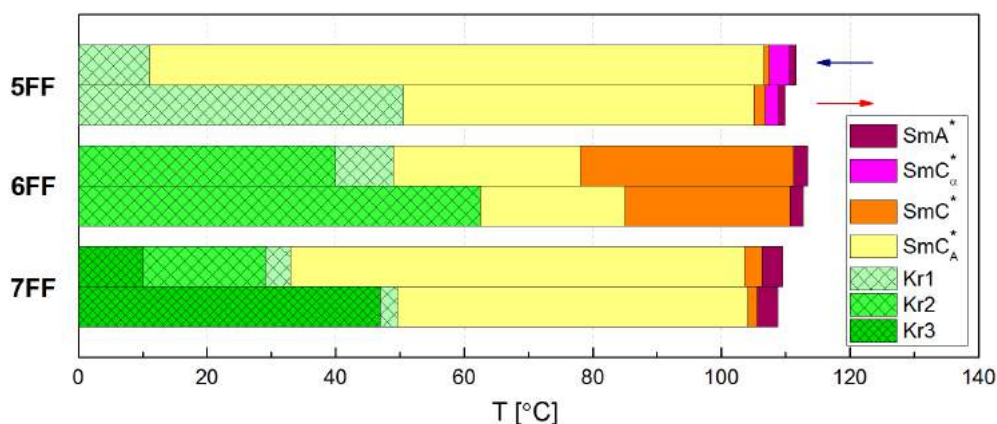
W widmach dielektrycznych związków $4X_1X_2$ obserwowane są te same procesy relaksacyjne, co w 2HF: proces Goldstone'a oraz fazy P_L i P_H (Tabela 4.13). Oprócz tego w fazie SmC_A^* związku 4HH widoczny jest trzeci, trudny do zidentyfikowania proces AFM3 o podobnym czasie relaksacji co proces P_L . Związek 4HF ulega natomiast na tyle dużemu przechłodzeniu, że w widmach fazy SmC_A^* w badanym zakresie częstotliwości tuż przed rozpoczęciem krystalizacji możliwa jest obserwacja procesu molekularnego, jakim jest obrót wokół osi krótkiej.

Wartości spontanicznej polaryzacji dla związków $4X_1X_2$ wyznaczone w tej samej odległości od T_c są podobne. Maksymalne wartości P wynoszą 300-320 nC/cm² dla 4HH i 4HF oraz 210 nC/cm² dla 4FF (z powodu krystalizacji zachodzącej w wyższej temperaturze niż w dwóch pozostałych związkach). Czas przełączania rośnie od 0.7-1 ms tuż poniżej T_c do ok. 2 ms dla 4HH i 4HF oraz 3 ms dla 4FF w ($T_c - 30^\circ\text{C}$). Energia aktywacji na rotację molekuł w ferroelektrycznej fazie SmC^* wynosi ok. 40 kJ/mol dla 4HH i 4HF oraz 53 kJ/mol dla 4FF (Tabela 4.14).

Wyniki XRD wskazują, że fluorowanie pierścienia aromatycznego obniża stopień uporządkowania bliskiego zasięgu w obrębie warstw smektycznych, ponieważ długość korelacji jest większa o ok. 1 Å dla związku 4HH niż dla 4HF i 4FF. Grubość warstw smektycznych dla 4HF jest o 0.5 Å mniejsza, niż dla 4HH i 4FF. W związku z tym można było oczekiwać, że wartości kąta pochylenia będą największe właśnie dla 4HF. Wyniki pomiaru elektrooptycznego wskazują jednak, że maksymalne wartości kąta pochylenia dla związków 4HF i 4HH są zbliżone (43-43.5°), podczas gdy dla 4FF kąt pochylenia jest nieznacznie mniejszy (41°). Prowadzi to do wniosku, że organizacja molekuł w warstwach smektycznych jest zależna od ilości atomów F podstawionych do aromatycznego rdzenia.

4.6.3. Homologi mFF o $m = 5, 6, 7$

W związkach mFF o $m \geq 5$ oprócz faz SmC^* i SmC_A^* pojawia się w wąskim zakresie temperaturowym paraelektryczna faza SmA^* (Rys. 4.74). Temperatura topnienia parzystego homologu 6FF jest wyższa, a zakres temperaturowy fazy SmC^* znacznie szerszy, niż dla nieparzystych homologów 5FF i 7FF. Dla związku 5FF, w oparciu o wyniki DSC i FDDS, wykazano istnienie sub-fazy SmC_α^* , o której nie było wcześniej doniesień w literaturze. Względne zmniejszenie grubości warstw smektycznych D w przejściu fazowym $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ w związkach o $m = 6, 7$ jest równe 3-3.5%. Zmianę wartości D o 4.5%, obserwowaną dla $m = 5$, zinterpretowano jako przejście fazowe $\text{SmC}_\alpha^* \rightarrow \text{SmC}^*$, natomiast przemiana $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}_\alpha^*$ zachodzi praktycznie bez zmiany grubości warstw.



Rys. 4.74. Sekwencja fazowa związków mFF ($m = 5, 6, 7$).

Dla związków 5FF i 7FF przeprowadzono badania kinetyki krystalizacji. W obu przypadkach wzrost krystalitów jest 3-wymiarowy i zachodzi przy stałej liczbie zarodków, bowiem ich liczba rośnie tylko w początkowym etapie krystalizacji. Dla związku 5FF krystalizacja w temperaturze poniżej 20°C jest zależna od liczby powstałych zarodków, podczas gdy powyżej 20°C szybkość krystalizacji zależy głównie od szybkości dyfuzji. Krystalizacja 7FF w całym badanym zakresie temperaturowym 25-30°C jest kontrolowana przez dyfuzję. Czas charakterystyczny procesu krystalizacji jest znacząco większy dla związku 5FF (4-25 min) niż dla 7FF (1-3 min). Ponadto zakres nukleacji i wzrostu kryształów 5FF przypada na niższe temperatury, niż dla 7FF, a wartość bezwzględna energii aktywacji procesu w zakresie kontrolowanym przez dyfuzję jest trzy razy większa dla 7FF niż 5FF.

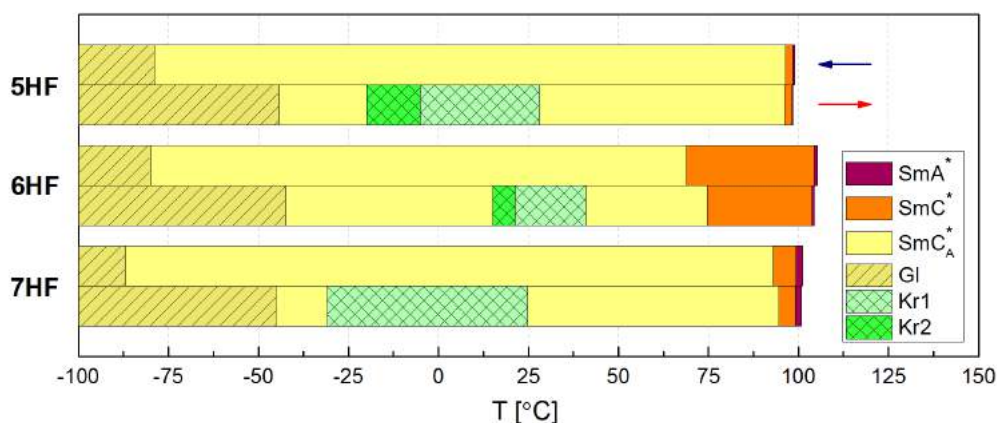
Wyniki FDDS dla 5FF, 6FF i 7FF ujawniają przynajmniej cztery procesy relaksacyjne: proces miękki w fazach SmA^* , SmC_α^* i SmC^* , proces Goldstone'a w fazach SmC_α^* i SmC^* oraz fazon ferroelektryczny P_L i antyferroelektryczny P_H w fazie SmC_A^* . Dla związku 5FF w fazie SmC_A^* obserwuje się dodatkowo obrót wokół osi krótkiej, za to dla

6FF podczas pomiarów w funkcji pola podkładu widoczny jest jeszcze jeden proces, który prawdopodobnie jest tym samym procesem, co AFM3 zaobserwowany w fazie SmC_A^* związku 4HH (Tabela 4.13).

Homologi 5FF i 6FF wykazują podobne wartości spontanicznej polaryzacji, osiągające 245-250 nC/cm², natomiast dla 7FF wartości P są niższe i nie przekraczają 180 nC/cm² (Tabela 4.14). Czas przełączania wzrasta z obniżaniem temperatury od 1 ms dla $m = 5, 7$ oraz 0.7 ms dla $m = 6$ w przejściu fazowym $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ do 3-3.5 ms dla $m = 5, 7$ i 1.5 ms dla $m = 6$ w temperaturze ($T_c - 30^\circ\text{C}$). Maksymalna wartość kąta pochylenia wynosi 40-43°. Energia aktywacji na rotację molekuł w fazie SmC^* dla związku 6FF wynosi 36 kJ/mol.

4.6.4. Homologi mHF o $m = 5, 6, 7$

Tak samo jak w przypadku szeregu mFF, dla związków mHF o $m \geq 5$ pojawia się paraelektryczna faza SmA^* nieobecna dla krótszych homologów (Rys. 4.75). Dla $m = 6, 7$ w przejściu fazowym $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$ grubość warstw smektycznych D zmniejsza się skokowo o 5%, natomiast w przypadku 5HF nie obserwuje się zmiany D . Wskazuje to, że faza SmA^* dla 5HF jest fazą typu de Vries. Przypuszczenie to potwierdzają wartości stosunku D_{SmA^*}/L , wynoszące 0.92-0.93 dla $m = 6, 7$ i 0.85 dla $m = 5$, co wskazuje na pochylenie molekuł w fazie SmA^* dla związku 5HF.



Rys. 4.75. Sekwencja fazowa związków mHF ($m = 5, 6, 7$).

Tendencja do przejścia szklistego, zaobserwowana już dla związku 4HF, wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m} . Dla trzech homologów mHF o $m = 5, 6, 7$ obserwuje się witrifikację fazy SmC_A^* (zeszklona faza SmC_A^* jest oznaczona jako Gl na Rys. 4.75), natomiast do krystalizacji dochodzi dopiero podczas ogrzewania, powyżej temperatury mięknięcia szkła. Jedynie dla związku 6HF na dyfraktogramach zarejestro-

wanych przy ochładzaniu widoczne są słabe refleksy od fazy krystalicznej, jednak proces krystalizacji ulega wznowieniu dopiero podczas ogrzewania.

Procesy relaksacyjne obserwowane dla związków 5HF, 6HF i 7HF to proces miękki w fazach SmA* i SmC* (z wyłączeniem 5HF), proces Goldstone'a w fazie SmC* oraz fazony P_L , P_H i obrót wokół krótkiej osi molekuly w fazie SmC_A* (Tabela 4.13). Dla $m = 7$ w fazie SmC* stwierdzono też obecność procesu domenowego. Obrót wokół osi krótkiej pełni rolę procesu alfa w przejściu szklistym fazy SmC_A*. Na podstawie dopasowania wzoru Vogel-Fulcher-Tammann do zależności temperaturowej czasu relaksacji procesu alfa wyznaczono parametr kruchości wynoszący dla tych związków ok. 80-100, co zalicza je do grupy kruchych szkieł.

Wartości spontanicznej polaryzacji w szeregu mHF maleją monotonicznie ze wzrostem długości łańcucha C_mH_{2m}: maksymalne wartości P wynoszą 270 nC/cm² dla $m = 5$, 265 nC/cm² dla $m = 6$ oraz 200 nC/cm² dla $m = 7$. Czas przełączania rośnie od 0.8-1.1 ms w przejściu fazowym SmA* → SmC* do ok. 2 ms w T_c - 30°C (Tabela 4.14). Energia aktywacji na rotację molekuł w fazie SmC* dla 6HF wynosi 42 kJ/mol. Kąt pochylenia Θ zmierzony metodą elektrooptyczną osiąga wartość 43-43.5°. Wartość ta jest zgodna z wartościami Θ otrzymanymi na podstawie pomiarów XRD i modelowania molekularnego, z czego wynika, że model zakładający przyjmowanie przez molekuly kształtu kija hokejowego i zaniedbujący przenikanie się warstw smektycznych może być z powodzeniem stosowany dla szeregu mHF.

Badanie kinetyki zimnej krystalizacji w warunkach izotermicznych przeprowadzono dla związków 5HF i 7HF. Wartości czasu charakterystycznego krystalizacji mHF są istotnie większe dla $m = 5$ (40-300 min) niż dla $m = 7$ (2-40 min), co jest zgodne z zależnością obserwowaną także dla 5FF i 7FF. Związek 5HF w temperaturze -10°C krystalizuje do fazy Kr2, w -5°C obserwowane jest współistnienie faz Kr2 i Kr1, podczas gdy powyżej -5°C następuje bezpośrednia krystalizacja do fazy Kr1. Krystalizacja do fazy Kr2 przebiega jednoetapowo, a wzrost krystalitów jest 3-wymiarowy. W przypadku fazy Kr1 widoczna jest dwuetapowa krystalizacja, a wartości wykładnika Avramiego $n = 0.5-1.6$ wskazują na wzrost krystalitów o anizotropowym kształcie. Związek 7HF krystalizuje do jednej fazy krystalicznej o rombowej komórce elementarnej ($a = 15.2 \text{ \AA}$, $b = 61.6 \text{ \AA}$, $c = 8.3 \text{ \AA}$). Dla 7HF zbadano także kinetykę krystalizacji przy stałej szybkości ogrzewania w zakresie 1-30°C/min. Zarówno w warunkach izotermicznych, jak i przy stałej szybkości ogrzewania, proces zimnej krystalizacji 7HF jest kontrolowany przez dyfuzję, a wzrost krystalitów następuje w trzech wymiarach. Energia aktywacji jest jednak większa dla warunków izotermicznych (79 kJ/mol) niż przy stałej zmianie temperatury (34 kJ/mol).

Zestawienie procesów relaksacyjnych pojawiających się w widmach dielektrycznych poszczególnych związków w różnych fazach smektycznych podczas ochładzania przedstawiono w Tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Procesy relaksacyjne zaobserwowane w fazach smektycznych związków mX_1X_2 .

związek	SM	DM	GM	P_L	AFM3	P_H	$\alpha M/s$
2HF	-	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	-
4HH	-	-	SmC*	SmC _A *	SmC _A *	SmC _A *	-
4HF	-	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	SmC _A *
4FF	-	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	-
5HF	-	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	SmC _A *
5FF	SmA*, SmC _α *, SmC*	-	SmC _α *, SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	SmC _A *
6HF	SmA*, SmC*	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	SmC _A *
6FF	SmA*, SmC*	-	SmC*	SmC _A *	SmC _A *	SmC _A *	-
7HF	SmA*, SmC*	SmC*	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	SmC _A *
7FF	SmA*, SmC*	-	SmC*	SmC _A *	-	SmC _A *	-

W Tabeli 4.14 zebrano wartości kąta pochylenia Θ_{max} poniżej temperatury saturacji, maksymalną zmierzoną wartość spontanicznej polaryzacji P_{max} , czas przełączania τ_{sw} tuż poniżej temperatury przejścia do ferroelektrycznej fazy SmC* T_c oraz 30°C poniżej temperatury T_c , a dla parzystych homologów, o szerokim zakresie fazy SmC*, wartości energii aktywacji E_γ na rotację molekuł w tej fazie.

Tabela 4.14. Zestawienie wartości parametrów elektrooptycznych związków mX_1X_2 .

związek	Θ_{max} [deg]	P_{max} [nC/cm ²]	τ_{sw} (T_c) [ms]	τ_{sw} ($T_c - 30^\circ C$) [ms]	E_γ [kJ/mol]
2HF	43	360	0.9	2.3	54
4HH	43.5	300	0.8	1.6	37
4HF	43	320	0.7	1.6	42
4FF	41	210	1	2.6	53
5HF	43	270	0.9	2.1	-
5FF	43	245	1.1	2.9	-
6HF	43.5	265	0.8	1.9	42
6FF	40.5	250	0.7	1.3	36
7HF	43	200	1.3	2.2	-
7FF	41	180	1.2	3.2	-

5. Podsumowanie

Niniejsza praca dotyczyła badań właściwości fizycznych dziesięciu chiralnych ciekło-krystalicznych estrów $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$: 3F4HPhH , pięciu homologów 3FmHPhF ($m = 2, 4, 5, 6, 7$) oraz czterech homologów 3FmFPhF ($m = 4, 5, 6, 7$). W badaniach zastosowano komplementarne metody pomiarowe, takie jak różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia polaryzacyjna, metody elektrooptyczne, spektroskopia dielektryczna i dyfrakcja rentgenowska. Dla związku 3F4FPhF wykonano jednoczesne pomiary XRD-DSC, natomiast dla związku 3F2HPhF pomiary metodą spektroskopii w podczerwieni. Wyniki eksperymentalne uzupełniono teoretycznymi obliczeniami kwantowo-mechanicznymi z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT-BLYP) i pół-empirycznej metody Austin Model 1 (AM1).

W oparciu o systematyczne badania metodami DSC, POM i XRD, zaobserwowano wpływ długości łańcucha C_mH_{2m} i liczby atomów F w aromatycznym rdzeniu molekuly na polimorfizm faz smektycznych, zgodny z doniesieniami literaturowymi. Ferroelektryczna faza SmC^* i antyferroelektryczna faza SmC_A^* są obserwowane we wszystkich badanych związkach, z zakresem temperaturowym fazy SmC^* znacznie poszerzonym w homologach parzystych w stosunku do homologów nieparzystych. Dla związków o $m \geq 5$ występuje także paraelektryczna faza SmA^* . Dla związku 3F5FPhF wykazano dodatkowo istnienie sub-fazy SmC_α^* , o której nie było wcześniej wzmianki w literaturze.

Związki $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ okazały się również wykazywać bogaty polimorfizm faz krystalicznych, szczególnie 3F4FPhF , w którym dzięki jednoczesnemu pomiarowi XRD-DSC udało się rozróżnić aż cztery takie fazy. Jedna z faz krystalicznych 3F4FPhF została uznana za kryształ plastyczny na podstawie obserwacji słabego procesu relaksacyjnego dla dobrze skryształizowanej próbki. Dla związku 3F7HPhF udało się z kolei przeprowadzić wskaźnikowanie dyfraktogramu w fazie krystalicznej i wyznaczyć parametry sieciowe rombowej komórki elementarnej ($a = 15.2 \text{ \AA}$, $b = 61.6 \text{ \AA}$, $c = 8.3 \text{ \AA}$).

Wykazano również, że poprzez zmianę długości łańcucha C_mH_{2m} i fluorowanie aromatycznego rdzenia można kontrolować tendencję związków $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ do ulegania zeszkleniu lub krystalizacji. Dla homologów 3FmHPhF o $m = 5, 6, 7$ podczas ochładzania dochodzi do witrifikacji fazy SmC_A^* i zimnej krystalizacji po ogrzaniu powyżej temperatury mięknienia szkła, podczas gdy analogiczne związki 3FmFPhF , różniące się tylko dodatkowym atomem F w aromatycznym rdzeniu, ulegają krystalizacji podczas ochładzania.

Porównawcze badania kinetyki krystalizacji i zimnej krystalizacji przeprowadzone dla homologów o $m = 5, 7$ z obu szeregów wykazały, że dla związków 3FmHPhF skala cza-

sowa procesu krystalizacji jest znacznie większa niż dla 3FmFPhF. Wzrost kryształów okazał się być prawie zawsze 3-wymiarowy, z wyjątkiem 3F5HPhF, gdzie wartości wykładnika Avramiego w niektórych temperaturach sugerowały wzrost kryształów w formie igieł. Związki 3F5HPhF i 3F7HPhF, wraz z homologiem 3F3HPhF, wchodzi w skład mieszaniny ciekłokrystalicznej W-242, dla której nie obserwowano krystalizacji podczas ochładzania [30]. Skłania to do zbadania w przyszłości ewentualnego przejścia szklanego i zimnej krystalizacji także w związku 3F3HPhF oraz w samej mieszaninie W-242.

Uporządkowanie molekuł w fazach smektycznych zbadano przede wszystkim metodą XRD. Wyznaczone średnie odległości między molekułami w warstwach smektycznych i wartości długości korelacji świadczą o tym, że uporządkowanie bliskiego zasięgu obejmuje tylko najbliższych sąsiadów. Różne wartości długości korelacji i grubości warstw smektycznych dla związków o tej samej długości łańcucha C_mH_{2m} wskazują na to, że liczba atomów F podstawionych do pierścienia aromatycznego powoduje różnice w uporządkowaniu molekuł, mimo że praktycznie nie wpływa na ich rozmiary. Porównanie eksperymentalnych grubości warstw smektycznych i długości molekuł obliczonych metodami DFT i AM1 pozwoliło wykazać, że faza SmA* dla związku 5HF jest fazą typu de Vries, a także obliczyć kąt pochylenia molekuł w fazach SmC* i SmC_A* we wszystkich badanych związkach. Zdefiniowanie poprawki $\delta\Theta$ na nieliniowy kształt molekuly zaowocowało znacznym zwiększeniem zgodności między wartościami kąta pochylenia otrzymanymi na podstawie wyników XRD i modelowania molekularnego z wartościami zmierzonymi metodą elektrooptyczną. Dla większości badanych związków najlepszą zgodność daje poprawka $\delta\Theta$ obliczona jako kąt między skrajnym atomem F, chiralnym atomem C* i skrajnym atomem C.

Wyniki spektroskopii FT-IR dla 3F2HPhF pozwoliły stwierdzić, że najbliższe otoczenie chemiczne molekuł w fazach SmC* i SmC_A* jest takie samo, co oznacza, że względne ułożenie molekuł w obrębie pojedynczej warstwy smektycznej w obu tych fazach również nie powinno się różnić.

Metodą FDDS zbadano procesy relaksacyjne w fazach smektycznych 3FmX₁PhX₂ w funkcji temperatury i pola podkładu. Zaobserwowano łącznie siedem procesów relaksacyjnych: proces miękki dla 3FmHPhF ($m = 5, 6, 7$) i 3FmFPhF ($m = 6, 7$), proces domenowy dla 3F7HPhF, proces Goldstone'a oraz ferroelektryczny fazon P_L i antyferroelektryczny fazon P_H we wszystkich badanych związkach, proces AFM3 o nieznanym naturze w fazie SmC_A* dla związków 3F4HPhH i 3F6FPhF oraz obrót wokół krótkiej osi molekuly dla 3FmHPhF ($m = 4, 5, 6, 7$) i 3F5FPhF. Zachowanie procesu miękkiego w funkcji temperatury dla 3F5FPhF wskazywało na istnienie dodatkowej sub-fazy SmC_α*

między fazą SmA^* a SmC^* . W przejściu fazowym $\text{SmC}^* \rightarrow \text{SmC}_A^*$ wykazano występowanie efektu parzysto-nieparzystego: w przypadku homologów parzystych proces Goldstone’a w fazie SmC^* przechodził w sposób ciągły w fazon ferroelektryczny P_L w fazie SmC_A^* , podczas gdy dla homologów nieparzystych proces P_L pojawiał się przy wyższych częstościach niż proces Goldstone’a. Dla związków 3FmHPhF o $m = 5, 6, 7$ na podstawie temperaturowej zależności czasu relaksacji procesu alfa (obróć wokół krótkiej osi molekuly) określono parametr kruchości szkła, który jest stosunkowo wysoki w porównaniu z wartościami literaturowymi dla innych związków wykazujących zeszklenie fazy smektycznej, co wskazuje na to, że 3FmHPhF o $m = 5, 6, 7$ tworzą kruche szkła.

Czas przełączania w badanych związkach $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ wynosi ok. 1 ms w temperaturze przejścia do fazy SmC^* T_c i wzrasta z obniżaniem temperatury, osiągając 2-3.5 ms w temperaturze ($T_c - 30^\circ\text{C}$), natomiast maksymalne wartości spontanicznej polaryzacji zmierzone dla badanych związków $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ wynoszą 175-360 nC/cm². Teoretyczne momenty dipolowe obliczone metodą DFT dla molekuł tego samego związku są różne dla różnych konformacji, z czego należy wyciągnąć wniosek, że w przypadku tak dużych molekuł nie można szacować momentu dipolowego na podstawie obliczeń dla pojedynczej konformacji. Uśrednione po konformacjach wartości momentu dipolowego są podobne dla wszystkich badanych związków (2.1-2.8 D), różnice w wartościach polaryzacji wydają się więc wynikać raczej z różnic w stopniu uporządkowania molekuł wewnątrz warstw.

Jednym z najważniejszych efektów tej pracy jest potwierdzenie wyróżniającego się zachowania homologów 3FmHPhF i 3FmFPhF o $m = 5$ w porównaniu z innymi związkami z tych samych szeregów. Jest to najmniejsza długość łańcucha C_mH_{2m} , przy której obserwuje się fazę SmA^* . Ponadto faza ta dla 3F5HPhF jest fazą typu de Vries, podczas gdy w 3F6HPhF i 3F7HPhF jest to już typowa faza ortogonalna. Dla 3F5FPhF obok fazy SmA^* obserwuje się z kolei również sub-fazę SmC_α^* , która nie pojawia się dla 3F6FPhF i 3F7FPhF . Co więcej, to właśnie dla $m = 5$ obserwuje się najmniejszą szybkość krystalizacji. Kolejny dowód na wyróżniające właściwości homologów o $m = 5$ dają wyniki pomiarów długości skoku helisy związków $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ [30], bowiem inwersja (zmiana skrętności helisy) obserwowana jest właśnie dla 3F5HPhF .

Przyczyna wymienionych obserwacji dla homologów o $m = 5$ leży zapewne w oddziaływaniach międzycząsteczkowych, o których nie można nic powiedzieć w przypadku obliczeń teoretycznych dla izolowanych cząsteczek. Kolejnym krokiem w badaniu i ewentualnym przewidywaniu właściwości związków $3\text{FmX}_1\text{PhX}_2$ i innych substancji o podobnej budowie cząsteczkowej powinno być zatem przetestowanie bardziej rozbudowanych modeli, uwzględniających oddziaływania z najbliższymi sąsiadami w tej samej warstwie smektycz-

nej, a w następnej kolejności z cząsteczkami z warstw sąsiednich. Pomocne w zrozumieniu struktury faz smektycznych byłoby również wyznaczenie parametru porządku związanego z uporządkowaniem molekuł w warstwy. Można to zrobić na podstawie porównania natężeń integralnych refleksów I-go, II-go i kolejnych rzędów od warstw smektycznych [129]. Ponieważ dla badanych tu związków $3FmX_1PhX_2$ refleksy wyższych rzędów są słabo widoczne na dyfraktogramach wykonanych z użyciem laboratoryjnych źródeł promieniowania X, najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie promieniowania synchrotronowego.

Należy również podkreślić, że znalezienie odpowiedzi na pytania pojawiające się podczas analizy wyników przedstawionych w niniejszej pracy będzie znacznie ułatwione po rozwiązaniu struktury krystalicznej przynajmniej jednego ze związków $3FmX_1PhX_2$, dzięki czemu znana będzie rzeczywista konformacja molekuł przynajmniej w fazie stałej. W tej chwili najbardziej odpowiednim kandydatem jest związek $3F7HPhF$, dla którego znaleziono parametry komórki elementarnej. Ponieważ materiał jest dostępny tylko w formie polikrystalicznej, rozwiązanie struktury wymaga uzyskania dyfraktogramów z użyciem promieniowania synchrotronowego.

Wyniki dla związku $3F7HPhF$ zawarte w rozdz. 4.1.1, 4.1.2, 4.2.3, 4.3.2, 4.3.3, 4.4.2 zostały opublikowane w czasopiśmie *Phase Transitions* [130, 131]. W przygotowaniu są kolejne publikacje na temat związku $3F5FPhF$ [101] oraz homologów $3FmHPhF$ ($m = 2, 4, 5, 6$) [132].

Literatura

- [1] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill. *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH; 1998.
- [2] L.M. Blinov. *Structure and properties of liquid crystals*. Springer Science+Business Media B.V.; 2011. DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1.
- [3] G. Vertogen, W.H. de Jeu. *Thermotropic liquid crystals, fundamentals*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1988. DOI: 10.1007/978-3-642-83133-1.
- [4] B. Wunderlich, J. Grebowicz. *Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules*. Advances in Polymer Science. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 1984;60/61. DOI: 10.1007/3-540-12994-4_1.
- [5] M. Schadt, W. Helfrich. *Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal*. Appl Phys Lett. 1971;18:127-128. DOI: 10.1063/1.1653593.
- [6] N.A. Clark, S.T. Lagerwall. *Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals*. Appl. Phys. Lett. 1980;36:899-901. DOI: 10.1063/1.91359.
- [7] J.M. Otón, X. Quintana, P.L. Castillo, A. Lara, V. Urruchi, N. Bennis. *Antiferroelectric liquid crystal displays*. Opto-Electron. Rev. 2004;12:263-269.
- [8] K.-H. Kim, J.-K. Song. *Technical evolution of liquid crystal displays*. Asia Mat. 2009;1:29-36. DOI: 10.1038/asiamat.2009.3.
- [9] H. Shi, S.H. Chen. *Novel glass-forming liquid crystals. III Helical sense and twisting power in chiral nematic systems*. Liq. Cryst. 1995;19:849-861. DOI: 10.1080/02678299508031109.
- [10] I. Dierking. *Experimental investigations of a chiral smectic glass-forming liquid crystal*. Liq. Cryst. 2008;35:1015-1022. DOI: 10.1080/02678290802309447.
- [11] R. Elschner, R. Macdonald, H.J. Eichler, S. Hess, A.M. Sonnet. *Molecular reorientation of a nematic glass by laser-induced heat flow*. Phys. Rev. E. 1999;60:1792-1798. DOI: 10.1103/PhysRevE.60.1792.
- [12] J. Als-Nielsen, R.J. Birgeneau, M. Kaplan, J.D. Litster, C.R. Safinya. *High-resolution X-ray study of a second-order nematic-smectic-A phase transition*. Phys. Rev. Lett. 1977;39:352-355. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.352.
- [13] D. Johnson, D. Allender, R. deHoff, C. Maze, E. Oppenheim, R. Reynolds. *Nematic-smectic-A-smectic-C polycritical point: experimental evidence and a Landau theory*. Phys. Rev. B. 1977;16:470-475. DOI: 10.1103/PhysRevB.16.470.
- [14] 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*. Phys. Rev. A. 1978;17:1504-1512. DOI: 10.1103/PhysRevA.17.1504.

- [15] 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*. Phys. Rev. B. 1980;21:4149-4153. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.4149.
- [16] C.R. Safinya, R.J. Birgeneau, J.D. Litster, M.E. Neubert. *Critical fluctuations near a nematic-smectic-A-smectic-C multicritical point*. Phys. Rev. Lett. 1981;47:668-671. DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.668.
- [17] C.C. Huang, J.M. Viner. *Nature of smectic-A - smectic-C phase transition in liquid crystals*. Phys. Rev. A. 1982;25:3385-3388. DOI: 10.1103/PhysRevA.25.3385.
- [18] E.-J. Donth. *The glass transition. Relaxation dynamics in liquids and disordered materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2001. DOI: 10.1007/978-3-662-04365-3.
- [19] J.C. Dyre. *Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*. Rev. Mod. Phys. 2006;78:953-972. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.953.
- [20] C. Schick, B. Stoll, J. Schawe, A. Roger, M. Gnoth. *Dielectric and thermal relaxations in low molecular mass liquid crystals*. Progress in Colloid and Polymer Science. 1991;85:148-156. DOI: 10.1007/BFb0114828.
- [21] M. Massalska-Arodź. *Dielectric relaxation in the glass phase of a liquid crystal*. Phys. Rev. B. 1993;47:14552-14554. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.14552.
- [22] M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska, Ł. Kolek, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, N. Osiecka, T. Rozwadowski. *Signatures of glass transition in partially ordered phases*. Liq. Cryst. 2013;40:1436-1442. DOI: 10.1080/02678292.2013.828330.
- [23] Ł. Kolek, M. Massalska-Arodź, D. Majda, B. Suchodolska, S. Zalewski. *Studies of phase diagram and glass transition of a liquid crystal with ferro- and antiferroelectric phases*. Acta Phys. Pol. A. 2013;124:909-912. DOI: 10.12693/APhysPolA.124.909.
- [24] J.J. Moura Ramos, H.P. Diogo. *The glassy dynamics in liquid crystalline 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl as studied by thermally stimulated currents*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2013;571:19-29. DOI: 10.1080/15421406.2012.729993.
- [25] S. Kripotou, D. Georgopoulos, A. Kyritsis, P. Pissis. *Phase transitions and molecular mobility in 5CB and CE8 studied by dielectric techniques*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2015;623:407-423. DOI: 10.1080/15421406.2015.1066551.
- [26] D. Georgopoulos, S. Kripotou, E. Argyraki, A. Kyritsis, P. Pissis. *Study of isothermal crystallization kinetics of 5CB with differential scanning calorimetry and broadband dielectric spectroscopy*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2015;611:197-207. DOI: 10.1080/15421406.2015.1030259.
- [27] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bąk, K. Chłędowska. *Kinetics of cold crystallization of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate (4CFPB) glass forming liquid crystal. I. Nonisothermal process as studied by microscopic, calorimetric, and dielectric methods*. Crys. Growth Des. 2015;15:2891-2900. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00328.

- [28] M. Jasiurkowska-Delaporte, T. Rozwadowski, E. Dmochowska, E. Juszyńska-Gałązka, P. Kula, M. Massalska-Arodź. *Interplay between crystallization and glass transition in nematic liquid crystal 2,7-Bis(4-pentylphenyl)-9,9-diethyl-9H-fluorene*. J. Phys. Chem. B. 2018;122:10627-10636. DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b08138.
- [29] M. Jasiurkowska-Delaporte, S. Napolitano, J. Leys, E. Juszyńska-Gałązka, M. Wübbenhorst, M. Massalska-Arodź. *Glass transition dynamics and crystallization kinetics in the smectic liquid crystal 4-n-butyloxybenzylidene-4'-n'-octylaniline (BBOA)*. J. Phys. Chem. B. 2016;120:12160-12167. DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b06303.
- [30] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Garbat, M. Filipowicz, M. Tykarska, W. Rejmer, K. Czupryński, A. Spadło, N. Bennis, J. M. Otón. *Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters*. J. Mater. Chem., 2011;21:2144-2153. DOI: 10.1039/c0jm02015j.
- [31] A. De Vries, A. Ekachai, N. Spielberg. *Why the molecules are tilted in all smectic A phases, and how the layer thickness can be used to measure orientational disorder*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979;49:143-152. DOI: 10.1080/00268947908070345.
- [32] J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann, M.D. Radcliffe. *Optical and x-ray evidence of the "de Vries" Sm-A*-Sm-C* transition in a non-layer-shrinkage ferroelectric liquid crystal with very weak interlayer tilt correlation*. Phys. Rev. E. 2002;66:031703. DOI: 10.1103/PhysRevE.66.031703.
- [33] H.G. Yoon, D.M. Agra-Kooijman, K. Ayub, R.P. Lemieux, S. Kumar. *Direct observation of diffuse cone behavior in de Vries smectic-A and smectic-C phases of organosiloxane mesogens*. Phys. Rev. Lett. 2011;106:087801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.087801.
- [34] K.M. Mulligan, A. Bogner, Q. Song, C.J.P. Schubert, F. Giesselmann, R.P. Lemieux. *Design of liquid crystals with 'de Vries-like' properties: the effect of carbosilane nanosegregation in 5-phenyl-1,3,4-thiadiazole mesogens*. J. Mater. Chem. C. 2014;2:8270-8276. DOI: 10.1039/c4tc01364f.
- [35] J.P.F. Lagerwall, F. Giesselmann. *Current topics in smectic liquid crystal research*. Chem. Phys. Chem. 2006;7:20-45. DOI: 10.1002/cphc.200500472.
- [36] N. Podoliak, V. Novotná, M. Glogarová, V. Hamplová, M. Kašpar, A. Bubnov, N. Kapernaum, F. Giesselmann. *Study of de Vries behaviour of the smectic A*-smectic C* phase transition*. Phase Trans. 2010;83:1026-1036. DOI: 10.1080/01411594.2010.509615.
- [37] *Relaxation phenomena. Liquid crystals, magnetic systems, polymers, high-T_c superconductors, metallic glasses*. Ed. W. Haase, S. Wróbel. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2003. DOI: 10.1007/978-3-662-09747-2.
- [38] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller. *Ferroelectric liquid crystals*. J. Physique Lett. 1975;36:69-71. DOI: 10.1051/jphyslet:0197500360306900.

- [39] H.R. Brand, P.E. Cladis, P.L. Finn. *Helielectric-ferroelectric transition mediated by a tilt-suppressing intermediate phase in liquid crystals*. Phys. Rev. A. 1985;31:361-. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.361.
- [40] H.F. Gleeson, Y. Wang, S. Watson, D. Sahagun-Sanchez, J.W. Goodby, M. Hird, A. Petrenko, M.A. Osipov. *On the temperature dependence of the tilt and spontaneous polarisation in high tilt antiferroelectric liquid crystals*. J. Mater. Chem. 2004;14:1480-1485. DOI: 10.1039/b314747a.
- [41] A.D.L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe. *Novel phases exhibiting tristable switching*. Jap. J. Appl. Phys. 1989;28:L1261-L1264. DOI: 10.1143/JJAP.28.L1261.
- [42] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe. *Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals*. J. Mater. Chem. 1994;4:997-1016. DOI: 10.1039/JM9940400997.
- [43] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H.T. Nguyen, C.C. Huang, L. Furen-lid. *Structural characterization of various chiral smectic-C phases by resonant X-ray scattering*. Phys. Rev. Lett. 1998;81:1015-1018. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1015.
- [44] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Czupryński, K. Skrzypek, M. Filipowicz. *Synthesis and mesomorphic properties of chiral esters comprising partially fluorinated alkoxyalkoxy terminal chains and a 1-methylheptyl chiral moiety*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2008;495:145[497]-157[509]. DOI: 10.1080/15421400802432428.
- [45] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Czupryński, K. Skrzypek, M. Filipowicz, N. Bennis, J.M. Otón. *Synthesis and properties of high tilted antiferroelectric esters with partially fluorinated alkoxyalkoxy terminal chains*. Opto-Electronics Rev. 2008;16:251-256. DOI: 10.2478/s11772-008-0016-1.
- [46] W. Piecek, P. Perkowski, Z. Raszewski, P. Morawiak, M. Żurowska, R. Dąbrowski, K. Czupryński. *Long pitch orthoconic antiferroelectric binary mixture for display applications*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2010;525:140-152. DOI: 10.1080/15421401003796223.
- [47] K. D’have, P. Rudquist, S.T. Lagerwall, H. Pauwels, W. Drzewiński, R. Dąbrowski. *Solution of the dark state problem in antiferroelectric liquid crystal displays*. Appl. Phys. Lett. 2000;76:3528-3530. DOI: 10.1063/1.126696.
- [48] S. Lagerwall, A. Dahlgren, P. Jägemalm, P. Rudquist, K. D’have, H. Pauwels, R. Dąbrowski, W. Drzewiński. *Unique electro-optical properties of liquid crystals designed for molecular optics*. Adv. Funct. Mater. 2001;11:87-94. DOI: 10.1002/1616-3028(200104).
- [49] P. Perkowski, Z. Raszewski, W. Piecek, J. Kędzierski, J. Rutkowska, J. Zieliński, X.W. Sun. *Computer calculations of refractive indices in orthoconic SmC_A^* . Is it possible to obtain "isotropic" antiferroelectric liquid crystal (IAFLC)?*. Opto-Electron. Rev. 2011;19:34-39. DOI: 10.2478/s11772-010-0063-2.

- [50] A. Drzewicz, M. Tykarska, M. Szala, M. Żurowska. *Wpływ struktury molekularnej na strukturę helikoidalną i na charakter widm NMR chiralnych estrów ciekłokrystalicznych*. Biuletyn WAT. 2017;LXVI:25-35. DOI: 10.5604/01.3001.0010.1887.
- [51] M. Tykarska, A. Drzewicz, M. Szala, M. Żurowska. *NMR spectra of chiral smectic liquid crystals differing in helical parameters*. Liq. Cryst. 2018;45:1385-1395. DOI: 10.1080/02678292.2018.1441455.
- [52] P. Morawiak. *Rozprawa doktorska Materiałowe i fizyczne aspekty materiałów elektrooptycznych w smektycznej fazie antyferroelektrycznej*, Warszawa 2015.
- [53] P. Morawiak, W. Piecek, M. Żurowska, P. Perkowski, Z. Raszewski, R. Dąbrowski, K. Czupryński, X.W. Sun, *Effect of fluorination of molecular rigid core in liquid crystal biphenyl benzoate based homologous series*. Opto-Electronics Review, 2009;17:40-44. DOI: 10.2478/s11772-008-0044-x.
- [54] A. Drzewicz, A. Bombalska, M. Tykarska. *Impact of molecular structure of smectogenic chiral esters ($3FmX_1X_2r$) on vibrational dynamics as seen by IR and Raman spectroscopy*. Liq. Cryst. 2018. DOI: 10.1080/02678292.2018.1527959.
- [55] A. Mishra, R. Dąbrowski, R. Dhar. *Dielectric characteristics of highly ionic antiferroelectric liquid crystalline material*. J. Mol. Liq. 2018;249:106-109. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.11.025.
- [56] P. Perkowski, K. Ogrodnik, M. Żurowska, W. Piecek, R. Dąbrowski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz. *Antiferroelectric SmC_A^* and ferroelectric SmC^* phases in racemic mixture*. Phase Trans. 2013;86:138-146. DOI: 10.1080/01411594.2012.715304.
- [57] P. Perkowski, W. Piecek, Z. Raszewski, K. Ogrodnik, J. Rutkowska, M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Kędzierski, X. Sun. *New high frequency mode in fluorinated antiferroelectric liquid crystals*. Ferroelectrics. 2008;365:88-94. DOI: 10.1080/00150190802063666.
- [58] K.Ch. Dey, P.K. Mandal, R. Dąbrowski. *Effect of bias on dielectric properties of SmC_A^* and SmC^* phases of a perfluorinated antiferroelectric liquid crystal*. Materials Today: Proceedings. 2016;3:3987-3991. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.11.061.
- [59] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. *Differential scanning calorimetry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2003. DOI: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [60] *Komplementarne metody badań przemian fazowych*. Red. E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli. Kraków: Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego; 2006.
- [61] *Metody komplementarne badań faz skondensowanych*. Red. J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zajac. Siedlce: Wydawnictwo Akademii Podlaskiej; 2008.
- [62] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze. *Direct method with triangular wave for measuring spontaneous polarization in ferroelectric liquid crystals*. Jpn. J. Appl. Phys. 1983;22:L661-L663. DOI: 10.1143/JJAP.22.L661

- [63] K.K. Raina, J.K. Ahuja. *Helix dynamics and electro-optic switching in ferroelectric smectic C liquid crystals*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000;338:125-140. DOI: 10.1080/10587250008024424
- [64] S. Khosla, K.K. Raina. *Switching responses of ferroelectric liquid crystals*. Indian J. Pure Appl. Phys. 2004;42:49-55.
- [65] K.S. Cole, R.H. Cole. *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*. J. Chem. Phys. 1941;9:341-351. DOI: 10.1063/1.1750906.
- [66] S. Havriliak, S. Negami. *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. 1966;14:99-117. DOI: 10.1002/polc.5070140111.
- [67] D.W. Davidson, R.H. Cole. *Dielectric relaxation in glycerine*. J. Chem. Phys. 1950;18:1417. DOI: 10.1063/1.1747496.
- [68] R. Blinc, B. Žekš. *Dynamics of ferroelectric smectic- $\tilde{C}$ liquid crystals*. Phys. Rev. A. 1978;18:740-745. DOI: 10.1103/PhysRevA.18.740.
- [69] S.S. Roy, T.A.P. Majumder, S.K. Roy. *Soft mode dielectric relaxation under the influence of bias electric field of a ferroelectric liquid crystal mixture*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sc. Techn. Section A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997;304:315-320. DOI: 10.1080/10587259708046976.
- [70] S. Garoff, R.B. Meyer. *Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystal*. Phys. Rev. Lett. 1977;38:848-851. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.848.
- [71] L.A. Beresnev, M. Pfaffner, W. Haase, M.V. Loseva, N.I. Chernova, P.V. Adomenas. *Domain mode in the permittivity of ferroelectric liquid crystals*. JETP Lett. 1991;53:179-185.
- [72] H. Vogel. *Das Temperaturabhängigkeitgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. Phys. Z. 1921;22:645-646.
- [73] G.S. Fulcher. *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*. J. Am. Ceram. Soc. 1925;8:339-355. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [74] G. Tammann, W. Hesse. *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. Z. Anorg. Allg. Chem. 1926;156:245-257. DOI: 10.1002/zaac.19261560121.
- [75] *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. Red. W. Zieliński, A. Rajca. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne; 1995.
- [76] W. Massa. *Crystal structure determination*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2004.
- [77] *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych*. Red. B.J. Kowalski, W. Paszkowicz, E.A. Görlich. Warszawa Kraków: Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego; 2011.

- [78] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont. *Krystalografia i chemia strukturalna*. Warszawa: PWN; 1984.
- [79] J.A. Bearden. *X-ray wavelengths*. Rev. of Mod. Phys. 1967;39:78-124. DOI: 10.1103/RevModPhys.39.78.
- [80] P.P. Ewald. *Fifty years of X-ray diffraction*, Springer US; 1962. DOI: 10.1007/978-1-4615-9961-6.
- [81] 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*. Phys. Rev. B. 1980;22:312-320. DOI: 10.1103/PhysRevB.22.312.
- [82] R.F. Nalewajski. *Podstawy i metody chemii kwantowej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2001.
- [83] M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*, rozdział 13. Oxford University Press; 2017.
- [84] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. 1964;136:B864-B879. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [85] W. Kohn, L.J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. 1965;140:A1133-A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [86] A.D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour*. Phys. Rev. A, 1988;38:3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [87] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B. 1988;37:785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [88] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. J. Comput. Chem. 2011;32:1456-1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.
- [89] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys. 1992;97:2571-2577. DOI: 10.1063/1.463096.
- [90] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs. *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theor. Chem. Acc. 1997;97:119-124. DOI: 10.1007/s002140050244.
- [91] F. Weigend, R. Ahlrichs. *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005;7:3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.
- [92] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Steward. *AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*. J. Am. Chem. Soc. 1985;107:3902-3909. DOI: 10.1021/ja00299a024.

- [93] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [94] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison. *Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform*, Journal of Cheminformatics, 2012;4:17. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [95] G. Schaftenaar, J.H. Noordik. *Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*. J. Comput. Aided Mol. Des. 2000;14:123-134. DOI: 10.1023/A:1008193805436.
- [96] T. Aarii, A. Kishi, Y. Kobayashi. *A new simultaneous apparatus for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (XRD-DSC)*. Thermochim Acta. 1999;325:151–156. DOI:10.1016/S0040-6031(98)00573-5.
- [97] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal. *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*. In: R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. Materials Science Forum. 2000:118-123. Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference; software and tutorials freely available from: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/>. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118.
- [98] J. Rodriguez-Carvajal. *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B. 1993;192:55-69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [99] A. Boultif D. Louer. *Powder pattern indexing with the dichotomy method*. J. Appl. Cryst. 2004;37:724-731. DOI: 10.1107/S0021889804014876.
- [100] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falicchio. *EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data*. J. Appl. Cryst. 2013;46:1231-1235. DOI: 10.1107/S0021889813013113.
- [101] S. Lalik, P. Fryń, A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Urbańska, M. Tykarska, D. Dardas, D. Pociecha, M. Marzec. *Systematic study of the chiral smectic phases of the fluorinated compound*. Liq. Cryst., wysłane.

- [102] K. Kołodziejczyk, M. Paluch, K. Grzybowska, A. Grzybowski, Z. Wojnarowska, L. Hawelek, J. D. Ziolo. *Relaxation dynamics and crystallization study of silde-nafil in the liquid and glassy states*. Mol. Pharmaceutics. 2013;10:2270-2282. DOI: 10.1021/mp300479r.
- [103] M. Avrami. *Kinetics of phase change. I General theory*. J. Chem. Phys. 1939;7:1103-1112. DOI: 10.1063/1.1750380.
- [104] M. Avrami. *Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. J. Chem. Phys. 1940;8:212-224. DOI: 10.1063/1.1750631.
- [105] I. Avramov, K. Avramova, C. Rüsel. *New method to analyze data on overall crystallization kinetics*. J. Cryst. Growth. 2005;285:394-399. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.024.
- [106] T. Ozawa. *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer. 1971;12:150-158. DOI: 10.1016/0032-3861(71)90041-3.
- [107] T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang. *Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(ary1 ether ether ketone ketone)*. Pol. Eng. Sci. 1997;37:568-575. DOI: 10.1002/pen.11700.
- [108] H.E. Kissinger. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956;57:217-221. DOI: 10.6028/jres.057.026.
- [109] J.A. Augis, J.E. Bennett. *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modified the Kissinger method*. J. Therm. Anal. 1978;13:283-292. DOI: 10.1007/BF01912301.
- [110] M. Massalska-Arodź, G. Williams, I.K. Smith, C. Conolly, G.A. Aldridge, R. Dąbrowski. *Molecular dynamics and crystallization behaviour of isopentyl cyanobiphenyl as studied by dielectric relaxation spectroscopy*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998;94:387-394. DOI: 10.1039/A706225G.
- [111] M. Massalska-Arodź, G. Williams, D.K. Thomas, W.J. Jones, R. Dąbrowski. *Molecular dynamics and crystallization behavior of chiral isooctyloxycyanobiphenyl as studied by dielectric relaxation spectroscopy*. J. Phys. Chem. B. 1999;103:4197-4205. DOI: 10.1021/jp9845773.
- [112] V. Sencadas, C.M. Costa, J.L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Mendez. *Isothermal crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride) in the α -phase in the scope of the Avrami equation*. J. Mater. Sci. 2010;45:1328-1335. DOI: DOI 10.1007/s10853-009-4086-3.
- [113] D. Ziobro, R. Dąbrowski, M. Tykarska, W. Drzewiński, M. Filipowicz, W. Rejmer, K. Kuśmierk, P. Morawiak, W. Piecek. *Synthesis and properties of new ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals with a biphenyl benzoate rigid core*. Liq. Cryst. 2012;39:1011-1032. DOI: 10.1080/02678292.2012.691560.

- [114] D.Ž. Obadović, M. Stojanović, A. Bubnov, N. Éber, M. Cvetinov, A. Vajda. *Structural studies on different types of ferroelectric liquid crystalline substances*. J. Res. Phys. 2011;35:3-13. DOI: 10.2478/v10242-012-0001-3.
- [115] A. Deptuch. Praca magisterska *Badania struktury faz krystalicznych i ciekłokrystalicznych związków z szeregu homologicznego nOS5 metodami komplementarnymi*, Kraków 2015, <http://www.fais.uj.edu.pl/documents/41628/0105a397-2f6e-472f-856f-35e43fcf38ac>.
- [116] J. Fitas, A. Dhubacz, P. Fryń, M. Marzec, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, K. Kurp, M. Tykarska, M. Żurowska. *New ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals studied by complementary methods*. Liq. Cryst. 2017;44:566-576. DOI: 10.1080/02678292.2016.1225841.
- [117] J.P.F. Lagerwall, D. Coleman, E. Körblova, C. Jones, R. Shao, J.M. Otón, D.M. Walba, N. Clark, F. Giesselmann. *The peculiar optic, dielectric and X-ray diffraction properties of a fluorinated de Vries asymmetric diffuse cone-model ferroelectric liquid crystal*. Liq. Cryst. 2006;33:17-23. DOI: 10.1080/02678290500454081.
- [118] A. Labeeb, H.F. Gleeson, T. Hegmann. *Polymer stabilization of the smectic C- α^* liquid crystal phase - over tenfold thermal stabilization by confining networks of photopolymerized reactive mesogens*. Appl. Phys. Lett. 2015;107:232903. DOI: 10.1063/1.4937564.
- [119] P. Perkowski, *Dielectric spectroscopy of liquid crystals. Electrodes resistivity and connecting wires inductance influence on dielectric measurements*. Opto-Electron. Rev. 2012;20:79-86. DOI: 10.2478/s11772-012-0004-3.
- [120] P. Perkowski, K. Ogrodnik, W. Piecek. *High frequency mode in new antiferroelectric mixture*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2010;525:50-56. DOI: 10.1080/15421401003795969.
- [121] P. Perkowski, K. Ogrodnik, W. Piecek, M. Żurowska, Z. Raszewski, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz. *Influence of the bias field on dielectric properties of the SmC_A^* in the vicinity of the $SmC^*-SmC_A^*$ phase transition*. Liq. Cryst. 2011;38:1159-1167. DOI: 10.1080/02678292.2011.600836.
- [122] K. Ogrodnik, P. Perkowski, Z. Raszewski, W. Piecek, M. Żurowska, R. Dąbrowski, L. Jaroszewicz. *Dielectric measurements of orthoconic antiferroelectric liquid crystal mixtures*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011;547:54/[1744]-64/[1754]. DOI: 10.1080/15421406.2011.572515.
- [123] P. Perkowski, W. Piecek, Z. Raszewski, K. Ogrodnik, M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Kędzierski. *Precise dielectric spectroscopy of a long pitch orthoconic antiferroelectric working mixture*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011;541:191/[429]-200/[438]. DOI: 10.1080/15421406.2011.569214.
- [124] R. Böhmer, C.A. Angell. *Correlations of nonexponentiality and state dependence of mechanical relaxations with bond connectivity in Ge-As-Se supercooled liquids*. Phys. Rev. B. 1992;45:10091-10094. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.10091.

- [125] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek. *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*. J. Chem. Phys. 1993;99:4201-4209. DOI: 10.1063/1.466117.
- [126] T. Carlsson, B. Žekš, C. Filipič, A. Levstik. *Theoretical model of the frequency and temperature dependence of the complex dielectric constant of ferroelectric liquid crystals near the smectic- C^* - smectic-A phase transition*. Phys. Rev. A. 1990;42:877-889. DOI: 10.1103/PhysRevA.42.877.
- [127] J. Hemine, A. Daoudi, C. Legrand, N. Isaert, A. El Kaaouachi, A. Nafidi, H.T. Nguyen. *Dielectric spectroscopy of the Goldstone-mode relaxation in the surface-stabilized chiral smectic C phase in ferroelectric liquid crystal*. Ferroelectrics. 2008;371:104-109. DOI: 10.1080/00150190802397742.
- [128] A. Różycka, A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, D. Węłowska, M. Marzec, *Evidence of monotropic hexatic tilted smectic phase in the phase sequence of ferroelectric liquid crystal*. Phase Transitions. 2018;91:159-169. DOI: 10.1080/01411594.2017.1403604.
- [129] Y. Takanishi, A. Ikeda, H. Takezoe, A. Fukuda. *Higher smectic-layer order parameters in liquid crystals determined by X-ray diffraction and the effects of antiferroelectricity*. Phys. Rev. E. 1995;51:400-406. DOI: 10.1103/PhysRevE.51.400.
- [130] A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, D. Pocięcha, J. Fitas, M. Żurowska, M. Tykarska, J. Hooper. *Mesomorphic phase transitions of 3F7HPhF studied by complementary methods*. Phase Trans. 2018;91:186-198. DOI: 10.1080/01411594.2017.1393814.
- [131] A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, M. Urbańska, M. Tykarska. *Cold crystallization from chiral smectic phase*. Phase Transitions 2019;92:126-134. DOI: 10.1080/01411594.2018.1556270.
- [132] A. Deptuch, M. Marzec, T. Jaworska-Gołąb, M. Dziurka, J. Hooper, M. Srebro-Hooper, P. Fryń, J. Fitas, M. Urbańska, M. Tykarska. *Influence of carbon chain length on the physical properties of 3FmHPhF homologues*. Liq. Cryst., wysłane.