

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
Polskiej Akademii Nauk**

ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

<http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2007/?lang=en>

**Raport Nr 1999/PS**

**Klasyczne i nieklasyczne zjawisko  
elektrokonwekcji w fazie nematycznej  
ciekłych kryształów**

**Elżbieta Kochowska**

**PRACA DOKTORSKA**

**wykonana pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Otowskiego**

*Kraków, wrzesień 2007*

*Spis treści*

SUMMARY .....	4
I. WSTĘP ORAZ CEL PRACY .....	8
II. WPROWADZENIE.....	10
II.1. Podział ciekłych kryształów .....	10
II.2. Orientacje: planarna, homeotropowa, „hybryda” .....	14
II.3. Anizotropia dielektryczna, anizotropia przewodności i anizotropia optyczna ciekłych kryształów .....	15
II.4. Teorie uporządkowania nematyka; deformacje: poprzeczna „splay”, skręcenia „twist” i ugięcia „bend”, współczynniki sprężystości i polaryzacja fleksoelektryczna.....	21
II.5. Hydrodynamiczna teoria fazy nematycznej; właściwości przepływu (współczynniki lepkości).....	24
II.6. Wpływ pola magnetycznego i elektrycznego na strukturę fazy nematycznej: efekt Freedericksza, zjawisko elektrokonwekcji.....	26
III. ZJAWISKA KONWEKCJI.....	31
III.1. Podstawowe fakty doświadczalne .....	31
III.2. Konwekcja w płynach .....	33
III.3. Zjawisko elektrokonwekcji w fazie nematycznej .....	34
IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY.....	40
IV.1. Badane substancje .....	40
IV.2. Anizotropia dielektryczna i anizotropia przewodności.....	41
IV.2.1. Metoda pomiaru .....	41
IV.2.2. Uzyskane wyniki .....	42
IV.3. Układy pomiarowe .....	47
IV.3.1. Układ pomiarowy z mikroskopem polaryzacyjnym .....	47
IV.3.2. Układ pomiarowy do obserwacji dyfrakcji.....	48
IV.4. Obserwacje doświadczalne, szereg homologiczny (n/m) .....	49
IV.4.1. Obserwowane obrazy .....	49
IV.4.2. Pomiar napięcia progowego, kąta rolek, liczby falowej (wektora falowego) w funkcji częstotliwości i temperatury .....	51
IV.4.3. Pomiary kontrastu .....	57
IV.4.4. Porównanie wartości napięcia progowego $U_c$ uzyskanego dla różnych grubości filmu nematycznego .....	59

IV.4.5. Próbki o orientacji homeotropowej i hybrydy .....	62
IV.4.6 Dyfrakcja optyczna dla próbki planarnej .....	65
V. ELEKTROKONWEKCJA – INTERPRETACJA WYNIKÓW .....	68
V.1. Porównanie wartości punktów doświadczalnych z przewidywaniami teorii dla napięcia progowego i wektora falowego w funkcji częstotliwości dla klasycznej EC (5/8, 10/6) .....	68
V.2. Mechanizm izotropowy .....	71
V.3. Efekt fleksoelektryczny .....	77
VI. DYNAMIKA OBRAZU – OBSERWACJE I INTERPRETACJA WYNIKÓW (SUBSTANCJA NO <sub>2</sub> ) .....	81
VI.1. Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne oraz diagram fazowy dla substancji NO <sub>2</sub> .....	81
VI.2. Dynamika obrazów w obszarze wartości napięcia progowego. Zastosowanie funkcji autokorelacji do badania dynamiki obrazów .....	84
VI.3. Wyznaczenie czasów autokorelacji $\tau_c$ oraz analiza zależności $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$ w funkcji częstotliwości .....	85
VI.4. Dynamika zmian (rozrastania/kurczenia się) domen „twardych kwadratów” .....	88
VII. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	91
SPIS RYSUNKÓW .....	94
SPIS TABEL .....	99
SPIS UŻYWANYCH SYMBOLI .....	100
LITERATURA .....	103

## SUMMARY

Electrohydrodynamic instabilities in liquid crystals are intensively investigated phenomena observed in dissipative systems. For many years, the formation of electroconvective patterns has been the subject of interest of many scientists, both experimenters and theoreticians; the first information in the literature comes from the 1960s – R. Williams, A.P. Kapustin, E.F. Carr and W. Helfrich. Modern work on this subject still belongs to basic research. It means that, in spite of the growing knowledge about these fascinating effects, we are still far from the complete understanding of the phenomena. Fast technical development and, connected with that, more specialized equipment and computer techniques, together with more advanced theories and mathematical algorithms allow the verification of the results, both those from the past and those obtained now. It should be stressed that experience of chemists, who synthesize new substances, has an important impact on our knowledge of electrohydrodynamical phenomena. Chemists are able to prepare substances, which have required physical properties.

In electrohydrodynamics the motion of liquid induced by an electric field is studied. The main goal of the investigation of electrohydrodynamics is to find the velocity and charge (at any spatial point and any time) of the liquid as functions of the parameters of liquid, the cell geometry and the external voltage. In the case of liquid crystals the task is to find not only the velocity vector field but also the orientation of the director. A characteristic feature of liquid crystals is that the value of the velocity and the value of the director are not independent of each other. The velocity gradient affects the molecular orientation and, on the other hand, the flow velocity depends on the molecular orientation. If we consider the number of different liquid crystalline phases, the possible boundary conditions, the possibility of variation of the amplitude and frequency of the external field and other factors, we can easily imagine the variety of electrohydrodynamic structures that might be observed.

Taking into account the physical mechanisms responsible for the appearance of the electrohydrodynamic instabilities in liquid crystals, we can divide them into groups. One of the groups (probably the biggest one) is the group of instabilities, which appear due to the anisotropic properties of liquid crystals (mainly dielectric anisotropy and conductive anisotropy). Another group refers to those electrohydrodynamical effects, which arise also in isotropic liquids. A further factor which can be responsible for the formation of instabilities is the flexoelectricity effect.

The scientific goal of the present work was to widen the knowledge about electroconvection in anisotropic liquids (namely in nematic liquid crystals) and, where it was possible, to compare theory with the experimental results. Five substances were investigated.

Four of them belong to the same homologous series (chapter IV.1). These substances are characterized by the interesting combination of the signs of the dielectric and the conductivity anisotropy. For one of these substances (10/6) the measurements were performed in order to verify and complete the previous results [Bran97]. Another important part of the project was to investigate substance called NO<sub>2</sub> (chapter VI). This liquid crystal has specific physical properties: strong positive dielectric anisotropy and negative conductivity anisotropy.

The realization of the project was divided into two stages:

1. Investigation of the homologous series:

- Measurement of dielectric and conductivity anisotropy,
- Observation of electroconvective patterns for three different orientations,
- Measurement of voltage threshold, angle and wave number (wave vector) of the rolls versus frequency and temperature (planar orientation),
- Measurement of voltage threshold for different cell thicknesses,
- Measurement of voltage threshold for different orientations,
- Contrast measurements,
- Optical diffraction studies,
- Checking the theoretical prediction based on Carr – Helfrich mechanism for different substances,
- Discussion of other mechanisms, which can be responsible for the formation of electroconvection patterns.

2. Investigation of NO<sub>2</sub> substance:

- Checking the dynamics of patterns formed close to the threshold,
- Determination of the time of autocorrelation  $\tau_c$ ,
- Analysis of  $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$  versus frequency,
- Analysis of the dynamics of the hard square domains.

The didactic goal of the present work was to introduce the reader to the current state of knowledge about electroconvection. For this reason there are three introductory chapters: two theoretical (chapters II and III) and one experimental (chapter IV). Chapters V, VI and VII contain interpretation, summary and conclusions.

In the introductory chapters, in a concise way, the liquid crystals are described with the main emphasis on nematic liquid crystals. The common division of liquid crystals into groups (chapter II.1) and the orientation in which they can occur (chapter II.2) is described. The anisotropy of liquid crystals is considered – mainly the dielectric anisotropy and the conductivity anisotropy, as it is an important aspect of the presented thesis (chapter II.3). In chapters II.4 and

II.5 theory of orientation (alignment) of nematics, deformation, elastic coefficients, flexoelectric polarization and flow properties are described. The influence of magnetic and electric fields on nematic structure is discussed in chapter II.6. The convection phenomenon, mainly electroconvection, is described in Chapter III.

Chapter IV describes the electroconvective measurements (together with the applied set-up) and presents the results obtained for homologous series. For substances of homologous series the cells of different orientations (planar, homeotropic and hybrid) and of different thicknesses were prepared. For planar case the dielectric and conductivity anisotropies were measured (Chapter IV.2). The results were compared with those accessible in the literature. The experimental part of thesis contains also the observed electroconvective patterns, measurements of voltage threshold, roll angles and wave number (wave vector) as a function of frequency and temperature (Chapter IV.4). For the substances chosen, the contrast measurements and comparison of the threshold voltage for different cell thicknesses were done. For substance (8/7) the optical diffraction was checked. Additionally cells of homeotropic and hybrid orientation were prepared, for them the observations of electroconvective patterns and threshold voltage measurements were performed (Chapter IV.4).

In Chapter V the obtained results were interpreted. Among other things the measured points and the theoretical prediction based on Carr – Helfrich mechanism for threshold voltage and wave vector versus frequency were compared. The answer, what kind of mechanisms can be responsible for nonstandard electroconvection, tried to be found. For this purpose the isotropic mechanism and flexoelectric effect were analyzed.

For substance NO<sub>2</sub> (chapter VI), as a representative of substances with positive sign of dielectric anisotropy and negative sign of conductivity anisotropy, the dynamics of formation of the electroconvective patterns at the threshold voltage was checked for the first time. The autocorrelation times  $\tau_c$  were determined and  $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$  versus frequency was analyzed. Additionally the dynamics of the hard square domains was analyzed.

Based on the observations and measurements described above the following conclusions can be suggested (chapter VII):

For the homologous series:

- The electroconvection for substance (5/8) can be in a very good way described by Carr – Helfrich mechanism. The similar situation was observed for substances (10/6) and (10/4) for temperature range, where sign of conductivity anisotropy was positive.
- A good quantitative agreement between measured points and the theoretical prediction based on Carr – Helfrich mechanism for threshold voltage and wave vector as a function

## SUMMARY

---

of frequency for substance (5/8) and substance (10/6) has been found (with above conditions fulfilled),

- For substances (10/6) and (10/4) the appearance of nonstandard electroconvection depends not only on measurement temperature but also on frequency of the electric field. Even for positive sign of conductivity anisotropy, above the separating frequency, the patterns characteristic for nonstandard electroconvection were observed. It can be suggested that the reason is that the value of the voltage threshold for this phenomenon was higher than for nonstandard electroconvection.
- The electroconvection for substance (8/7) can not be described by Carr – Helfrich mechanism.
- Other results (like optical diffraction, rolls angle versus frequency) suggest that the flexoelectric effect can be responsible for the formation of parallel rolls (and very oblique rolls). Much less probable is the isotropic mechanism.

### For substance NO<sub>2</sub>:

- The autocorrelation function of the electroconvective pattern decrease with increasing value of parameter  $\varepsilon$  (with increasing distance from threshold voltage), and its decrease becomes faster with increasing  $\varepsilon$ .
- The autocorrelation time lengthens with increasing frequency until a critical frequency  $\omega^*$ . Above this frequency the slope doesn't change. The autocorrelation time for rolls (low frequency) is 5 times shorter than for squares (high frequency). In addition, for squares the pattern seems to be stationary.
- It has been demonstrated that the autocorrelation time depends mainly on the cell thickness (square dependence:  $\tau_c \propto d^2$ ) and the  $L_a$  parameter (characteristic length for the azimuthal variation of the pattern orientation) has a negligible effect.
- The coarsening of the square domains (growth/shrinking) may be described by an exponential function. For the measurement scheme applied (orientational correlation function) a dependence  $-t^{1/2}$  was obtained which is in agreement with the literature.

## I. WSTĘP ORAZ CEL PRACY

Niestabilności elektrohydrodynamiczne w ciekłych kryształach należą do intensywnie badanej klasy zjawisk obserwowanych w systemach dysypatywnych. Powstawanie obrazów elektrokonwekcyjnych jest od wielu lat przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, zarówno eksperymentatorów jak i teoretyków; pierwsze doniesienia literaturowe to prace R. Williama, A.P. Kapustina czy E.F. Carra i W. Helfricha datowane na początek lat sześćdziesiątych. Należy podkreślić, że współczesne prace w tej dziedzinie poznania są wciąż zaliczane do obszaru tak zwanych badań podstawowych. Oznacza to, że mimo rosnącej wiedzy o tych fascynujących zjawiskach przyrody, jesteśmy daleko od stworzenia pełnego ich obrazu. Szybki rozwój techniki, a co za tym idzie powstawanie coraz bardziej wyrafinowanej aparatury badawczej i komputerowej oraz równoległe tworzenie wyszukanych teorii i algorytmów obliczeniowych, pozwala na ciągłą weryfikację otrzymywanych wyników, zarówno danych sprzed lat jak i aktualnie mierzonych. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że doświadczenie chemików syntetyzujących nowe substancje ciekłokrystaliczne jest istotnym elementem składającym się na pakiet wiedzy o zjawiskach elektrohydrodynamicznych. Są oni zdolni do „tworzenia” substancji o zadanych właściwościach fizycznych.

W zjawiskach elektrokonwekcji bada się ruch płynu wywołany polem elektrycznym. Głównym zadaniem przy badaniu zjawisk elektrohydrodynamicznych jest znalezienie prędkości przepływu (w danym punkcie i czasie) i rozkładu ładunków (również w danym miejscu i czasie) danego płynu jako funkcje parametrów tego płynu, geometrii próbki i zewnętrznego pola elektrycznego. W przypadku ciekłych kryształów musimy znaleźć nie tylko prędkość przepływu, ale także kierunek dyfuzji w danym punkcie. Dodatkowy problem polega na tym, że wartość prędkości przepływu i dyfuzji są od siebie zależne. Gradient prędkości wpływa na ułożenie molekuł, a przepływ prędkości zależy od orientacji molekuł. Jeżeli weźmiemy pod uwagę różnorodność faz ciekłych kryształów, możliwe warunki brzegowe, warianty amplitudy i częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego, a także dodatkowe czynniki, można łatwo sobie wyobrazić różnorodność obrazów elektrokonwekcyjnych jakie mogą się tworzyć.

W zależności od fizycznych mechanizmów odpowiedzialnych za powstanie niestabilności elektrokonwekcyjnych w ciekłych kryształach uzasadnioną sugestią jest ich podział na grupy. Zaryzykować można stwierdzenie, że największą grupę stanowią niestabilności, które pojawiają się w wyniku istnienia anizotropii ciekłych kryształów (głównie anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności). Kolejną grupę stanowią zjawiska, za formowanie których odpowiedzialne są mechanizmy izotropowe (takie same jak w zwykłych płynach izotropowych). Dodatkowym czynnikiem odpowiedzialnym za formowanie się obrazów elektrokonwekcyjnych może być efekt fleksoelektryczny.



Celem naukowym przedstawionej pracy było poszerzenie wiedzy o zjawisku elektrokonwekcji w anizotropowych układach nematycznych i, tam gdzie byłoby to możliwe, porównanie przewidywań teorii z wynikami eksperymentów. W ramach pracy przebadano 5 substancji. Cztery z nich należą do szeregu homologicznego skrótowo nazywanego (n/m) (rozdział IV.1). Substancje te charakteryzują się ciekawą z punktu widzenia właściwości fizycznych kombinacją znaków anizotropii dielektrycznej i przewodnictwa. W przypadku jednej z tych substancji badania wykonane przez autorkę dysertacji miały na celu weryfikację i rozszerzenie wcześniej otrzymanych danych. Ważną część pracy stanowiły pomiary substancji o skrótowej nazwie NO2 (rozdział VI). Ten ciekły kryształ cechują niespotykane własności fizyczne: silnie dodatnia anizotropia dielektryczna i ujemna anizotropia przewodności.

Realizację pracy podzielono na dwa etapy:

1. Badanie szeregu homologicznego (n/m):

- pomiar anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności,
- obserwacja obrazów elektrokonwekcyjnych dla trzech różnych orientacji próbek,
- pomiar napięcia progowego, kąta rolek oraz liczby falowej (wektora falowego) w funkcji częstotliwości i temperatury (orientacja planarna),
- pomiar napięcia progowego dla różnych grubości filmu próbek nematycznych,
- pomiar napięcia progowego dla różnych orientacji próbek,
- pomiar kontrastu,
- zbadanie dyfrakcji optycznej dla substancji (8/7),
- sprawdzenie jak poprawne są przewidywania oparte na mechanizmie Carra – Helfricha dla badanych substancji,
- przedstawienie innych mechanizmów (niż efekt Carra – Helfricha), które mogą być odpowiedzialne za tworzenie się obrazów elektrokonwekcyjnych.

2. Badanie substancji NO2:

- sprawdzenie dynamiki formowanych obrazów w okolicach napięcia progowego,
- wyznaczenie czasów autokorelacji  $\tau_c$ ,
- dokonanie analizy zależności parametrycznej  $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$  w funkcji częstotliwości,
- analiza dynamiki zmian (rozrastania/kurczenia się) domen „twardych kwadratów”.

Celem dydaktycznym przedstawionej pracy było wprowadzenie czytelnika w aktualny stan wiedzy o zjawisku elektrokonwekcji. Stąd trzy rozdziały wprowadzające: dwa teoretyczne (rozdziały II i III) i dwa eksperymentalne. Pozostała część dysertacji to interpretacja, podsumowanie i wnioski.

## II. WPROWADZENIE

### II.1. Podział ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy to substancje zbudowane z silnie anizotropowych molekuł tworzących fazę pośrednią między ciekłym a krystalicznym stanem skupienia, nazywaną często czwartym stanem skupienia materii. Charakteryzuje je zarówno zdolność do płynięcia (cecha cieczy) jak i dalekozasięgowe uporządkowanie tworzących molekuł (cecha kryształów). W fazie ciekłokrystalicznej cząsteczki mają względną swobodę ruchu przy jednoczesnym częściowym uporządkowaniu ich środków ciężkości, a tym samym charakteryzują się z jednej strony właściwościami cieczy, a z drugiej – właściwościami ciał stałych.

Ciekłe kryształy odkryte zostały już w 1888 roku przez botanika F. Reinitzera, który dokonał syntezy benzoesu cholesterylu i przedstawił swoje spostrzeżenia dotyczące interesującego zachowania się tego związku pod wpływem zmiany temperatury. Kryształki benzoesu cholesterylu po stopieniu się w temperaturze 145,5°C przechodziły w mętną ciecz i dopiero w temperaturze 178,5°C ciecz ta stawała się przezroczysta. Pierwszym fizykiem, który badał ciekłe kryształy był O. Lehman. Obserwując preparaty ciekłokrystaliczne pod mikroskopem polaryzacyjnym stwierdził, że wykazują one anizotropię optyczną. Od tego czasu ciekłe kryształy cieszyły się dużym zainteresowaniem, co doprowadziło z czasem do coraz lepszego poznania ich właściwości. Ta tematyka badawcza była rozwijana również przez polskich naukowców. Należy wymienić w pierwszym rzędzie M. Mięśowicza, który wprowadził do opisu własności mechanicznych ciekłych kryształów szczególnie zdefiniowaną anizotropową lepkość. Obecnie ciekłe kryształy mają wiele zastosowań, w szczególności technicznych, i wciąż wielu naukowców zajmuje się jeszcze lepszym poznaniem czwartego stanu skupienia materii.

Fazy ciekłokrystaliczne tworzone są przez związki chemiczne, których cząsteczki posiadają anizotropię kształtu. Mogą to być albo sztywne cząsteczki podobne do prętów (klasyczne ciekłe kryształy) albo sztywne i płaskie cząsteczki podobne do dysków. Istnieją też cząsteczki o kształcie cegłopodobnym i bananopodobnym.

Faza ciekłokrystaliczna może powstać poprzez:

- a) ogrzewanie kryształów, które w wyniku topnienia przechodzą w określonej temperaturze w stan mezofazy, a następnie w ciecz izotropową. Takie ciekłe kryształy nazywamy *termotropowymi*. Największą grupę substancji należących do tego rodzaju ciekłych kryształów tworzą aromatyczne związki chemiczne, zawierające pierścienie benzenowe, a także substancje zawierające pierścienie naftalenu, czy też związki alifatyczne.

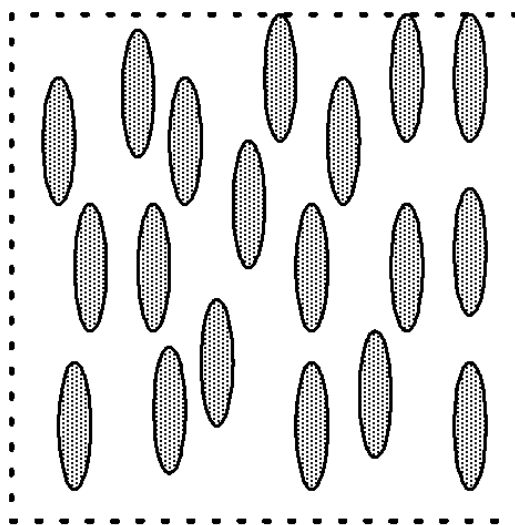
- b) rozpuszczanie cząsteczek mających tendencje do tworzenia mezofazy w odpowiednim rozpuszczalniku. W takim przypadku ciekłe kryształy nazywamy *liotropowymi*. Cząsteczki zdolne do tworzenia faz liotropowych mają zazwyczaj własności amfifilowe, tzn. mają długie łańcuchy, które na jednym końcu są hydrofilowe, a na drugim hydrofobowe. Fazy te występują powszechnie w układach biologicznych (np. błona komórkowa jest warstwą fazy liotropowej).

W przedstawianej rozprawie badano termotropowe związki ciekłokrystaliczne, których molekuly posiadają kształt sztywnych, wydłużonych prętów.

Klasyfikacji prętopodobnych ciekłych kryształów dokonał G. Friedel. Podzielił on ciekłe kryształy na dwie podstawowe grupy: ciekłe kryształy *nematyczne* (nematyki) i ciekłe kryształy *smektyczne* (smektyki). Do nematycznych ciekłych kryształów zalicza się też ciekłe kryształy cholesterolowe czyli nematyki chiralne. Ciekłe kryształy należące do różnych grup różnią się właściwościami fizycznymi (w szczególności właściwościami optycznymi), wynikającymi z różnic w ich strukturze.

*Faza nematyczna:*

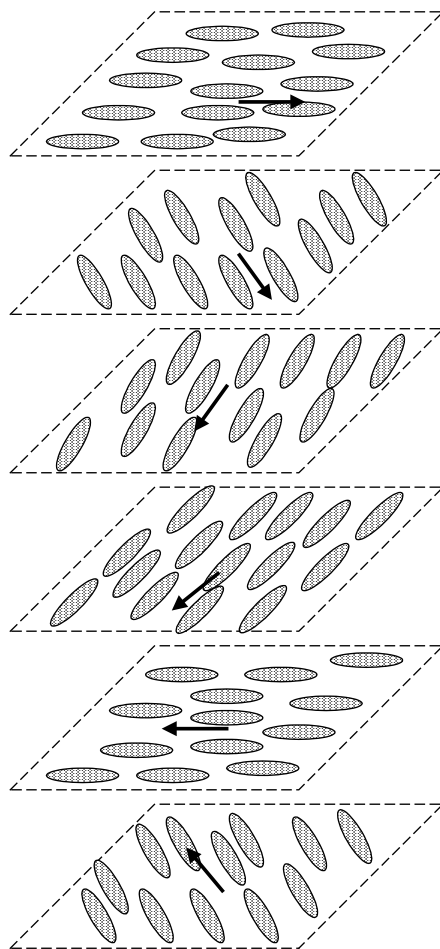
W nematycznych ciekłych kryształach („nema” gr. nić; obserwując pod mikroskopem te ciekłe kryształy, można zauważyć istnienie mikroskopijnych struktur w postaci nitek) molekuly uporządkowane są orientacyjnie. Ich długie osie (długie osie są utożsamiane zazwyczaj z jedną z osi symetrii lub osią najmniejszego momentu bezwładności) są prawie równoległe względem wyróżnionego kierunku. Model takiego uporządkowania przedstawiono na rysunku 1. Molekuly nematyczne zachowują swobodę translacyjną (brak uporządkowania translacyjnego dalekiego zasięgu).



**Rysunek 1** Model uporządkowania molekul w fazie nematycznej ciekłych kryształów.

*Faza cholesterolowa:*

Ciekłe kryształy cholesterolowe różnią się od omówionych wcześniej nematyków przede wszystkim właściwościami optycznymi. Molekuły w fazie cholesterolowej uporządkowane są w płaszczyznach i w każdej z nich na sposób nematyczny. Długie osie molekuł ułożone są równoległe do powierzchni płaszczyzn (rysunek 2). Kierunek uporządkowania długich osi molekuł w kolejnej płaszczyźnie jest nieco odchylony od kierunku w płaszczyźnie poprzedniej. Dzięki temu wytwarza się spiralna struktura ciekłego kryształu. Przyjmuje się, że klasyczny nematyk to struktura cholesterolowa o skoku śruby równym nieskończoności.

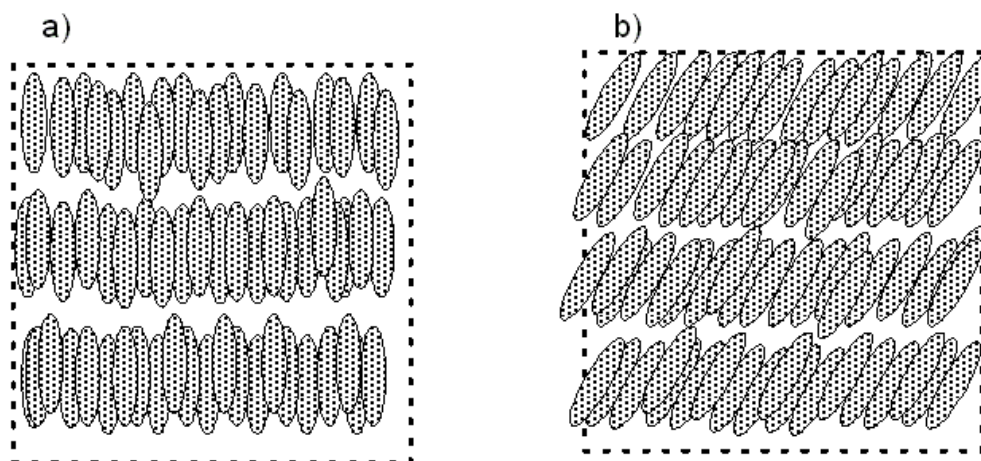


**Rysunek 2 Modelowe uporządkowanie molekuł w cholesterolowych ciekłych kryształach (strzałki prezentują wyróżniony kierunek uporządkowania).**

*Faza smektyczna:*

W fazie smektycznej („smegma” gr. mydło), zaobserwowanej najpierw w mydłach, oprócz quasi-równoległego orientacyjnego uporządkowania długich osi molekuł, istnieje też dodatkowe uporządkowanie pozycyjne środków ciężkości molekuł w pseudowarstwach. Wydłużone molekuły mają ograniczoną swobodę translacji. Mogą przesuwać się o co najwyżej długość molekuły. Równoległe warstwy leżą w jednakowych odległościach (rysunek 3). Molekuły w warstwach mogą być uporządkowane pozycyjnie w różnym stopniu. Stopień

uporządkowania cząstek w smektykach jest różny: od cieczipodobnego (brak uporządkowania molekuł w warstwach – SmA, SmC) do kryształopodobnego (dwuwymiarowe pozycyjne ułożenie molekuł w warstwach – SmH, SmG, SmE). Smektyki możemy również podzielić ze względu na nachylenie molekuł względem warstwy smektycznej na: smektyki ortogonalne (rysunek 3a), kiedy długie osie molekuł są prostopadłe do powierzchni warstw (SmA, SmB) i smektyki pochylone (rysunek 3b) kiedy długie osie molekuł są pochylone względem powierzchni warstwy (SmC, SmG, SmH).



Rysunek 3 Modelowe uporządkowanie molekuł w fazie smektycznej ciekłych kryształów a) smektyk A (SmA), b) smektyk C (SmC).

Bardzo często zdarza się, że substancja mezomorficzna może występować w dwóch fazach: cholesterolowej i smektycznej lub nematicznej i smektycznej.

W każdej z omówionych faz ciekłokrystalicznych można wyróżnić jeden, główny kierunek orientacji cząsteczek, tzw. *direktor*  $\mathbf{n}$ , gdzie  $\mathbf{n}$  to pseudowektor jednostkowy o niewyróżnionym zwrocie (faza nie jest polarna). Direktor to kierunek, względem którego długie osie prętopodobnych molekuł są średnio biorąc równoległe.

Liczbowy parametr opisujący stopień uporządkowania cząsteczek, będący średnią statystyczno-mechaniczną trzeciego wyrazu wielomianu Legendre'a, zwany parametrem uporządkowania  $S$ , ma postać:

$$S = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2 \alpha_s - 1) \right\rangle, \quad (1)$$

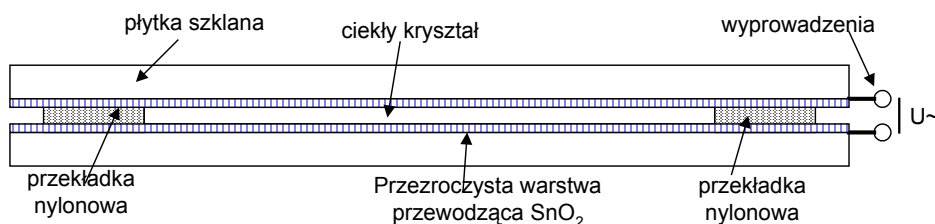
gdzie  $\alpha_s$  – jest kątem pomiędzy osią symetrii molekuły, a osią symetrii mezofazy,

$\langle \dots \rangle$  – oznacza średnią statystyczno-mechaniczną.

W zależności od rodzaju mezofazy stopień uporządkowania cząsteczek może przyjmować różną wartość, od  $S = 0$  dla cieczy doskonale izotropowej do  $S = 1$  dla doskonałego kryształu. Dla nematicznych ciekłych kryształów  $S$  waha się odpowiednio od około 0,4 (w pobliżu przejścia ciecz izotropowa-nematyk) do 0,8 (w pobliżu przejścia nematyk-kryształ).

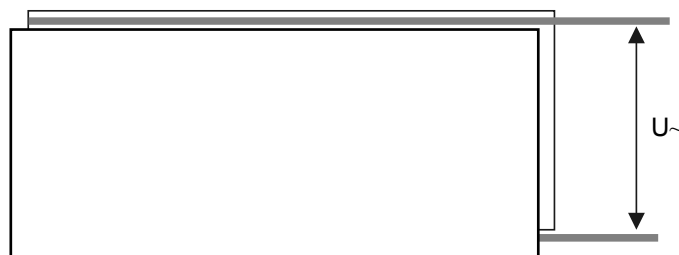
## II.2. Orientacje: planarna, homeotropowa, „hybryda”

Względnie cienką warstwę substancji ciekłokrystalicznej można obserwować pod mikroskopem w tzw. geometrii „sandwich”, polegającej na wzajemnym równoległym ułożeniu elementów. Na rysunkach 4 i 5 przedstawione zostało naczynie pomiarowe w tej geometrii. Naczynie pomiarowe składa się z dwóch płytek szklanych, na które naniesiona jest przezroczysta warstwa przewodząca dwutlenku cyny ( $\text{SnO}_2$ ). Pomiedzy szklanymi płytkami umieszczone są przekładki nylonowe tak, że całość tworzy płaskorównoległy kondensator. Grubość warstwy ciekłego kryształu wypełniającego naczynie zależy od grubości przekładek (zazwyczaj jest rzędu kilkunastu mikrometrów).



Rysunek 4 Przekrój poprzeczny naczynia pomiarowego - geometria "sandwich".

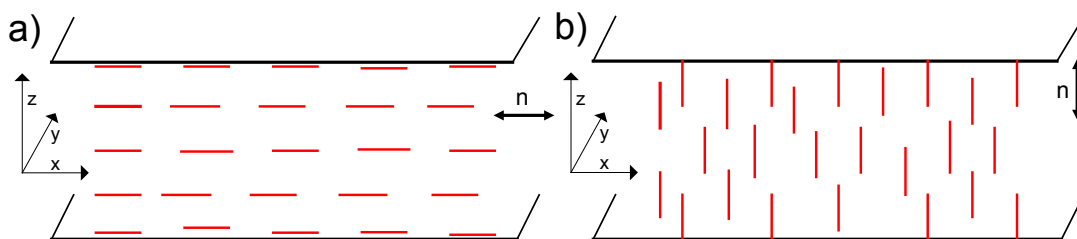
Do powierzchni płytek przykleja się za pomocą kleju przewodzącego elektrody, tak by naczynie pomiarowe mogło być zasilane napięciem przemiennym. Przed napełnieniem naczynia sprawdzana jest jego równoległość i grubość za pomocą układu pomiarowego wykorzystującego zjawisko interferencji wiązki laserowej. Dopiero tak przygotowane naczynie pomiarowe napełnia się ciekłym kryształem. Opisana geometria pomiarowa stosowana była w tej pracy.



Rysunek 5 Widok z góry naczynia pomiarowego w geometrii „sandwich”.

Molekuły ciekłego kryształu wypełniające naczynie pomiarowe można zorientować tworząc dwa zasadnicze uporządkowania – *planarne* i *homeotropowe*. Orientacja planarna charakteryzuje się tym, że długie osie molekuł leżą w płaszczyznach równoległych do powierzchni fizycznie ograniczającej ciekłą warstwę ciekłego kryształu i są równoległe do wybranej krawędzi tej powierzchni (kierunek  $x$  w przyjętym układzie współrzędnych). Przestrzenny obraz ułożenia molekuł odpowiada schematowi przedstawionemu na rysunku 6a. Orientację planarną można otrzymać poprzez szlifowanie powierzchni ograniczającej (płytki szklanej) w wybranym kierunku.

W orientacji homeotropowej długie osie molekuł układają się prostopadle do płaszczyzny ograniczającej (kierunek  $z$  w przyjętym układzie współrzędnych) - rysunek 6b. Wiele substancji ma tendencje do samoistnej orientacji homeotropowej na gładkich powierzchniach szklanych czy polimerowych. Dodatkowym elementem orientującym homeotropowo ciekły kryształ jest nakładanie na powierzchnie płytek szklanych substancji o odpowiedniej budowie cząsteczkowej, takich jak lecytyna.



Rysunek 6 Modelowa orientacja fazy nematycznej ciekłego kryształu a) planarna, b) homeotropowa.

Istnieje też kombinacja tych dwóch orientacji zwana „*hybrydą*”. W tym przypadku jedna z płytek szklanych orientuje ciekły kryształ planarnie a druga homeotropowo.

Należy pamiętać, że przedstawiony na rysunku 6 rozkład molekuł jest modelowym układem, w rzeczywistości zaburzonym przez ruchy termiczne molekuł.

### **II.3. Anizotropia dielektryczna, anizotropia przewodności i anizotropia optyczna ciekłych kryształów**

Ważną cechą ciekłych kryształów jest ich anizotropia. Z punktu widzenia elektrokonwekcji główną rolę odgrywa *anizotropia dielektryczna*  $\epsilon_a = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$  i *anizotropia przewodności*  $\sigma_a = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ . Symbole ( $||$ ) i ( $\perp$ ) odpowiadają składowym danym wielkości fizycznych (w omawianych przypadkach tensorów) zmierzonym odpowiednio w kierunku równoległym i prostopadłym względem osi symetrii mezofazy.

W dielektryku niepolarnym, który nie znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym, moment dipolowy każdej cząsteczki jest równy zero. W dielektrykach polarnych, np. w większości nematycznych ciekłych kryształów, wskutek ruchu cieplnego cząsteczek wektory ich elektrycznych momentów dipolowych ustawiają się w sposób chaotyczny i suma momentów dipolowych wszystkich cząsteczek (w dowolnej makroskopowo małej objętości) jest równa zero. W zewnętrznym polu elektrycznym dochodzi do polaryzacji dielektryka. Uzyskuje on różny od zera sumaryczny elektryczny moment dipolowy cząsteczek. Rozróżniamy trzy różne mechanizmy polaryzacji w zależności od budowy cząsteczek dielektryka: *polaryzację orientacyjną, polaryzację elektronową (deformacyjną) i polaryzację jonową.*

Dla nematyków ważną rolę odgrywa polaryzacja orientacyjna. W tym przypadku zewnętrzne pole elektryczne usiłuje zorientować momenty dipolowe cząsteczek polarnych zgodnie ze swoim kierunkiem. Ruch cieplny cząsteczek stara się przeciwstawić temu uporządkowaniu, dążąc do „przypadkowego” rozkładu molekuł. W wyniku oddziaływania tych dwóch mechanizmów pojawia się wypadkowa, większościowa orientacja elektrycznych momentów dipolowych cząsteczek w kierunku pola.

Ilościową miarą polaryzacji (orientacyjnej) dielektryka jest wektor polaryzacji  $\mathbf{P}$ .

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{n_{cz}} \mathbf{p}_{e_i} , \quad (2)$$

gdzie:  $\Delta V$  – objętość,  
 $\mathbf{p}_{e_i}$  – elektryczny moment dipolowy i-tej cząsteczki,  
 $n_{cz}$  - liczba cząsteczek zawarta w objętości  $\Delta V$ .

Wektor polaryzacji dla substancji izotropowych można wyrazić następującym wzorem:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} , \quad (3)$$

gdzie:  $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  
 $\chi$  - podatność elektryczna dielektryka,  
 $\mathbf{E}$  – natężenie pola elektrycznego.

Podatność elektryczną substancji obliczamy ze wzoru Langevina-Debye’a:

$$\chi = \frac{n_{cz} p_{ep}^2}{3k_B T} + \alpha_m n_{cz} , \quad (4)$$

gdzie:  $\mathbf{p}_{ep}$  – trwały moment dipolowy jednej cząsteczki,  
 $k_B$  – stała Boltzmana,  
 $T$  – temperatura bezwzględna  
 $\alpha_m$  – polaryzowalność pojedynczej molekuly.



Ponieważ w dielektryku istnieje także ładunek przestrzenny musimy go uwzględnić w opisie wpływu pola elektrycznego na dielektryk. Wielkością charakteryzującą jest indukcja elektryczna (przesunięcie elektryczne)  $\mathbf{D}$ :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (5)$$

Dla polaryzacji dielektryka izotropowego otrzymujemy:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (6)$$

gdzie  $\varepsilon$  jest względną przenikalnością ośrodka (przenikalność elektryczna):

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (7)$$

Rozważając ciekłe kryształy, które są substancjami anizotropowymi podatność elektryczną dielektryka  $\chi$  musimy zastąpić tensorem drugiego rzędu:

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_0 (\chi_{xx} E_x + \chi_{xy} E_y + \chi_{xz} E_z) \\ P_y &= \varepsilon_0 (\chi_{yx} E_x + \chi_{yy} E_y + \chi_{yz} E_z) \\ P_z &= \varepsilon_0 (\chi_{zx} E_x + \chi_{zy} E_y + \chi_{zz} E_z). \end{aligned} \quad (8)$$

W przypadku jednoosiowych ciekłych kryształów o symetrii  $D_{\infty h}$  jak nematyki (ale również smektyki SmA) główną osią symetrii może być oś równoległa do kierunku direktora. W efekcie mamy tylko dwa niezależne elementy tensora podatności elektrycznej  $\chi_{\alpha\beta}$  - prostopadły  $\chi_{\perp}$  i równoległy  $\chi_{\parallel}$  do osi symetrii (oś Z);

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

czyli do kierunku zewnętrznego pola elektrycznego. Dla ogólnych przypadków polaryzacja  $\mathbf{P}$  jest opisana poniższym wzorem:

$$P_i = \varepsilon_0 (\chi_{\perp} E_i + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(\mathbf{nE})n_i), \quad (10)$$

i analogicznie indukcja elektryczna  $\mathbf{D}$ :

$$D_i = \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} E_i + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})(\mathbf{nE})n_i), \quad (11)$$

gdzie:

$$i \equiv x, y, z,$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \chi_{\perp},$$

$$\varepsilon_{\parallel} = 1 + \chi_{\parallel}.$$

Na rysunku 7 przedstawiona została przykładowa zależność przenikalności elektrycznej  $\varepsilon_{\perp}$  i  $\varepsilon_{\parallel}$  (rys. 7a) oraz anizotropii dielektrycznej (rys. 7b) od temperatury dla fazy nematicznej ciekłego kryształu. Anizotropia dielektryczna opisana jest następującym wzorem:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = \frac{4\pi\rho}{M} N_A h C \left[ \alpha_a + C \frac{P_{ep}^2}{2k_B T} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] S, \quad (12)$$

gdzie:  $\rho$  - gęstość cząsteczkowa,

$M$  - masa cząsteczkowa,

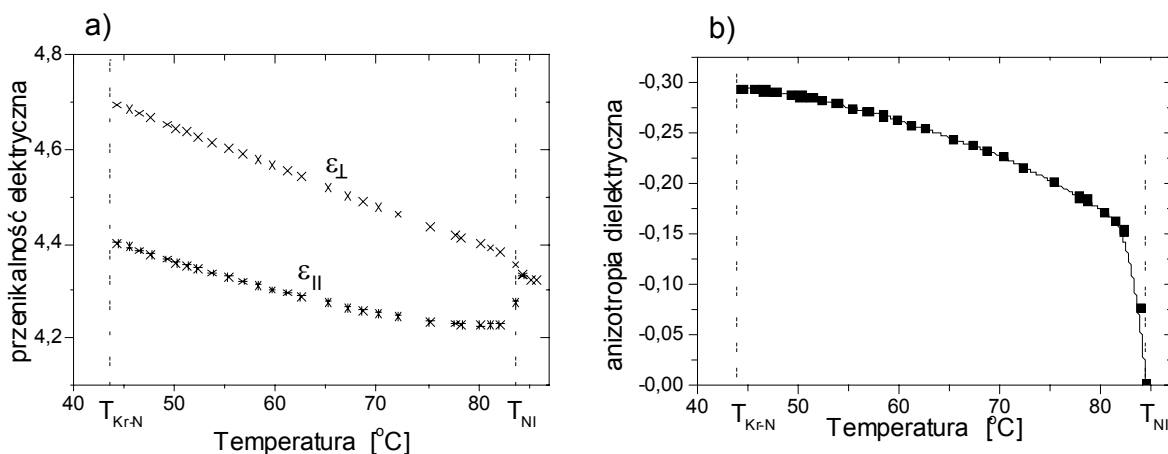
$N_A$  - liczba Avogadro,

$h, C$  - współczynniki korekcji pola lokalnego (zależności Onsager'a),

$\alpha_a$  - anizotropia polaryzowalności cząsteczkowej,

$\beta$  - kąt zawarty pomiędzy kierunkiem momentu dipolowego a długą osią molekuł.

Z powyższej zależności wynika, że jeśli  $\beta = 0$  (kierunek momentu dipolowego jest równoległy do długiej osi molekuł), to  $(3\cos^2\beta-1) > 0$ , a tym samym prawa strona równania jest większa od zera i mamy dodatni znak anizotropii dielektrycznej, ponieważ  $\alpha_a$  związana jest z deformacją polaryzacyjną i jest zawsze dodatnia dla wydłużonych molekuł. W przypadku gdy kierunek momentu dipolowego jest prostopadły do długiej osi molekuł ( $\beta = \pi/2$ ) i moment dipolowy jest wystarczająco duży, aby mógł skompensować wartość anizotropii polaryzowalności, anizotropia dielektryczna jest ujemna.



**Rysunek 7** Przykładowa zależność przenikalności elektrycznej mierzonej w kierunku prostopadłym i równoległym do kierunku osi symetrii (a) i anizotropii dielektrycznej (b) od temperatury w fazie nematicznej ciekłego kryształu (5/8). [Vara98]

Anizotropia dielektryczna zależy od temperatury (rys. 7b). Jej wartość jest wprost proporcjonalna do wartości parametru uporządkowania  $S$ . Parametr  $S$  jest ściśle powiązany

z temperaturą, co jest główną przyczyną kształtu zależności anizotropii dielektrycznej od temperatury. Anizotropia dielektryczna jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji.

Przenikalność elektryczna określa polaryzację indukowaną w substancji przez pole elektryczne. Jeśli przyłożone pole elektryczne jest zmienne w czasie to zależność przenikalności  $\varepsilon$  od częstotliwości jest dodatkową cechą substancji. Komplikację opisu dowolnego procesu czasowozależnego wprowadza fakt, że odpowiedź układu może nie być w fazie (out-of-phase) z przyłożonym polem. Tak więc, by opis związku był poprawny, musimy mierzyć zarówno amplitudę jak i fazę  $\varepsilon$ . Dogodną matematycznie formą przedstawienia fazy i amplitudy jest wprowadzenie notacji zespolonej  $\varepsilon = \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \varepsilon''(\omega)$ , gdzie  $\varepsilon'$  (składowa rzeczywista) „mierzy” odpowiedź zgodnie w fazie (in-phase), a  $\varepsilon''$  (składowa urojona) „mierzy” odpowiedź przesuniętą w fazie o  $90^\circ$  (out-of-phase). Rozpatrując dwa skrajne przypadki gdy  $\omega \rightarrow 0$  lub gdy  $\omega \rightarrow \infty$  możemy stwierdzić, że:

- gdy  $\omega \rightarrow 0$ , mamy do czynienia z tak zwanym przypadkiem statycznym  $\varepsilon_s$ , gdzie udział polaryzacji orientacyjnej wyraża wzór Langevina-Debye'a,
- gdy  $\omega \rightarrow \infty$ , dipole nie rotują wystarczająco szybko by wносить wkład do polaryzacji indukcyjnej i  $\varepsilon_\infty$  jest stałą wartością.

W eksperymencie opisywanym w tej pracy mamy do czynienia z przypadkiem statycznym określonym częstotliwościami mniejszymi niż 1 MHz (nie obserwowano strat dielektrycznych).

W standardowym procesie syntezy ciekłych kryształów otrzymana substancja posiada zawsze domieszki jonów. Nawet po bardzo dokładnym oczyszczeniu ciekłego kryształu, jony mogą pojawić się w wyniku „migracji” elektronów z powierzchni elektrod i ich połączeniu się z neutralnymi elektrycznie molekułami substancji. Typowe przewodności elektryczne dla ciekłych kryształów (bez dodatkowych domieszek jonów) są rzędu  $10^{-7}$ - $10^{-12}$  ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ . Dlatego też po przyłożeniu napięcia mamy zawsze do czynienia z prądem jonowym.

Dla substancji izotropowych gęstość prądu  $\mathbf{j}$  jest wprost-proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego  $\mathbf{E}$  (prawo Ohma), a  $\sigma$  - przewodność jest współczynnikiem proporcjonalności:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (13)$$

Przewodność elektryczna zależy od temperatury spełniając prawo Arheniusa:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W / k_B T), \quad (14)$$

gdzie:  $\sigma_0$  – parametr zależny od rodzaju jonów,

$W$  – energia aktywacji.

## II. WPROWADZENIE

W przypadku nematicznych ciekłych kryształów, przewodność jest również tensorem, posiadającym dwie niezależne składowe  $\sigma_{\perp}$  i  $\sigma_{\parallel}$

$$j_i = \sigma_{\perp} E_i + (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})(\mathbf{nE})n_i, \quad (15)$$

gdzie:  $i \equiv x, y, z$ .

Anizotropia przewodności zależy od rodzaju domieszek i jest określona przez anizotropię ruchliwości ładunków, dlatego nie jest wielkością charakteryzującą daną substancję:

$$\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = en_q(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}), \quad (16)$$

gdzie:  $e$  – ładunek elementarny,

$n_q$  – koncentracja ładunków elektrycznych,

$\mu_{\parallel}$ ,  $\mu_{\perp}$  - ruchliwość jonów mierzona w kierunku odpowiednio równoległym i prostopadłym względem osi symetrii mezofazy.

Nematyki mają najczęściej dodatni znak anizotropii przewodności. Spowodowane jest to łatwiejszym przepływem ładunków wzdłuż kierunku „długich osi molekuł”, a tym samym w kierunku równoległym do osi symetrii. W fazie smektycznej (strukturze warstwowej) łatwiej wywołać przepływ ładunków w warstwach niż między nimi. Tym samym smektyki charakteryzują się ujemną anizotropią przewodności. Zdarza się jednak, że ciekłe kryształy posiadające fazę smektyczną przed fazą nematiczną, mają ujemny znak anizotropii przewodnictwa w fazie nematicznej. Przyczyną jest obecność tzw. grup cybotaktycznych, czyli grup molekuł zachowujących uporządkowanie smektyczne w fazie nematicznej. Grupy te występują najczęściej jedynie w pobliżu przejścia fazowego smektyk - nematyk.

Uporządkowanie dalekiego zasięgu molekuł ciekłego kryształu generuje ich dwójłomność optyczną. Światło przechodząc przez jednorodnie uporządkowaną warstwę ciekłokrystaliczną zostaje rozszczepione na dwa promienie - zwyczajny (opisany współczynnikiem załamania dla promienia zwyczajnego  $n_o$ ) i nadzwyczajny (opisany współczynnikiem załamania dla promienia nadzwyczajnego  $n_e$ ). Promień zwyczajny ( $n_o$ ) to taki, którego kierunek polaryzacji jest prostopadły do płaszczyzny głównej. Płaszczyznę główną wyznaczają dany promień światła i przecinającą go oś optyczną. Kierunek polaryzacji promienia nadzwyczajnego ( $n_e$ ) jest równoległy płaszczyzny głównej. Ciekłe kryształy nematiczne i smektyczne są optycznie dodatnie ( $n_e - n_o > 0$ ), gdyż kierunek długich osi molekuł w tych substancjach pokrywa się z kierunkiem osi optycznej. Dwójłomność nematyków maleje monotonicznie ze wzrostem temperatury i spada do zera w temperaturze przejścia do fazy cieczy izotropowej (współczynnik załamania dla promieniowania nadzwyczajnego maleje szybko ze wzrostem temperatury, a współczynnik załamania dla promienia zwyczajnego powoli rośnie).

Natomiast cholesterolowe ciekłe kryształy są optycznie ujemne ( $n_e - n_o < 0$  – długie osie molekuł są prostopadle do osi spirali cholesterolowej, równoległej do osi optycznej). Cholesterolowe ciekłe kryształy charakteryzują się dużą skręcalnością płaszczyzny polaryzacji (rzędu  $10^4$ - $10^5$  stopni na milimetr), dichroizmem kołowym (występującym najsilniej dla światła o długości fali bliskiej długości skoku spirali cholesterolowej) oraz selektywnym odbiciem światła (w zakresie promieniowania widzialnego). Te właściwości wynikają ze spiralnej budowy cholesterolowych ciekłych kryształów oraz z długości skoku spirali, porównywalnej z długością fali światła widzialnego.

### ***II.4. Teorie uporządkowania nematyka; deformacje: poprzeczna „splay”, skręcenia „twist” i ugięcia „bend”, współczynniki sprężystości i polaryzacja fleksoelektryczna***

Wiele właściwości fizycznych nematycznych ciekłych kryształów (takich jak właściwości przepływu, wpływ pola elektrycznego i magnetycznego) rozpatrywanych jest przy założeniu, że ciekłe kryształy są „medium ciągłym” (teorie makroskopowe). Już na początku ubiegłego wieku Oseen i Zocher stworzyli statyczną teorię „continuum” [Zoch33a], [Zoch33b], [Osee33], którą kilkadziesiąt lat później rozwinęli Frank [Fran58] i Ericksen [Eric62], [Eric62a], [Eric66], [Eric69].

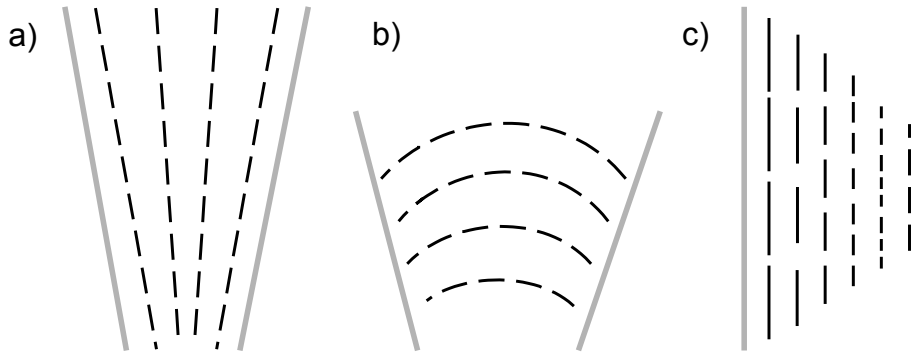
Jak wspomniano, w fazie nematycznej molekule w kształcie wydłużonych prętów ułożone są swoimi długimi osiami w przybliżeniu wzajemnie równoległe, a wyznaczony przez nie średni kierunek ułożenia nazywa się директором. Orientacja molekuł może zmieniać się w sposób ciągły w przestrzeni zajmowanej przez substancję. Substancja dąży samorzutnie do znalezienia się w takich warunkach, w których uporządkowanie molekuł będzie w miarę izotropowe. Przy działaniu sił zewnętrznych (zaburzających ułożenie molekuł) kierunek uporządkowania będzie się zmieniał w sposób ciągły, dopóki siły o charakterze sprężystości nie zrównoważą sił zewnętrznych.

Siły i pola zewnętrzne mogą wpływać zarówno na zmianę odległości między wybranymi punktami substancji, jak i na zmianę orientacji direktora. Tym samym wpływ czynników zewnętrznych może prowadzić do deformacji struktury ciekłych kryształów.

Można wyróżnić trzy podstawowe typy deformacji struktury ciekłych kryształów (na podstawie teorii „continuum” Oseena i Franka) (rys 8):

- a) wachlarzowa, czyli poprzeczna („splay” – rys. 8a),
- b) ugięcia („bend”- rys. 8b),
- c) skręcenia („twist”- rys. 8c).

Każda z tych deformacji prowadzi do złamania symetrii ciekłych kryształów.



**Rysunek 8** Typy deformacji struktury ciekłych kryształów: a) deformacja poprzeczna (splay), b) ugięcie (bend), c) skręcenie (twist).

Podsumowując, w teorii „continuum” przyjmuje się, że molekuly w ciekłym kryształcie mogą orientować się wzdłuż linii o różnych krzywiznach i zmieniać kierunek orientacji w sposób ciągły z wyjątkiem miejsc nieciągłości – dysklinacji. Taka orientacja wywołana jest poprzez oddziaływanie powierzchniowe ze ściankami naczynia lub przez siły zewnętrzne. Direktor  $\mathbf{n}$  jest w każdym punkcie cieczy styczny do linii, wzdłuż której orientują się molekuly. Uporządkowanie molekuł w jednorodnym obszarze substancji (z wyjątkiem granic tego obszaru) można scharakteryzować za pomocą składowych tensora  $\nabla\mathbf{n}$  (w prostokątnym układzie współrzędnych  $x, y, z$ , gdzie direktor  $\mathbf{n}$  (pseudowektor jednostkowy) jest równoległy do osi  $z$ ).

$$\nabla\mathbf{n} = \begin{bmatrix} \frac{\partial n_x}{\partial x} & \frac{\partial n_x}{\partial y} & \frac{\partial n_x}{\partial z} \\ \frac{\partial n_y}{\partial x} & \frac{\partial n_y}{\partial y} & \frac{\partial n_y}{\partial z} \\ \frac{\partial n_z}{\partial x} & \frac{\partial n_z}{\partial y} & \frac{\partial n_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (17)$$

Składowe  $\frac{\partial n_x}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial n_y}{\partial y}$  określają odkształcenie poprzeczne (wachlarzowe), składowe  $\frac{\partial n_y}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial n_x}{\partial y}$  skręcenie, a składowe  $\frac{\partial n_x}{\partial z}$  i  $\frac{\partial n_y}{\partial z}$  - ugięcie. Składowe  $\frac{\partial n_z}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial n_z}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial n_z}{\partial z}$  możemy pominąć ponieważ  $\mathbf{n}$  jest równoległy do osi  $z$ .

W opisie energii swobodnej  $F_{sw}$  ciekłego kryształu wyrażonej wzorem  $F_{sw} = \int_v g dV$  (gdzie:  $g$  – gęstość energii swobodnej,  $dV$  - objętość substancji), uwzględnia się tzw. współczynniki sprężystości, składowe tensora  $\nabla\mathbf{n}$ , a także fakt, że w stanie odpowiadającym minimum energii swobodnej może nie zaniknąć deformacja jednorodna (np. skręcenie spontaniczne w cholesterolowych ciekłych kryształach).

Przechodząc do nematycznych ciekłych kryształów (gdzie np. nie występuje polaryzacja spontaniczna) ogólne wyrażenie na gęstość energii swobodnej ma postać:

$$g = \frac{1}{2}k_{11}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n})^2. \quad (18)$$

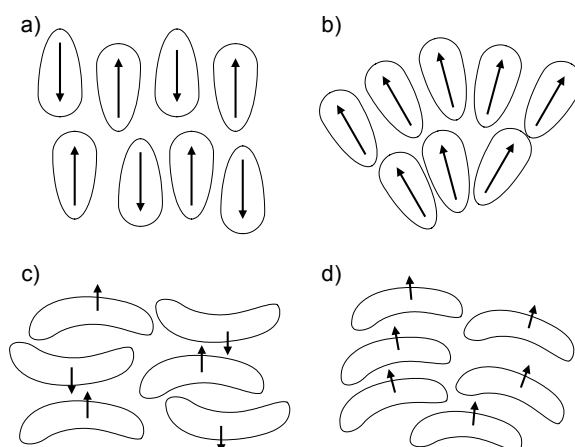
dla powyższego przypadku, gdy dyrektor  $\mathbf{n}$  jest równoległy do osi  $Z$ , wyrażenie na gęstość energii swobodnej można zapisać następująco:

$$g = \frac{1}{2}k_{11}\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}k_{22}\left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}k_{33}\left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right], \quad (19)$$

gdzie:  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{33}$  – współczynniki sprężystości.

### *Efekt fleksoelektryczny.*

Podczas omawiania anizotropii dielektrycznej wspomniano, że w przypadku braku działania na nematyczny ciekły kryształ pól zewnętrznych, elektryczne momenty dipolowe cząsteczek ustawiają się w sposób chaotyczny i suma momentów dipolowych wszystkich cząsteczek (w dowolnej makroskopowo małej objętości) jest równa zeru. Meyer [Meye69] pokazał, że molekuly o specjalnych polarnych kształtach, np.: o kształtach „gruszkopodobnych”, czy o kształtach „bananopodobnych”, mogą tworzyć jednak deformacje poprzeczną, czy też deformację ugięcia, bez działania pól zewnętrznych (rysunek 9). W tych przypadkach polarna struktura odpowiada upakowaniu molekuł najbliższego zasięgu. Taka mechaniczna deformacja nematycznego ciekłego kryształu jest jedną z przyczyn pojawienia się ładunków statycznych np. na elektrodach kondensatora pomiarowego.



**Rysunek 9** Efekt fleksoelektryczny: a) struktura niezdeformowanego nematyka o molekułach kształtu "gruszkopodobnego", b) upakowanie molekuł „gruszkopodobnych” w deformacji "splay" - poprzecznej c) struktura niezdeformowanego nematyka o molekułach kształtu "bananopodobnego" d) upakowanie molekuł „bananopodobnych” w deformacji „bend”- ugięcia.

Na rysunku 9, w sposób schematyczny, przedstawiony został efekt fleksoelektryczny. Polarne molekuly o kształtach „gruszkopodobnych” (rys. 9a) mają tendencje do upakowania typu najbliższego zasięgu, co prowadzi do deformacji poprzecznej „splay” i utworzenia polarnej struktury. Podobnie dzieje się z molekułami o kształtach „bananopodobnych”. Upakowanie molekuł jest przyczyną powstania deformacji ugięcia „bend”, a tym samym i w tym przypadku tworzy się polarna struktura nematyka.

Polaryzacja fleksoelektryczna  $P_{fleks}$  jest proporcjonalna do odkształcenia:

$$\mathbf{P}_{fleks} = e_1(\mathbf{n} \cdot \mathit{div}\mathbf{n}) - e_3(\mathbf{n} \times \mathit{rot}\mathbf{n}), \quad (20)$$

gdzie:  $e_1$  i  $e_3$  – współczynniki fleksoelektryczne odpowiadające deformacji poprzecznej ( $e_1$  – odpowiada sytuacji gdy dipole elektryczne są ustawione równolegle do długich osi molekuł) i deformacji ugięcia ( $e_3$  – odpowiada sytuacji gdy dipole elektryczne są ustawione prostopadle do długich osi molekuł).

W przypadku działania zewnętrznego pola elektrycznego  $\mathbf{E}$ , efekt fleksoelektryczny ma wpływ na gęstość energii swobodnej ciekłego kryształu:

$$g = -\mathbf{P}_{fleks} \cdot \mathbf{E}. \quad (21)$$

Efekt fleksoelektryczny może mieć znaczenie przy tworzeniu się niestabilności elektrohydrodynamicznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, co zostanie omówione w następnych rozdziałach.

### **II.5. Hydrodynamiczna teoria fazy nematycznej; właściwości przepływu (współczynniki lepkości)**

Hydrodynamiczna teoria ciekłych kryształów, w tym i ciekłych kryształów nematycznych, opiera się na opisie stanu materii przez wprowadzenie szeregu stałych takich jak moduły sprężystości i współczynniki transportu. Właściwości hydrodynamiczne układu wynikają z zasad zachowania i naruszania symetrii uporządkowanego układu. Jednym ze sposobów naruszania uporządkowania jest wywołanie w analizowanym układzie przepływu.

Przepływ, czyli ruch translacyjny (postępowy), w fazie nematycznej ciekłych kryształów odbywa się na podobnej zasadzie jak przepływ w konwencjonalnych płynach organicznych, złożonych z cząsteczek o podobnych rozmiarach co molekuly ciekłych kryształów. Jest bardziej skomplikowany i trudniejszy do opisanego niż w przypadku cieczy izotropowych, ponieważ ruch translacyjny związany jest z wewnętrznym, orientacyjnym ruchem molekuł (tak zwane sprzężenie translacyjno-rotacyjne [Otow99]).

Problem współzależności pomiędzy ruchem orientacyjnym molekuł i przepływem (ich ruchem translacyjnym) został zanalizowany teoretycznie na dwa sposoby:



- stosując przybliżenie makroskopowe - opis zjawisk za pomocą klasycznych równań hydrodynamicznych (Ericksen, Leslie, Parodi) [Eric60], [Eric66], [Lesl66], [Lesl68], [Paro70],
- stosując przybliżenie mikroskopowe - opis zjawisk bazujący na funkcjach korelacji (grupa Harvard) [Fors71], [Mart72].

W pierwszym przypadku (przybliżenie makroskopowe), w opisie dynamicznym nematyków, uwzględnia się zarówno dyrektor  $\mathbf{n}$ , jak i pole prędkości przepływu materii  $\mathbf{v}$ . W przypadku drugim (przybliżenie mikroskopowe) dyrektor  $\mathbf{n}$  jest parametrem zależnym (obliczanym na podstawie gradientu pola prędkości). Tym samym wystarcza nam jedynie znajomość pola prędkości  $\mathbf{v}$ .

Przy opisie zmian pola prędkości przepływu i dyrektora należy uwzględnić źródła strat. Przy założeniu braku gradientu temperatur mamy do czynienia z dwoma rodzajami strat rozproszonych: wynikającymi z tarcia wewnętrznego (lepkość) i związanymi z reorientacją dipolowych molekuł (tarcie dielektryczne). Trzeba podkreślić, że jednym z ważnych założeń przy opisie dynamicznym fazy nematycznej jest to, że zmiany dyrektora są małe w porównaniu z ruchem poszczególnych molekuł.

W cieczy anizotropowej, takiej jak nematyczny ciekły kryształ, gradient prędkości jest tensorem, jednakże z powodu występowania symetrii mamy do czynienia z sześcioma niezależnymi składowymi tensora gradientu prędkości.

Zdefiniujemy lepkość jako dynamiczną odpowiedź układu na wywołane w nim naprężenie. Intuicyjnie wydaje się, że lepkość, czyli „opór” przeciw ruchom wewnętrznym wykazującym przestrzenne zróżnicowanie prędkości, powinna być w ciekłych kryształach związana z orientacją molekuł.

Traktując nematyki jako nieściśliwe ciecze, do opisu przepływu stosuje się sześć tzw. współczynników Leslie’ego ( $\alpha_i$ ,  $i = 1 \dots 6$ ) wyrażonych w jednostkach lepkości. Współczynniki te zostały powiązane zależnością Parodiego (poniżej),

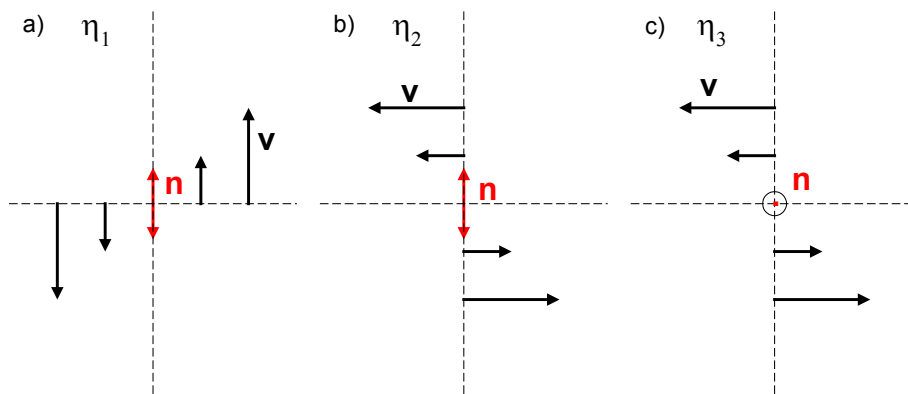
$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 = \gamma_2 , \quad (22)$$

co pokazało, że tylko pięć spośród nich jest współczynnikami niezależnymi [Paro70], ( $\gamma_2$  jest nazywany współczynnikiem rotacji).

Kombinacje liniowe współczynników Leslie’ego wyrażają trzy współczynniki lepkości wprowadzone do opisu ciekłych kryształów przez M. Mięśowicza w latach trzydziestych XX wieku:

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), \\ \eta_2 &= \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) = \eta_1 - \gamma_2, \\ \eta_3 &= \frac{1}{2}\alpha_4.\end{aligned}\tag{23}$$

Pomiar współczynników lepkości Mięśowicza odbywa się w trzech geometriach przedstawionych na rysunku 10 w dobrze zorientowanym polu magnetycznym nematyku. Dla PAA, jednego z najwcześniej badanych nematyków Mięśowicz uzyskał stosunek  $\frac{\eta_2}{\eta_1} \approx 4$ , co jest wciąż jedną z największych anizotropii. Szczegóły pomiarów współczynników lepkości można znaleźć w literaturze [Mies35], [Mies36], [Mies46].



Rysunek 10 Trzy podstawowe geometrie dla pomiaru współczynników lepkości Mięśowicza w dobrze zorientowanym nematyku,  $n$  - dyrektor,  $v$  - szybkość przepływu materii.

Po uwzględnieniu wszystkich koniecznych elementów, równania opisujące przepływ w nematykach przybierają dosyć skomplikowaną formę (np. [Chan92]) i można je łatwo stosować jedynie w przypadkach prostych rodzajów makroskopowych przepływów.

### **II.6. Wpływ pola magnetycznego i elektrycznego na strukturę fazy nematycznej: efekt Fredericksza, zjawisko elektrokonwekcji**

Wpływ pola magnetycznego i elektrycznego na ciekłe kryształy badany jest zazwyczaj w układach cienkowarstwowych opisanych w rozdziale II.2 (rys. 4).

Molekuły ciekłych kryształów są na ogół diamagnetyczne i wykazują anizotropię przenikalności magnetycznej (wpływ ruchu elektronów w pierścieniach aromatycznych wchodzących w skład molekuly). W wyniku najczęściej dodatniej anizotropii przenikalności

magnetycznej, molekuly w cieklych kryształach ustawiają się w polach magnetycznych równoległe do linii sił tego pola.

Energia swobodna ciekłego kryształu umieszczonego w polu magnetycznym musi być minimalna w stanie równowagi termodynamicznej. Energia ta składa się z części deformacyjnej i z części magnetycznej. Przy uwzględnieniu kryterium minimum energii swobodnej umieszczenie ciekłego kryształu w polu magnetycznym prowadzi do jego deformacji mechanicznej.

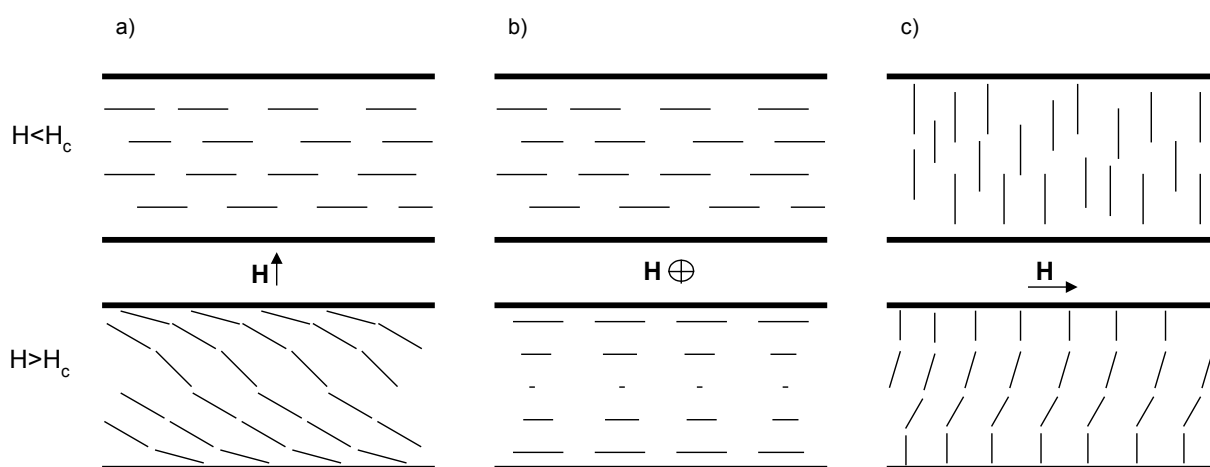
Można wyróżnić trzy podstawowe rodzaje działania pola magnetycznego na próbkę ciekłego kryształu (rysunek 11). Oddziaływania te nazywane są bardzo często efektem Fredericksza w polu magnetycznym [Free33], [Free34]. Aby otrzymać deformację w próbce należy użyć pola o natężeniu większym od natężenia krytycznego  $H_c$ , wyrażonego wzorem:

$$H_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{k_{ii}}{\kappa_a}}, \quad (24)$$

gdzie:  $d$  – grubość próbki,

$k_{ii}$  – współczynniki sprężystości ( $i = 1$  – deformacja poprzeczna,  $i = 2$  – skręcenie,  $i = 3$  – ugięcie),

$\kappa_a$  – anizotropia podatności magnetycznej ( $\kappa_a = \kappa_{||} - \kappa_{\perp}$ ).



**Rysunek 11** Magnetyczny efekt Fredericksza - trzy podstawowe sposoby oddziaływania pola magnetycznego na nematyczny ciekły kryształ a) tekstura planarna, kierunek pola magnetycznego  $H$  prostopadły do długich osi molekul i powierzchni elektrod, b) orientacja planarna, kierunek pola magnetycznego  $H$  prostopadły do długich osi molekul i równoległy do powierzchni elektrod, c) orientacja homeotropowa, kierunek pola magnetycznego  $H$  prostopadły do długich osi molekul i równoległy do powierzchni elektrod. W górnej części rysunku przedstawiona została orientacja molekul nematyka, gdy nie działa pole magnetyczne, lub gdy wartość działającego pola jest niższa od wartości krytycznej, na dolnej części przedstawiona jest deformacja ciekłego kryształu w polu magnetycznym o wartości większej od wartości krytycznej  $H_c$ .

Pole magnetyczne o wartości mniejszej od wartości krytycznej również deformuje układ molekuł. Odległość na jakiej następuje zmiana orientacji molekuł od prostopadłej do równoległej (względem pola) nazywa się długością koherencji  $\xi$  i jest określona wzorem:

$$\xi = \frac{\pi}{H} \sqrt{\frac{k_{ii}}{\kappa_a}} . \quad (25)$$

Nematyczne ciekłe kryształy zbudowane są z molekuł posiadających różny od zera elektryczny moment dipolowy. Pod wpływem pola elektrycznego następuje dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł nematycznego ciekłego kryształu. Pole elektryczne działa nie na pojedynczą molekułę, ale na uporządkowane grupy molekuł (złożone z kilkuset tysięcy molekuł), a tym samym energia oddziaływania elektrostatycznego znacznie wzrasta i staje się większa od energii ruchów cieplnych. Dlatego wpływ stosunkowo niewielkiego pola elektrycznego na warstwę ciekłokrystaliczną objawia się zmianą kierunku uporządkowania molekuł (a w efekcie zmianą kierunku osi optycznej warstwy).

Jeżeli substancja posiada anizotropię dielektryczną większą od zera ( $\epsilon_a > 0$ ), to molekuły dążą do orientacji równoległej do kierunku pola, a gdy anizotropia dielektryczna jest mniejsza od zera ( $\epsilon_a < 0$ ) do orientacji prostopadłej do kierunku pola elektrycznego. Takie zachowanie dielektryka wynika z praw elektrostatyki.

Dla próbki ciekłego kryształu nematycznego o ujemnej anizotropii dielektrycznej, zorientowanej homeotropowo, przy uwzględnieniu zasady minimum energii swobodnej, natężenie krytyczne pola elektrycznego wywołującego deformację jest określone wzorem:

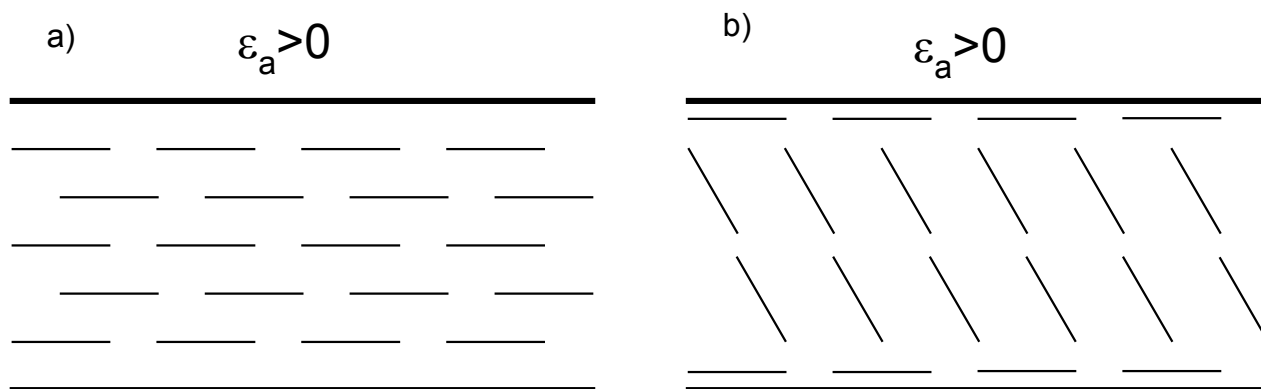
$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{k_{ii}}{\epsilon_a}} , \quad (26)$$

gdzie:  $d$  i  $k_{ii}$  – jak w przypadku pola  $H$  (wzór 24).

Wzór ten stosuje się również dla próbki nematyka o dodatniej anizotropii dielektrycznej, zorientowanej planarnie.

Przy zastosowaniu pól o zbyt dużych natężeniach, na skutek przepływu ładunku jonowego, dochodzi do ruchu turbulentnego w próbce.

Jeżeli do nematyka o dodatniej anizotropii dielektrycznej,  $\epsilon_a > 0$ , uporządkowanego planarnie (układ o geometrii typu „sandwich”) przyłożymy do elektrod napięcie (o wartości kilku woltów), otrzymamy zmianę orientacji molekuł. Każda z nich w polu elektrycznym ustawi się swoją długą osią pod pewnym kątem  $\varphi$  względem pierwotnego kierunku (rysunek 12). Zjawisko to nazywamy elektrycznym efektem Fredericksza.



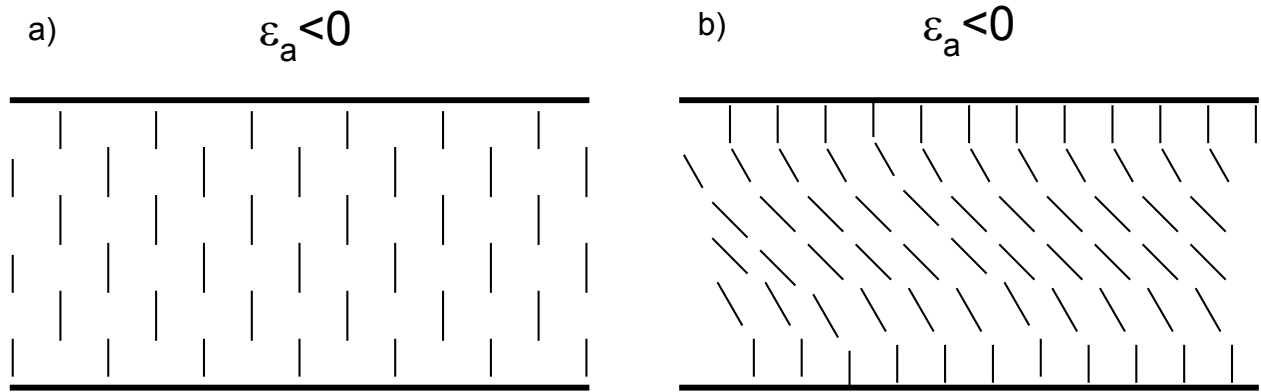
**Rysunek 12** Deformacja nematyka o dodatnim znaku anizotropii dielektrycznej i orientacji planarnej: a) przy braku przyłożonego napięcia, b) po przyłożeniu napięcia większego od napięcia progowego (elektryczny efekt Fredericksza).

Wartość progowa napięcia wywołującego deformację Fredericksza (orientacja planarna) jest określona wzorem:

$$U_c = \pi \sqrt{\frac{k_{11}}{\epsilon_a}}. \quad (27)$$

Jeżeli próbkę nematyka zorientowanego planarnie umieścimy pomiędzy skrzyżowanymi polaroidami, to dostaniemy rozjaśnione, barwne pole widzenia. Po przyłożeniu pola elektrycznego (przyłożeniu do elektrod napięcia wyższego od napięcia progowego) następuje zmiana barwy tym wyraźniejsza im wyższe jest przyłożone pole (napięcie). Przy zwiększaniu pola (napięcia) otrzymamy ostatecznie zaciemnienie pola widzenia. Oznacza to, że oś optyczna próbki nematyka przyjęła położenie równoległe do kierunku wektora natężenia pola elektrycznego (prostopadłe do płaszczyzny elektrod).

Podobne zjawisko obserwujemy dla nematyków o ujemnej anizotropii dielektrycznej,  $\epsilon_a < 0$ , zorientowanych homeotropowo (rysunek 13). W tym przypadku próbka oglądana pomiędzy skrzyżowanymi polaroidami daje nam zaciemnione pole widzenia. Po przyłożeniu pola elektrycznego (napięcia) do próbki część światła zaczyna przez nią przechodzić. Jeżeli światło spolaryzowane jest światłem białym to pojawi się jaskrawe zabarwienie próbki.



**Rysunek 13** Deformacja nematyka o ujemnym znaku anizotropii dielektrycznej i orientacji homeotropowej:  
**a) przy braku przyłożonego napięcia, b) po przyłożeniu napięcia większego od napięcia progowego (elektryczny efekt Freedericksza).**

Deformacja dla nematyka zorientowanego homeotropowo następuje przy napięciach wyższych od napięcia progowego:

$$U_c = \pi \sqrt{\frac{k_{33}}{\epsilon_a}}. \quad (28)$$

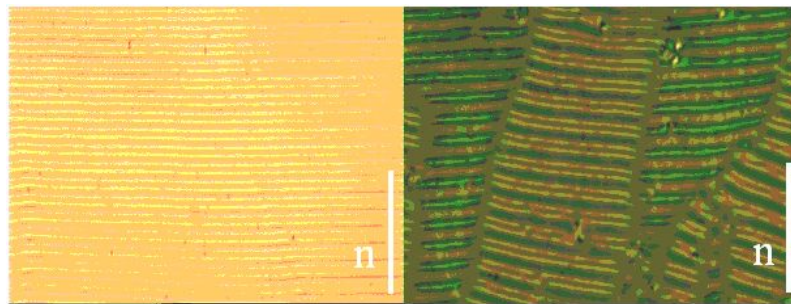
Wpływ pola elektrycznego na strukturę nematycznego ciekłego kryształu jest często dużo bardziej skomplikowany; nie daje się opisać tylko prostym efektem Freedericksza. Na przykład pod wpływem pola elektrycznego mogą tworzyć się tzw. domeny Williamsa. Główną rolę w tym przypadku odgrywa przewodność elektryczna a zjawisko to nazywamy elektrokonwekcją. Zjawisko elektrokonwekcji jest głównym zagadnieniem tej pracy i poświęcony jest jej rozdział III.

### III. ZJAWISKA KONWEKCJI

#### III.1. Podstawowe fakty doświadczalne

W rozdziale tym, opisane zostaną podstawowe fakty doświadczalne.

Jeżeli pod mikroskopem polaryzacyjnym umieścimy próbkę w geometrii typu „sandwicz” (należy pamiętać o odpowiedniej kombinacji orientacji próbki i znaku anizotropii dielektrycznej), to po przyłożeniu do elektrod odpowiednio „wysokiego” napięcia (pola elektrycznego) - rzędu kilku woltów - zaobserwujemy powstanie obrazu elektrokonwekcyjnego - domeny rolek (rysunek 14). Domeny te, nazywane zwyczajowo domenami Williamsa (od nazwiska naukowca, który jako jeden z pierwszych je badał [Will63]), można obserwować dzięki periodycznym zmianom współczynnika załamania nadzwyczajnego wynikającym ze zmian kierunku direktora.



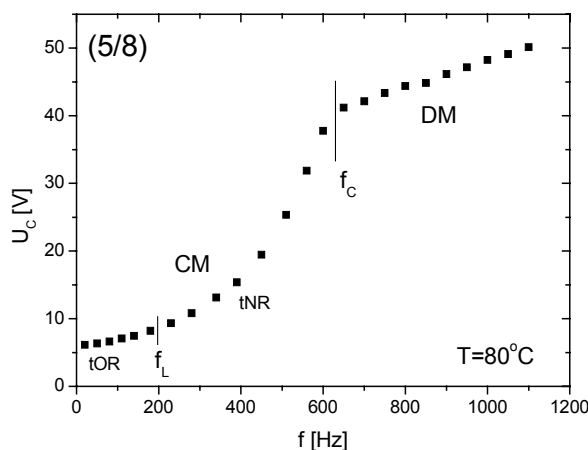
**Rysunek 14** Przykładowe obrazy elektrokonwekcyjne obserwowane pod mikroskopem polaryzacyjnym (rolki prostopadłe i rolki skośne). Kolory uzależnione są jedynie od wzajemnego ułożenia polaryzatora i analizatora mikroskopu.

Obserwowany pod mikroskopem obraz nazywa się *rolkami*, ponieważ widoczne linie są w rzeczywistości formami przestrzennymi (walcami), powstającymi w całej objętości próbki. Rolki tworzą się w kierunku prostopadłym do kierunku początkowego uporządkowania molekuł, czyli prostopadłe do kierunku direktora. W polu elektrycznym o danej częstotliwości  $f$  domeny pojawiają się przy określonym napięciu progowym  $U_c$ . Jego wartość jest niezależna od grubości próbki, ale zależy jedynie od częstotliwości  $f$ . Periodyczność obrazu (wynikająca z sinusoidalnego ułożenia direktora) jest nieznacznie mniejsza od grubości próbki. Dla napięć mniejszych od wartości napięcia progowego obserwuje się jedynie porządkujące działanie pola elektrycznego. Natomiast przy zwiększaniu napięcia ponad napięcie progowe obraz domen elektrokonwekcyjnych staje się niestabilny, mogą tworzyć się inne obrazy (bardziej skomplikowane), aż ostatecznie dochodzi do przepływu turbulentnego w próbce. Parametrem

ilościowym informującym jak daleko (w skali napięcia) znajdujemy się od napięcia progowego jest parametr, zwyczajowo w „elektrokonwekcji” oznaczany jako  $\varepsilon$ , wyrażony zależnością:

$$\varepsilon = \frac{U^2 - U_c^2}{U_c^2}. \quad (29)$$

Na rysunku 15 przedstawiona została typowa zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla nematycznego ciekłego kryształu (dla wybranej temperatury pomiarowej,  $T = 80^\circ\text{C}$ ).



**Rysunek 15** Zależność napięcia progowego od częstotliwości  $f$  dla nematycznego ciekłego kryształu (substancja (5/8)). Temperatura  $T = 80^\circ\text{C}$ , CM - mod przewodności, DM - mod dielektryczny, tOR - "podróżujące" rolki skośne, tNR - "podróżujące" rolki prostopadłe,  $f_c$  – częstotliwość krytyczna,  $f_L$  – częstotliwość Lifshitz.

Dla niskich częstotliwości (w omawianym przypadku dla częstotliwości poniżej 200 Hz) obserwujemy *rolki skośne*. Rolki skośne tworzą się pod kątem kilkunastu stopni względem normalnej do direktora inicjującego. W przedstawionym przypadku rolki skośne nazwane są „podróżującymi” *rolkami skośnymi* (tOR), ponieważ przemieszczają się one z pewną częstotliwością w objętości próbki. Kąt nachylenia rolek zmniejsza się wraz z częstotliwością i dla tzw. *częstotliwości Lifshitz* ( $f_L$ ), kierunek rolek jest prostopadły do kierunku direktora inicjującego. W tym obszarze możemy obserwować rolki prostopadłe „stacjonarne” NR lub „podróżujące” (tNR). Zwiększając częstotliwość osiągamy *częstotliwość krytyczną* ( $f_c$ ). Częstotliwością krytyczną nazywamy częstotliwość, dla której napięcie progowe dla rolek prostopadłych dąży do nieskończoności. Jednakże w pomiarach dokonuje się przybliżenia i przyjmuje się, że częstotliwość ta jest częstotliwością określoną w punkcie, w którym przecinają się krzywe dwóch modów – modu przewodności i modu dielektrycznego. Wartość częstotliwości krytycznej wzrasta wraz z przewodnością materiału. W *modzie przewodności* ładunki elektryczne oscylują wraz z częstotliwością pola elektrycznego. „Czas reakcji” direktora (poprawnie  $1/t$ ) jest na tyle długi (np. dla standardowego nematyka MBBA o grubości 30  $\mu\text{m}$ ,



dla częstotliwości powyżej 20 Hz wynosi  $120 \text{ s}^{-1}$ ), że dyrektor nie jest w stanie nadążać za zmianami pola elektrycznego i ostatecznie otrzymujemy stacjonarny rozkład direktora. Jak widać na rysunku 15 wartość napięcia progowego wzrasta bardzo gwałtownie wraz z częstotliwością. W obszarze *modu dielektrycznego* częstotliwość pola elektrycznego staje się większa niż częstotliwość relaksacji ładunku przestrzennego (rozłożonego periodycznie). Przestrzenna periodyczność obrazu zależy od częstotliwości i zmniejsza się wraz ze zwiększaniem częstotliwości. Duże wartości napięć progowych w obszarze wysokich częstotliwości sprawiają, że czas reakcji direktora na zewnętrzne pole jest krótszy niż okres zmian pola i w wyniku obserwujemy oscylacje direktora. W tym przypadku napięcie progowe zależy od grubości próbki, a periodyczność obrazu jest znacznie mniejsza od grubości próbki. Powstający obraz elektrokonwekcyjny nazwany jest „chevron” i został po raz pierwszy zaobserwowany przez Heilmeiera i Helfricha [Heil70] a badany m. in. przez grupę Orsay [Orsa70], [Orsa71].

#### **III.2. Konwekcja w płynach**

Zjawisko konwekcji występuje nie tylko w ciekłych kryształach, ale obserwowane jest także w wielu innych ośrodkach. Jednym z podobnych i znanych zjawisk jest konwekcja w cieczach izotropowych powstająca pod wpływem gradientu temperatury, tzw. konwekcja Rayleigha - Benarda. Ciecz izotropową umieszczamy pomiędzy dwiema równoległymi płytkami, a następnie wytwarzamy gradient temperatury w próbce poprzez podgrzewanie dolnej płytki. Dla małej różnicy temperatur pomiędzy dolną i górną płytką nie zaobserwujemy zmian w zachowaniu cieczy. Jednakże przy dalszym podgrzewaniu dolnej płytki, z powodu rozszerzalności cieplnej, gęstość cieczy znajdującej się w pobliżu dolnej płytki zmniejsza się (dojdzie do wewnętrznej niestabilności w polu grawitacyjnym). Ponieważ ciecz jako całość nie może przesunąć się do góry z powodu prawa zachowania masy tworzy się przestrzenna niestabilność o skończonej długości fali. Niestabilność pojawia się, gdy gradient temperatury jest wystarczająco duży by pokonać rozpraszający efekt przewodności termicznej oraz lepkości. Periodyczność powstałej niestabilności jest rzędu odległości pomiędzy płytkami. Otrzymujemy obraz rolek konwekcyjnych; ciecz przesuwa się ku górnej płytce w pewnych obszarach próbki, by w innych przesuwać się ku dolnej. Ostatecznie dochodzi do równowagi pomiędzy gradientem temperatury (czynnikiem akceleracji) a ruchami konwekcyjnymi (czynnikiem hamowania) i w cieczy powstaje przepływ stacjonarny. Tym samym dostajemy obraz rolek bardzo analogiczny do obrazu rolek powstałych w wyniku elektrokonwekcji w fazie nematycznej ciekłych kryształów.

**III.3. Zjawisko elektrokonwekcji w fazie nematycznej**

Jak wspomniano w rozdziale III.2, obraz elektrokonwekcyjny powstaje w wyniku przepływu konwekcyjnego w próbce. W tym przypadku czynnikiem sprawczym jest pole elektryczne. Próby interpretacji obserwowanych zjawisk (omówionych w rozdziale III.1) dokonał pod koniec lat sześćdziesiątych XX-wieku W. Helfrich [Helf69], [Helf70] bazując na pomysły E. Carra [Carr67], [Carr69]. Do wyjaśnienia zjawiska elektrokonwekcji konieczne jest uwzględnienie anizotropii nematycznych ciekłych kryształów (głównie anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności). Należy podkreślić, że prezentowane rozważania dotyczą zjawisk zachodzących dla wartości napięcia równego lub nieznacznie wyższego od wartości progowych. Zjawiska wtórne zachodzące w próbce dla napięć wyższych od napięć progowych nie są przedmiotem zainteresowania przedstawianej pracy.

Rozpatrując zjawisko elektrokonwekcji, bardzo użyteczne jest podzielenie substancji ze względu na kombinację znaków anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności. Podział taki wygląda następująco (w nawiasie podany jest uproszczony zapis; pierwszy znak odpowiada znakowi anizotropii dielektrycznej, a drugi znakowi anizotropii przewodności):

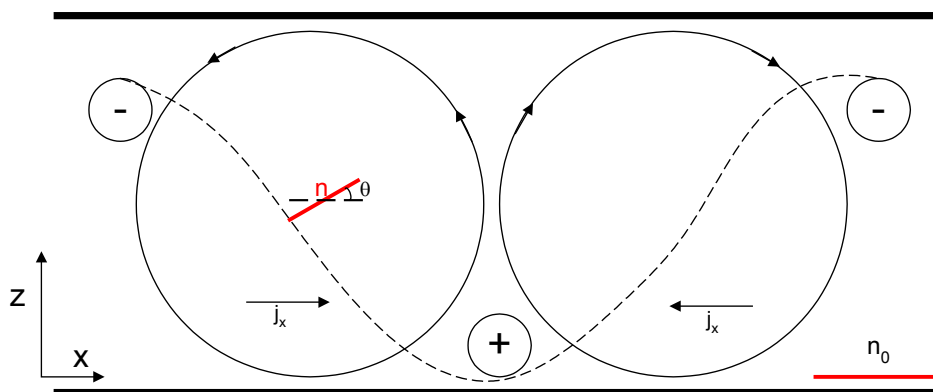
- a)  $\epsilon_a < 0, \sigma_a > 0$  (- +)
- b)  $\epsilon_a > 0, \sigma_a < 0$  (+ -)
- c)  $\epsilon_a > 0, \sigma_a > 0$  (+ +)
- d)  $\epsilon_a < 0, \sigma_a < 0$  (- -).

Ogólna interpretacja zjawiska elektrokonwekcji dotyczyła jedynie substancji zorientowanych planarnie i posiadających ujemny znak anizotropii dielektrycznej i dodatni znak anizotropii przewodności oraz substancji zorientowanych homeotropowo i charakteryzujących się dodatnim znakiem anizotropii dielektrycznej i ujemnym znakiem anizotropii przewodności (przypadki „a” i „b”). Natomiast w przypadkach „c” i „d” nie przewiduje się wystąpienia zjawiska elektrokonwekcji. Późniejsze badania pokazały, że zjawisko elektrokonwekcji bazujące na mechanizmie Carra - Helfricha niekoniecznie pojawia się (zanika) w momencie „inwersji znaków” anizotropii dielektrycznej czy też anizotropii przewodności. Obraz elektrokonwekcyjny może tworzyć się również dla niewielkich wartości znaku przeciwnego danego parametru lub też zanikać zanim anizotropia dojdzie do zera. Dla substancji zorientowanych planarnie zjawisko elektrokonwekcji zachodzi nie tylko w przypadku „a” (- +), ale rozciąga się na niewielkie wartości dodatniej anizotropii dielektrycznej – do momentu aż napięcie progowe elektrokonwekcji będzie miało tę samą wartość co napięcie progowe zjawiska Freedericksza - czyli rozciąga się na przypadek „c” (+ +). Jeżeli zmniejszalibyśmy wartość anizotropii przewodności, to zjawisko elektrokonwekcji zaniknie zanim anizotropia przewodności osiągnie

wartość zero. Czyli nawet w przypadku (- +) istnieje obszar odpowiadający niewystarczającym wartościom anizotropii przewodności, w którym nie obserwujemy zjawiska elektrokonwekcji.

*Mechanizm Carra - Helfricha*

Jak wspomniano, pierwszej interpretacji zjawiska elektrokonwekcji dokonali Carr i Helfrich. Rozpatrzmy przypadek „a” (- +), czyli substancje posiadające ujemny znak anizotropii dielektrycznej i dodatni znak anizotropii przewodności. Ważnym elementem jest planarna orientacja substancji (rysunek 6a). Na rysunku przedstawione jest ułożenie molekuł w sytuacji skrajnie wyidealizowanej. Zakładamy, że ruchy termiczne występujące w każdej rzeczywistej próbce wywołują periodyczne zaburzenie ułożenia direktora wzdłuż osi  $x$  przyjętego układu współrzędnych. Po przyłożeniu napięcia do płytek w kierunku  $Z$ , prostopadle do płaszczyzny płytek (przyłożenia pola elektrycznego), dojdzie do przepływu obecnych w próbce ładunków elektrycznych wzdłuż kierunku linii sił wytworzonego pola elektrycznego. Ponieważ znak anizotropii przewodności jest dodatni, to jony będą przemieszczać się względnie łatwo wzdłuż kierunku długiej osi molekuł (kierunek  $x$ ). Prowadzi to do wytworzenia się prądu poprzecznego w kierunku  $x$ ,  $j_x$ , i akumulacji przestrzennego ładunku elektrycznego (rysunek 16). W ten sposób powstaje poprzeczna składowa pola elektrycznego  $E_x$ . Ładunki elektryczne przemieszczają się w lewo i prawo wzdłuż kierunku zaburzeń direktora, a tym samym poprzeczna składowa pola elektrycznego spowalnia prąd poprzeczny i ostatecznie zatrzymuje go  $j_x = 0$  (stan stały). Proces ten trwa dopóki wartość składowej poprzecznej pole elektrycznego nie zaniknie  $E_x = 0$ .



**Rysunek 16** Zjawisko elektrokonwekcji w nematycznym ciekłym kryształach.

Geometria planarna:  $n_0$  - początkowy kierunek direktora. Zewnętrzne pole elektryczne  $E \parallel z$ ,  $\theta$  – kąt odchylenia direktora od kierunku początkowego,  $j_x$  – prąd poprzeczny

Proces ten, przedstawiony schematycznie na rysunku 16, możemy opisać następująco:

Z prawa Ohma otrzymujemy:

$$\mathbf{j} = \sigma_{\perp} \mathbf{E} + \sigma_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}. \quad (30)$$

Ponieważ mamy do czynienia z sinusoidalnym zaburzeniem direktora, to  $n_z = \sin \theta \approx \theta$ ,  
 $n_x = \cos \theta \approx 1$ .

Po osiągnięciu stanu stałego ( $j_x = 0$ ) możemy napisać:

$$j_x = \sigma_{\perp} E_x + \sigma_a (E_x + \theta E_z) = 0, \quad (31)$$

gdzie:  $\theta$  - kąt odchylenia direktora od kierunku początkowego,  
 $E_z$  - składowa równoległa pola elektrycznego.

Z powyższego równania wynika, że:

$$E_x = -\theta E_z \frac{\sigma_a}{\sigma_{\parallel}}. \quad (32)$$

Siła działająca w kierunku Z na nematyczny ciekły kryształ przedstawia się następująco:

$$f_z = E_z Q_e, \quad (33)$$

gdzie:  $Q_e$  – gęstość ładunku przestrzennego.

Ponieważ:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = Q_e, \quad (34)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}, \quad (35)$$

gdzie:  $\mathbf{D}$  – wektor indukcji elektrycznej,

to:

$$\operatorname{div} D_x = Q_e, \quad (36)$$

$$D_x = \varepsilon_{\perp} E_x + \varepsilon_a (E_x + \theta E_z). \quad (37)$$

Po podstawieniu  $E_x$  do powyższego równania otrzymujemy:

$$D_x = -\theta E_z \left( \frac{\varepsilon_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \sigma_a - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \varepsilon_a \right). \quad (38)$$

Znając przestrzenny rozkład kąta wychylenia direktora  $\theta$  możemy obliczyć  $Q_e$ ,

$$Q_e = \frac{\partial D_x}{\partial x} = -\frac{\partial \theta}{\partial x} E_z \left( \frac{\varepsilon_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \sigma_a - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \varepsilon_a \right), \quad (39)$$

a tym samym siłę  $f_z$  działającą na nematyczny ciekły kryształ w kierunku Z:

$$f_z = Q_e E_z = -\frac{\partial \theta}{\partial x} E_z^2 \left( \frac{\varepsilon_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \sigma_a - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \varepsilon_a \right). \quad (40)$$

Łatwo zauważyć, że zmiana kierunku pola elektrycznego nie zmienia kierunku siły, oraz że siła osiąga największą wartość dla  $\theta = 0$ , czyli dla równoległego ustawienia direktora względem kierunku  $x$ .

Na nematyczny ciekły kryształ umieszczony w polu elektrycznym działają trzy momenty sił:

1. elastyczny (sprężystości) ( $\Gamma_{elastic}$ ),
2. dielektryczny ( $\Gamma_{dielectric}$ ),
3. hydrodynamiczny ( $\Gamma_{hydrodynamic}$ ).

Jeżeli nie działa zewnętrzne pole elektryczne ( $E_z = 0$ ) to mamy do czynienia tylko ze stabilizującym momentem siły sprężystości ( $\Gamma_{elastic}$ ).

Moment siły sprężystości jest momentem stabilizującym (przyczynia się do tego „mocne przytwierdzenie” direktora do płytek szklanych) i jest wyrażony wzorem:

$$\Gamma_{elastic} = k_{33} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \quad (41)$$

Orientację molekuł (momentów dipolowych) w nematycznym ciekłym kryształcie wywołuje moment siły elektrycznej,

$$\Gamma_{dielectric} = \mathbf{D} \times \mathbf{E} = (\varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_a (\mathbf{nE}) \mathbf{n}) \times \mathbf{E}. \quad (42)$$

Ponieważ mamy do czynienia jedynie z małymi deformacjami, stosujemy przybliżenia liniowe otrzymując:

$$\Gamma_{dielectric} = -\varepsilon_a \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} E_z^2 \theta. \quad (43)$$

W przypadku ujemnej anizotropii dielektrycznej (przy planarnej orientacji próbki) moment siły elektrycznej jest również momentem stabilizującym.

Moment siły hydrodynamicznej powstaje w wyniku oddziaływania ładunku przestrzennego z zewnętrznym polem elektrycznym i w konsekwencji powoduje przepływ hydrodynamiczny materii w objętości próbki:

$$\Gamma_{hydrodynamic} = \alpha_2 \frac{\partial v_z}{\partial x}, \quad (44)$$

gdzie:  $v_z$  – prędkość przepływu w kierunku  $z$ ,  
 $\alpha_2$  – współczynnik Leslie’ego.

Tak więc siła działająca na płyn w kierunku  $z$  równa się:

$$f_z = \eta_1 \cdot \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}. \quad (45)$$

Otrzymujemy równanie Navier'a – Stokes'a:

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} = -\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{E_z^2}{\eta_1} \frac{\varepsilon_{\perp} \sigma_a - \sigma_{\perp} \varepsilon_a}{\sigma_{\parallel}}, \quad (46)$$

czyli:

$$\frac{\partial v_z}{\partial x} = -\theta \frac{E_z^2}{\eta_1} \frac{\varepsilon_{\perp} \sigma_a - \sigma_{\perp} \varepsilon_a}{\sigma_{\parallel}}, \quad (47)$$

i ostatecznie:

$$\Gamma_{hydrodynamic} = -\theta \alpha_2 \frac{E_z^2}{\eta_1} \frac{\varepsilon_{\perp} \sigma_a - \sigma_{\perp} \varepsilon_a}{\sigma_{\parallel}}, \quad (48)$$

gdzie:  $\eta_1 = \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)$ .

Jak już wspomniano, z trzech oddziaływujących momentów sił, dwa (moment sił sprężystych i moment sił elektrycznych) działają stabilizująco na ciekły kryształ i dążą do powrotu nematyka do orientacji planarnej. Trzeci moment – moment siły hydrodynamicznej działa destabilizująco i jest odpowiedzialny za przepływ elektrokonwekcyjny w próbce. Zachodzi równość:

$$\Gamma_{elastic} + \Gamma_{dielectric} = \Gamma_{hydrodynamic}. \quad (49)$$

Jeżeli nematyk posiada ujemną anizotropię przewodności, to moment siły hydrodynamicznej prowadzi również do stabilizacji direktora i nie dochodzi do przepływu hydrodynamicznego w objętości próbki. Tym samym nie obserwujemy zjawiska elektrokonwekcji (przypadek „d”).

Korzystając z równań opisujących momenty sił oddziaływujących na nematyk oraz z rozkładu kąta wychylenia direktora  $\theta = \theta_0 \sin q_x x$  (gdzie  $\theta_0$  – amplituda,  $q_x = \frac{2\pi}{d}$ ,  $d$  – grubość próbki),

możemy wyprowadzić wzór na napięcie progowe  $U_c$ :

$$U_c^2 = \frac{4\pi^2 k_{33}}{\varepsilon_a \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} - \frac{\alpha_2}{\eta_1} \left( \frac{\varepsilon_{\perp} \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}{\sigma_{\parallel}} \right)}. \quad (50)$$

W podobny sposób możemy otrzymać formułę opisującą napięcie progowe dla substancji o dodatnim znaku anizotropii dielektrycznej i dodatnim znaku anizotropii przewodności (zorientowanej homeotropowo).

W tabeli 1 zestawiono dla dwóch orientacji próbki (planarnej i homeotropowej) i kombinacji znaków anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności rodzaj zjawiska

wpływającego na napięcie progowe. Do opisu zastosowano uproszczony sposób podziału na klasy omówiony na początku tego podrozdziału. Uwzględniono jedynie zjawiska występujące pierwszorzędowo. Wtórnie, dla wyższych napięć, po efekcie Fredericksza może również wystąpić zjawisko elektrokonwekcji. Kreską poziomą oznaczono przypadki, gdy nie wystąpi ani zjawisko elektrokonwekcji ani zjawisko Fredericksza (ale mogą pojawić się tutaj na przykład obrazy zlokalizowane).

**Tabela 1** Rodzaj zjawiska wpływającego na wartości napięcia progowego w zależności od orientacji nematyka i kombinacji znaków anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności (EC – zjawisko elektrokonwekcji, EF – efekt Fredericksza, „-” nie występuje ani EC ani EF).

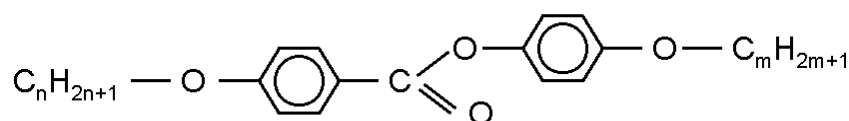
<i>Kombinacja znaków anizotropii</i>	<i>Orientacja planarna</i>	<i>Orientacja homeotropowa</i>
$\varepsilon_a < 0, \sigma_a > 0$ (- +)	EC	EF
$\varepsilon_a > 0, \sigma_a < 0$ (+ -)	EF	EC
$\varepsilon_a > 0, \sigma_a > 0$ (+ +)	EF	-
$\varepsilon_a < 0, \sigma_a < 0$ (- -)	-	EF

## IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

### IV.1. Badane substancje

Omawiane w niniejszej pracy zjawisko elektrokonwekcji badane było dla dwóch różnych grup termotropowych ciekłych kryształów znajdujących się w fazie nematycznej (cechą charakteryzującą daną grupę jest *znak anizotropii dielektrycznej*).

Pierwszą grupę stanowi szereg homologiczny *4'-n alkoksy benzoesan 4-n alkoksy fenylu*. Schemat struktury chemicznej badanego szeregu prezentuje rysunek 17. Indeksy „n” i „m” określają liczby atomów węgla w łańcuchach alkilowych. Wszystkie cztery substancje posiadały *ujemny znak anizotropii dielektrycznej* ( $\epsilon_a < 0$ ).



Rysunek 17 Budowa badanych związków szeregu homologicznego ( $\epsilon_a < 0$ ).

W tabeli 2 przedstawione zostały sekwencje faz ciekłokrystalicznych obserwowane dla badanych związków. Istotnym z punktu widzenia tej pracy jest fakt, że wszystkie wymienione związki posiadają fazę nematyczną. Stosując uproszczoną notację nazwy badanej substancji w formie (n/m) widzimy, że związek (5/8) przechodzi w temperaturze 48°C ze stanu krystalicznego do fazy nematycznej, a następnie w temperaturze 85°C przechodzi do fazy cieczy izotropowej. Dla związku (8/7) faza nematyczna (zakres temperatur 69,5°C-88°C) poprzedzona jest fazą smektyka C, a dla związku (10/4) fazą smektyka A. W tym przypadku dodatkowo podczas schładzania (symbolu nawiasu (..) w tabeli 2) obecna jest faza monotropowa smektyka C. Związek (10/6) wykazuje bogaty polimorfizm. Fazą nematyczną (82°C-89,5°C) poprzedzana jest fazami smektyka A, smektyka C i dodatkowo podczas schładzania występuje faza smektyka B. Wszystkie związki w temperaturze około dziewięćdziesięciu stopni przechodzą do stanu cieczy izotropowej.

Tabela 2 Sekwencje faz ciekłokrystalicznych badanych związków szeregu homologicznego ( $\epsilon_a < 0$ ).

Substancja (n/m)	Kryształ	Smektyk B	Smektyk C	Smektyk A	Nematyk	Ciecz izotropowa
5/8	...<48°C	-	-	-	48°C<...<85°C	85°C<...
8/7	...<62°C	-	62°C<...<69,5°C	-	69,5°C<...<88°C	88°C<...
10/4	...<64,5°C	-	(60°C<...<64,5°C)	64,5°C<...<79,6°C	79,6°C<...<88,5°C	88,5°C<...
10/6	...<63°C	(43,5°C<...<63°C)	63°C<...<77,5°C	77,5°C<...<82°C	82°C<...<89,5°C	89,5°C<...



Substancje te zostały zsyntetyzowane w Institut für Physikalische Chemie Halle (Germany) i badane były bez dodatkowego domieszkowania jonami.

Drugą badaną substancją (grupą) był związek: *p*-(*nitrobenzoiloksy*)-*bifenylu* (nazwany w skrócie NO2). Sekwencja faz ciekłokrystalicznych przy schładzaniu dla substancji NO2 przedstawia się następująco:

**I-110°C-N-94°C-SmC-75°C-SmF-(66,5°C-SmX)-69°C-Cr.**

W temperaturze 110°C następuje przejście z fazy cieczy izotropowej do fazy nematycznej, którą obserwujemy do temperatury 94°C. W temperaturze tej następuje przejście do fazy smektyka C, a następnie przy dalszym schładzaniu do fazy smektyka F (w temperaturze 75°C). Krystalizacja występuje dla temperatury 69°C. Jedynie podczas schładzania zaobserwowano obecność fazy monotropowej smektyka X (faza ta nie została jednoznacznie zidentyfikowana), która pojawia się w temperaturze 66,5°C. Substancja ta charakteryzuje się  *dodatnim znakiem anizotropii dielektrycznej* ( $\epsilon_a > 0$ ) [Buka02].

Omówione substancje badane były w konwencjonalnej geometrii „sandwich” (rozdział II.2) najczęściej w fabrycznie przygotowanych naczyniach pomiarowych (kondensatorach płaskorównoległych) (E.H.C. Co., Ltd.) o grubościach warstwy czynnej 11  $\mu\text{m}$  lub 50  $\mu\text{m}$  (dla związków szeregu homologicznego) oraz o grubościach 9  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$  lub 15  $\mu\text{m}$  (dla substancji NO2). „Celki” o innych grubościach (od 7  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ ) przygotowywane były w laboratorium wg zasad opisanych w rozdziale II.2.

## **IV.2. Anizotropia dielektryczna i anizotropia przewodności**

### **IV.2.1. Metoda pomiaru**

W ramach tej pracy wykonano pomiary anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności dla serii homologów. Pomiary anizotropii dla substancji NO2 były wykonane w latach wcześniejszych w tym samym Laboratorium [Buka02].

Do pomiaru anizotropii użyto próbek w geometrii sandwich o grubości 50  $\mu\text{m}$ . Próbki te były zorientowane planarnie. Przed napełnieniem naczynia pomiarowego mierzona była pojemność elektryczna pustego naczynia. Po napełnieniu próbka umieszczana była w piecu termostatycznym. Aby zmierzyć właściwości elektryczne (anizotropię dielektryczną i anizotropię przewodności) badanej substancji, próbka podłączona była do czterostykowego mostka RLC. Pomiary wykonywane były w funkcji temperatury przy stałej częstotliwości 1 kHz. Nie badano zależności anizotropii dielektrycznej od częstotliwości. Częstotliwość pomiarową 1 kHz wybrano ze względu na to, że pomiary elektrokonwekcyjne wykonywane były w zakresie

niskich częstotliwości (od 20 Hz do 1 kHz), w którym nie przewidywano wystąpienia dyspersji. Piec termostatyczny wraz z próbką umieszczony był w elektromagnesie ( $\mathbf{H}||\mathbf{z}$ ). Składowe prostopadłe anizotropii dielektrycznej (pojemność) i anizotropii przewodności (konduktancja) mierzone były bez pola magnetycznego ( $\mathbf{H}=0$ ). Następnie przyłożono pole magnetyczne zwiększając jego wartość, aby zmierzyć całkowitą oporność zespoloną w jego funkcji. Ponieważ grubość stosowanych próbek była stosunkowo mała, a tym samym pole magnetyczne nie było w stanie zmienić całkowicie ułożenia direktora, dlatego aby uzyskać prawdziwe wartości składowych równoległych anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności, dokonano ekstrapolacji zależności pola magnetycznego od pojemności (dla składowej anizotropii dielektrycznej) i od przewodności (dla składowej równoległej anizotropii przewodności). Poprawki wykonano wg algorytmu dostępnego w literaturze [Deul78].

#### IV.2.2. Uzyskane wyniki

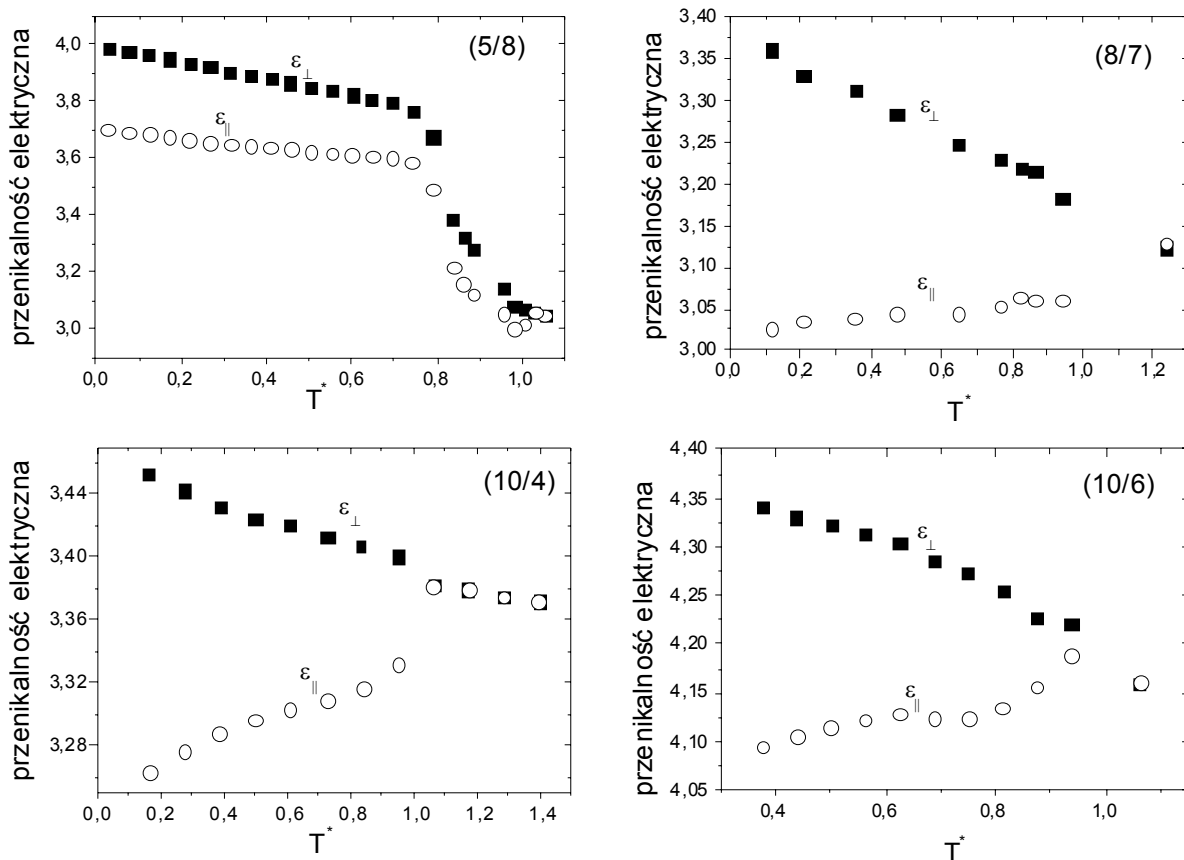
Na rysunku 18 przedstawiono temperaturową zależność przenikalności elektrycznej dla związków szeregu homologicznego (n/m). Przedstawione dane są wartościami zmierzonymi, bez dokonania poprawki na składową równoległą anizotropii dielektrycznej. Na osi odciętej zaznaczono znormalizowaną (zredukowaną) temperaturę  $T^*=(T_m-T_N)/D_T$ ,

gdzie:  $T_m$  – temperatura pomiaru,

$T_N$  – temperatura przejścia do fazy nematycznej: kryształ-nematyk lub smektyk-nematyk,

$D_T$  – przedział temperaturowy określający „szerokość” fazy nematycznej.

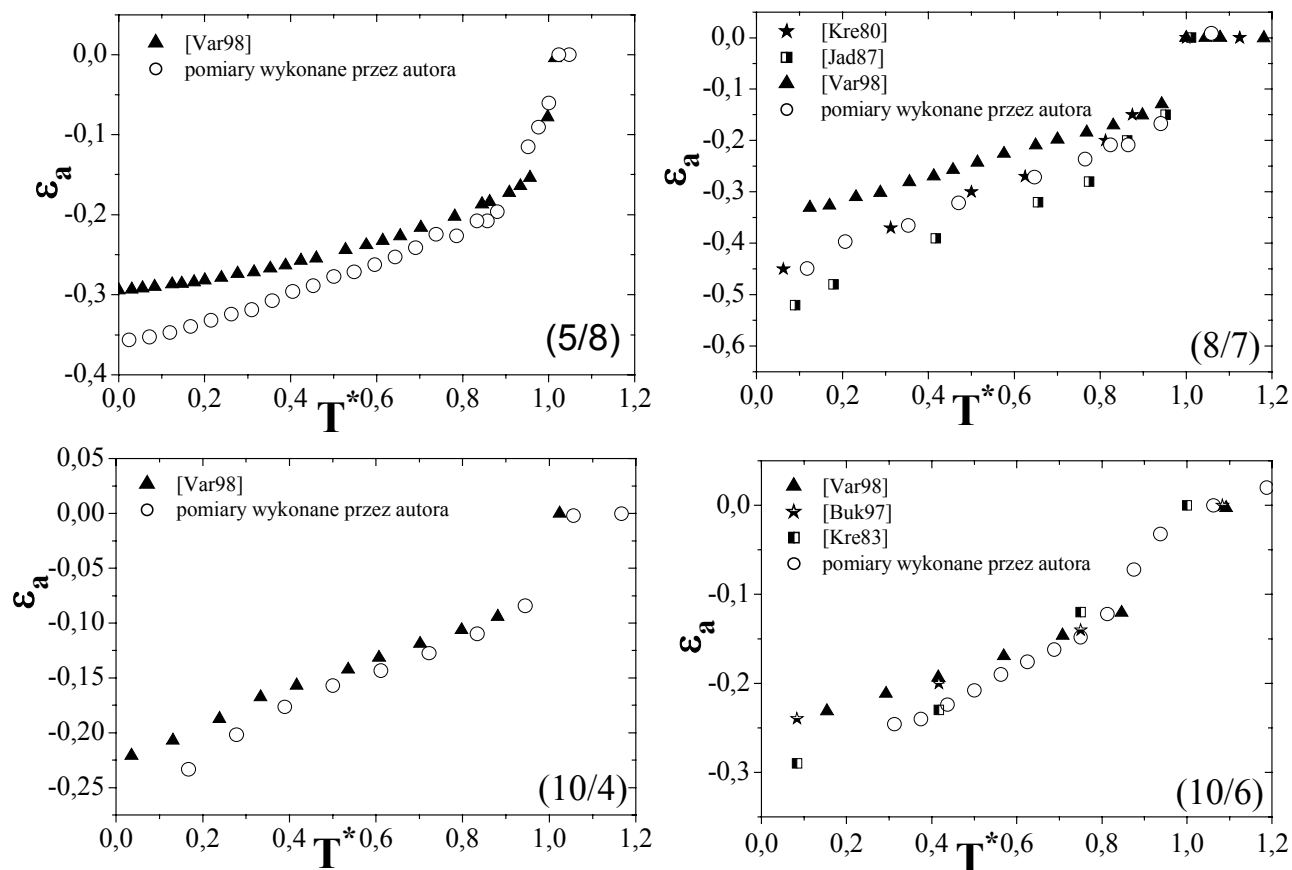
Wartość „1” na osi odciętych odpowiada przejściu ciekłego kryształu z fazy nematycznej do fazy izotropowej, natomiast wartość „0” odpowiednio przejściu z fazy krystalicznej do fazy nematycznej dla substancji (5/8) oraz przejściu z fazy smektycznej do fazy nematycznej dla pozostałych substancji. Dla substancji (10/6) nie można było wykonać pomiaru w całym zakresie przedziału temperaturowego fazy nematycznej. Dla niższych temperatur zaobserwowano najprawdopodobniej silny wpływ fazy smektycznej uniemożliwiającej dokonanie prawidłowych pomiarów anizotropii dielektrycznej za pomocą opisanej powyżej metody.



Rysunek 18 Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury znormalizowanej dla czterech homologów.

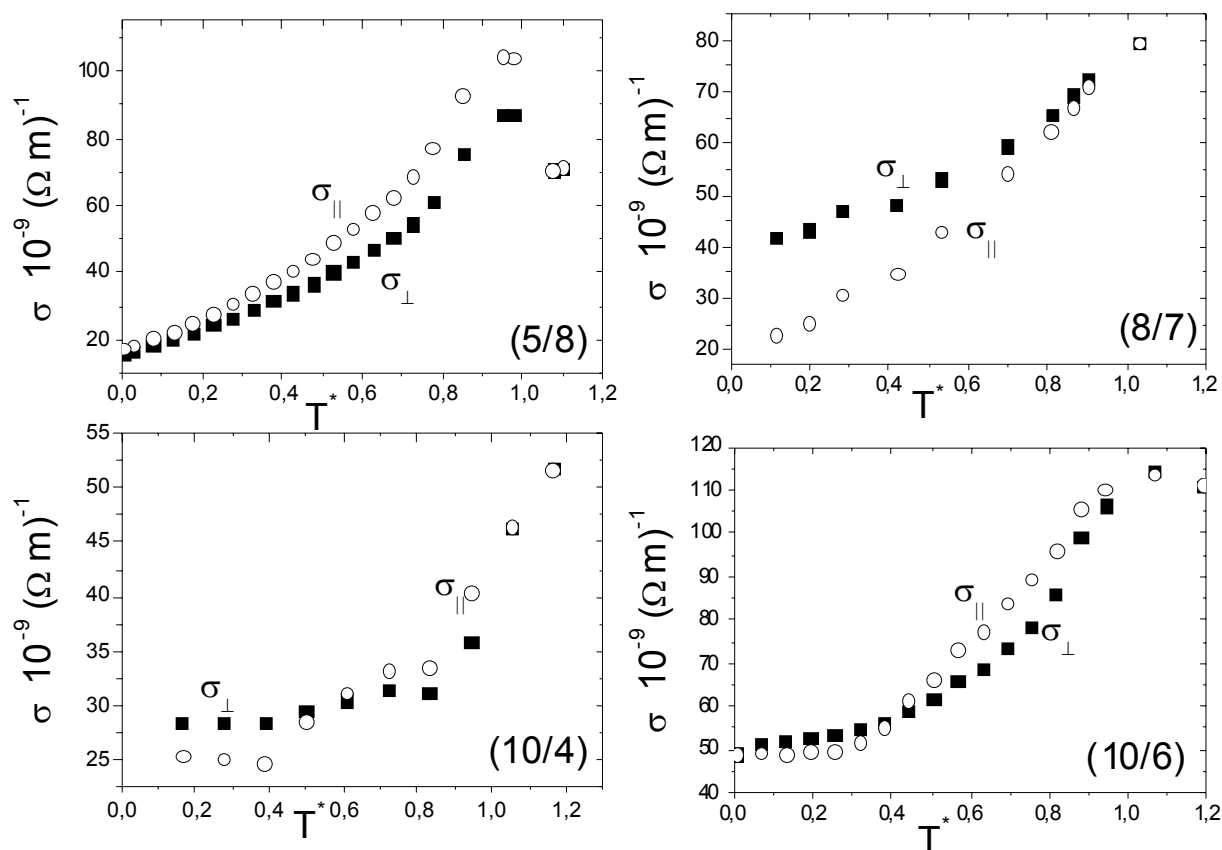
Na rysunku 19 przedstawiono temperaturową zależność anizotropii dielektrycznej dla szeregu homologicznego ( $n/m$ ). Wielkości zmierzone przez autorkę przedstawione zostały na rysunku w postaci otwartych kółek. Dla porównania naniesiono dostępne dane literaturowe oraz niepublikowane dane otrzymane w tym samym Laboratorium kilka lat wcześniej (trójkąty). Dane niepublikowane mierzone były również na cienkich próbkach ( $25 \mu\text{m}$ ) i nie dokonano korekcji na niecałkowitą reorientację direktora przez pola magnetyczne [Vara98].

Anizotropia dielektryczna ma ujemny znak dla wszystkich czterech związków badanego szeregu homologicznego. Obserwuje się też dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z danymi literaturowymi [Buka79], [Jadz87], [Kres83], [Kres80].



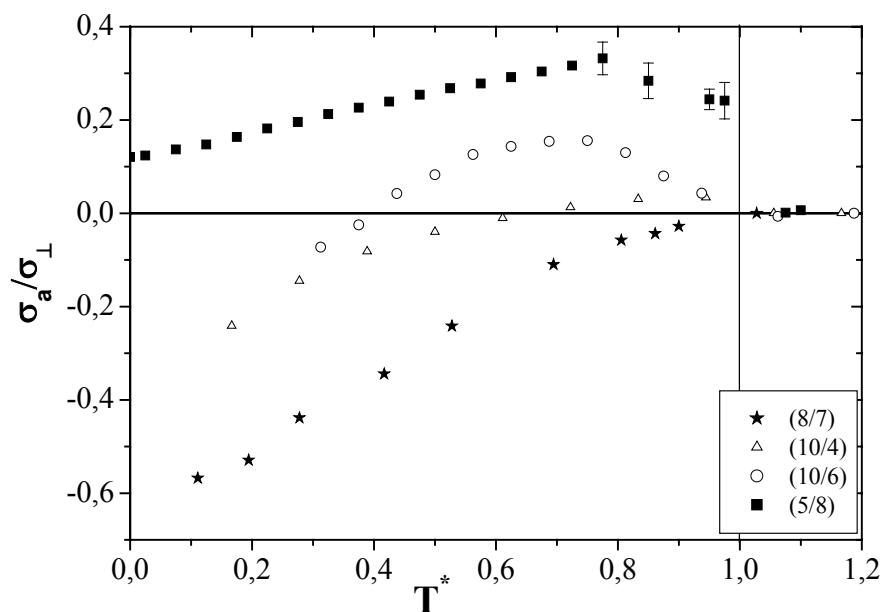
Rysunek 19 Anizotropia dielektryczna w funkcji temperatury znormalizowanej dla czterech homologów.

Na rysunku 20 przedstawiono zależność składowych prostopadłej i równoległej przewodności elektrycznej od temperatury znormalizowanej. Tak jak w przypadku wykresu przenikalności elektrycznej, wartość „1” na osi temperatury znormalizowanej odpowiada przejściu ciekłego kryształu z fazy nematycznej do fazy izotropowej, a wartość „0” z fazy krystalicznej (5/8) lub fazy smektycznej (8/7), (10/4), (10/6) do fazy nematycznej. Dla związku (5/8) składowa równoległa przewodności jest większa od składowej prostopadłej przewodności w całym zakresie temperaturowym badanej fazy nematycznej. Odwrotna sytuacja zachodzi dla związku (8/7) – składowa prostopadła przewodności elektrycznej przyjmuje wartości większe od składowej równoległej. W dwóch pozostałych przypadkach (substancja (10/4) i substancja (10/6)) obserwowano przecięcie się składowej równoległej przewodności ze składową prostopadłą. Dla wszystkich czterech substancji wartości anizotropii przewodności są rzędu  $10^{-8} (\Omega \text{ m})^{-1}$ . Wszystkie wartości przedstawione na rysunku 20 są wartościami przed dokonaniem poprawek na całkowitą orientację w polu magnetycznym.



Rysunek 20 Zależność przewodności elektrycznej od temperatury znormalizowanej dla szeregu homologów.

Na rysunku 21 przedstawiona jest znormalizowana anizotropia przewodności  $\sigma_a/\sigma_\perp$  w funkcji znormalizowanej temperatury  $T^*$ . Dla związku (5/8) obserwujemy dodatni znak anizotropii przewodności, dla związku (8/7) ujemny, a dla pozostałych dwóch (10/4) i (10/6) anizotropia przewodności zmienia znak w fazie nematycznej (dla substancji (10/6) to samo zjawisko zaobserwowano w literaturze [Bran98]). Jak wiemy, w przypadku klasycznych nematyków znak anizotropii przewodności jest zazwyczaj dodatni. To różne zachowanie się związków tego samego szeregu homologicznego możemy wyjaśnić obecnością fazy smektycznej poprzedzającej fazę nematyczną. W fazie smektycznej anizotropia przewodności ma znak ujemny (przewodność w warstwach smektycznych jest łatwiejsza niż pomiędzy nimi) i uporządkowanie „smektyczne” molekuł (w postaci grup cybotaktycznych) obserwowane jest wciąż w fazie nematycznej.



Rysunek 21 Znormalizowana anizotropia przewodności w funkcji znormalizowanej temperatury dla szeregu homologicznego.

Przedstawianie znormalizowanej anizotropii przewodności (anizotropii przewodności podzielonej przez jej składową prostopadłą) wynika z faktu, że anizotropia przewodności w przeciwieństwie do anizotropii dielektrycznej nie jest wielkością charakteryzującą dany materiał i może zmieniać się od próbki do próbki. Natomiast znormalizowana anizotropia przewodności dla większości spotykanych nematyków jest wielkością charakteryzującą dany związek.

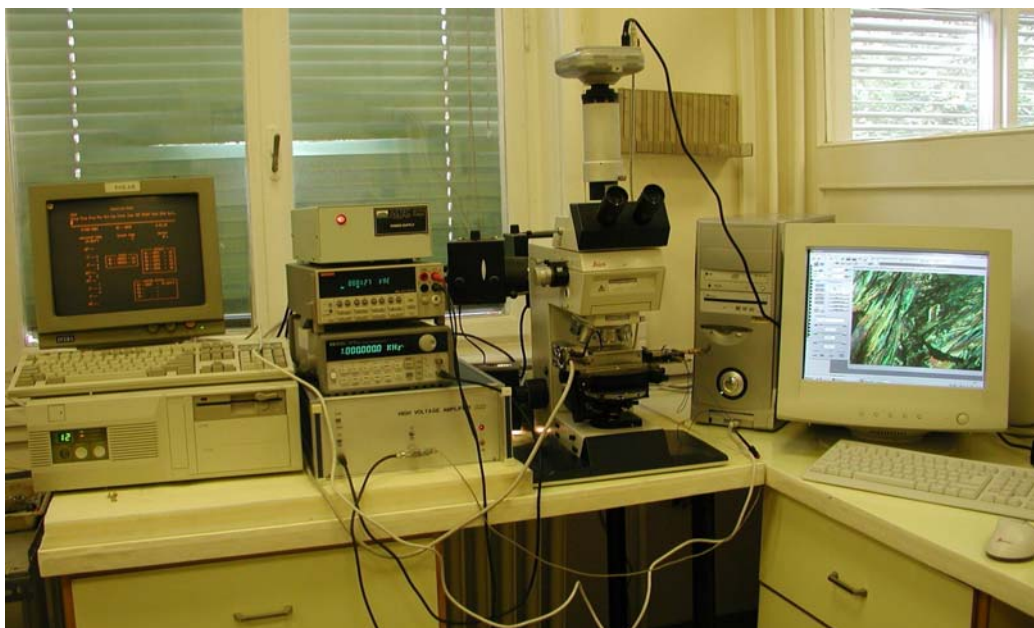
Dla związku NO<sub>2</sub> pomiary anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności nie były wykonywane przez autorkę przedstawianej pracy. Wartości oraz przebieg zależności poszczególnych anizotropii od temperatury znane były z literatury [Buka02]. NO<sub>2</sub> charakteryzuje się dodatnim znakiem anizotropii dielektrycznej oraz ujemnym znakiem anizotropii przewodności w całym zakresie (temperaturowym) fazy nematycznej.

### IV.3. Układy pomiarowe

Badania zjawisk elektrokonwekcji w fazie nematycznej ciekłych kryształów dokonywane były za pomocą układu pomiarowego z mikroskopem polaryzacyjnym (opisanym w rozdziale IV 3.1). Dyfrakcja wiązki laserowej, po przejściu przez próbkę z wytworzonym obrazem elektrokonwekcyjnym, badana była przy użyciu układu pomiarowego do obserwacji dyfrakcji (opisanym w rozdziale IV 3.2).

#### IV.3.1. Układ pomiarowy z mikroskopem polaryzacyjnym

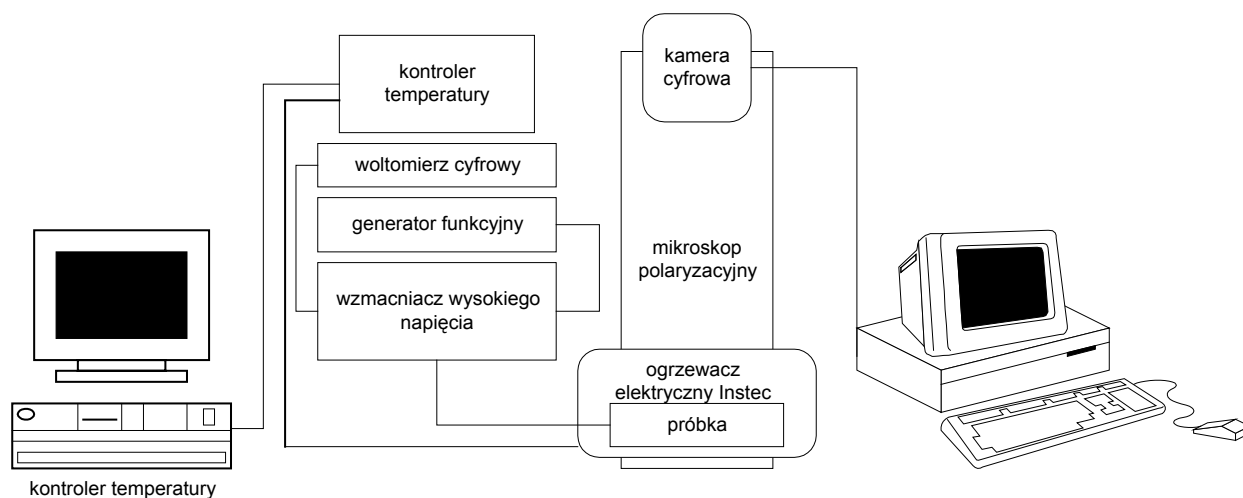
Podstawowy układ pomiarowy, stosowany do obserwacji zjawiska elektrokonwekcji, bazuje na mikroskopie polaryzacyjnym Leica (wraz z polaryzatorem i analizatorem) (rys. 22 i 23). Na stoliku mikroskopu polaryzacyjnego w ogrzewaczu elektrycznym Instec, umieszcza się naczynie pomiarowe napełnione ciekłym kryształem. Temperatura ciekłego kryształu stabilizowana jest za pomocą kontrolera temperatury INSTEC (stabilizacja temperatury rzędu  $0,01^{\circ}\text{C}$ ).



Rysunek 22 Zdjęcie układu pomiarowego z mikroskopem polaryzacyjnym.

W skład układu pomiarowego wchodzi również: wzmacniacz wysokiego napięcia, generator funkcyjny (napięcie, częstotliwość) i woltomierz cyfrowy. Obraz powstający w naczyniu pomiarowym obserwowany jest bezpośrednio (w czasie rzeczywistym) na ekranie monitora komputerowego, dzięki kamerze cyfrowej (CCD) umieszczonej na okularze mikroskopu i połączonej z komputerem (obraz obserwowano albo tradycyjną metodą „shadow graph” – przy użyciu jednego polaryzatora [Rase89], lub częściej przy użyciu skrzyżowanych polaryzatora i analizatora). Uzyskiwane obrazy zapisywane były najczęściej z rozdzielczością

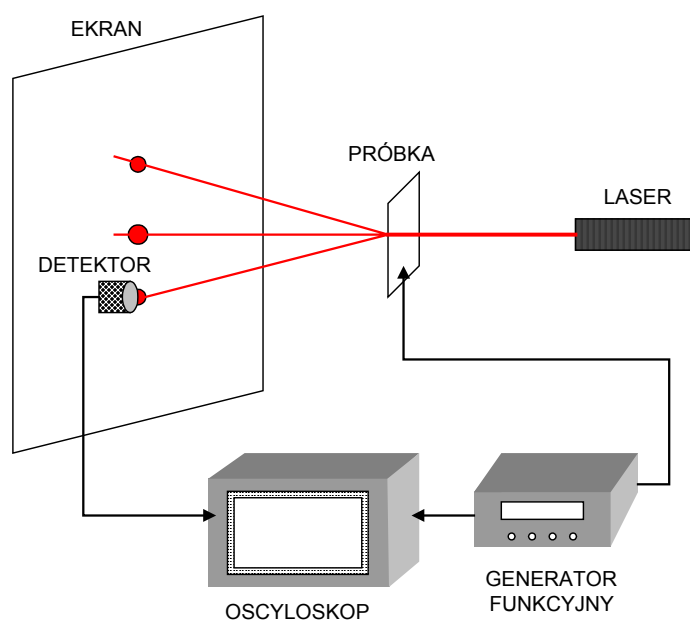
576x768 pikseli w 24-bitowej skali kolorów, a następnie konwertowane do 8-bitowej skali szarości do dalszej analizy.



Rysunek 23 Schemat układu pomiarowego z mikroskopem polaryzacyjnym.

### IV.3.2. Układ pomiarowy do obserwacji dyfrakcji

Na rysunku 24 przedstawiony jest schemat układu do pomiaru dyfrakcji. Składa się on z lasera, ekranu, detektora, oscyloskopu, generatora funkcyjnego (napięcie, częstotliwość) i naczynia z próbką. Wiązka światła lasera przechodzi przez próbkę, gdzie w wyniku zjawiska dyfrakcji ulega ugięciu. Następnie, obraz dyfrakcyjny, rzutowany na ekran, wykrywany jest przez detektor i przesyłany do oscyloskopu sprzężonego z generatorem funkcji.



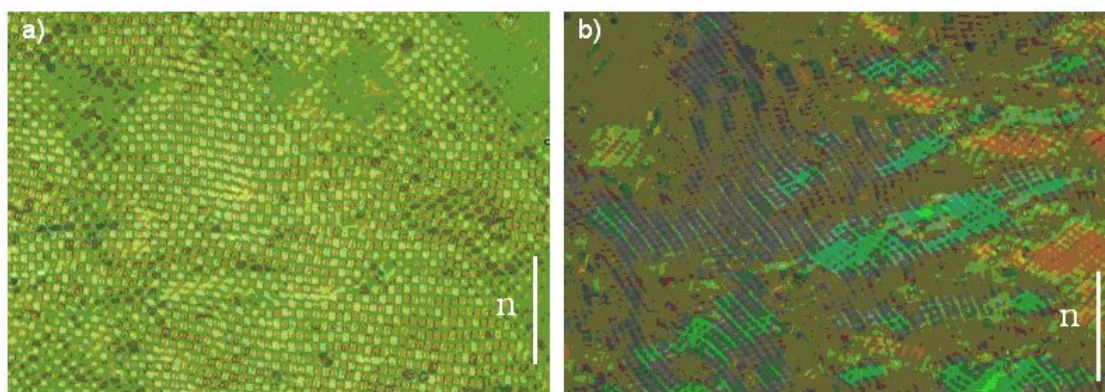
Rysunek 24 Schemat układu pomiarowego do obserwacji dyfrakcji.



**IV.4. Obserwacje doświadczalne, szereg homologiczny (n/m)****IV.4.1. Obserwowane obrazy**

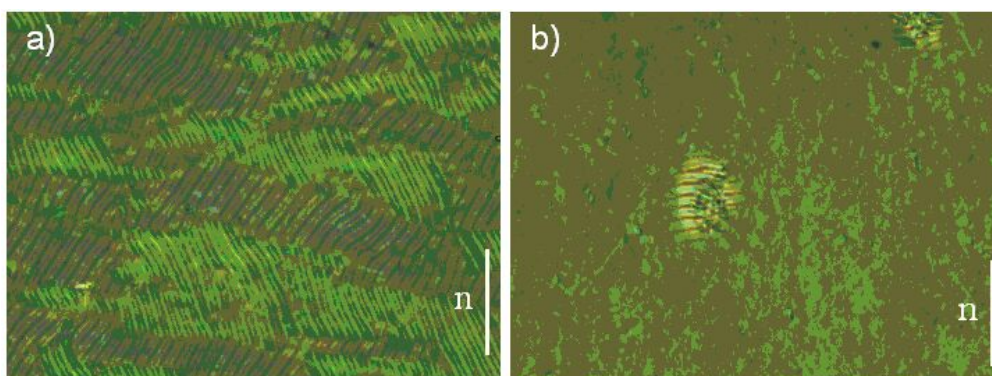
Aby zapoznać czytelnika z różnorodnością zachodzących (i obserwowanych) zjawisk, w tym rozdziale przedstawiano przykładowe obrazy elektrokonwekcyjne jakie mogą tworzyć się w cienkiej warstwie nematycznego ciekłego kryształu.

Obserwując pod mikroskopem polaryzacyjnym związki szeregu homologicznego (n/m), zauważono wiele interesujących i niezwykłych obrazów (wszystkie przedstawione obrazy uzyskano dla orientacji planarnej). Przykładowe zdjęcia zaprezentowano na rysunkach 25 i 26.



**Rysunek 25** Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) obraz kratkowy (substancje (10/6), (8/7)), b) obraz typu smektycznego (substancja (8/7)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; n – dyrektor.

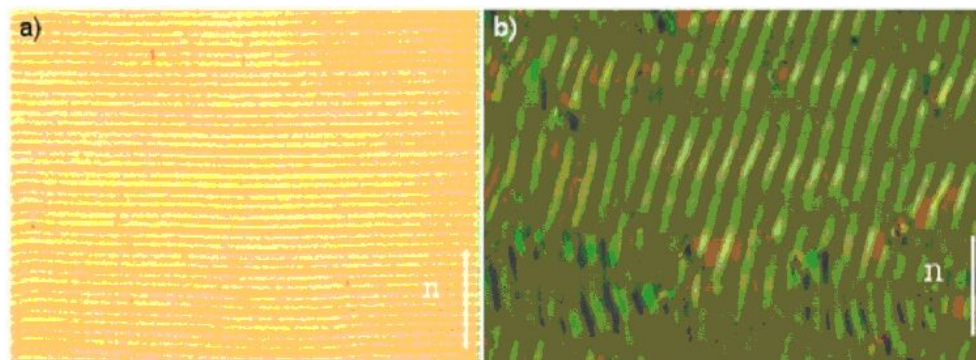
Na rysunku 25a przedstawiono obraz kratkowy powstały w wyniku nałożenia się rolek w czterech różnych kierunkach, a na rysunku 25b obraz typu smektycznego, powstały w wyniku wpływu fazy smektycznej na fazę nematyczną. Uzyskane obrazy są skomplikowanymi formami przestrzennymi, trudnymi w opisie mechanizmów odpowiedzialnych za ich powstawanie.



**Rysunek 26** Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) domeny rolek skośnych (substancje (10/6), (10/4), (8/7)), b) struktury zlokalizowane (substancja (8/7)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; n – dyrektor.

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

Na rysunku 26 przedstawione zostały rolki skośne (rys. 26a) oraz struktury zlokalizowane (rys 26b). Struktury zlokalizowane, jak wskazuje nazwa, pojawiają się w próbce jedynie lokalnie. Jednakże głównym obszarem zainteresowań tej pracy była analiza i porównanie obrazów rolek prostopadłych i równoległych (rys. 27). Rolki prostopadłe są charakterystycznym obrazem elektrokonwekcji klasycznej, opisanej modelem Carra-Helfricha.



**Rysunek 27** Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) rolki prostopadłe (substancje (5/8), (10/4), (10/6)), b) rolki równoległe (substancje (8/7), (10/4), (10/6)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; n – dyrektor.

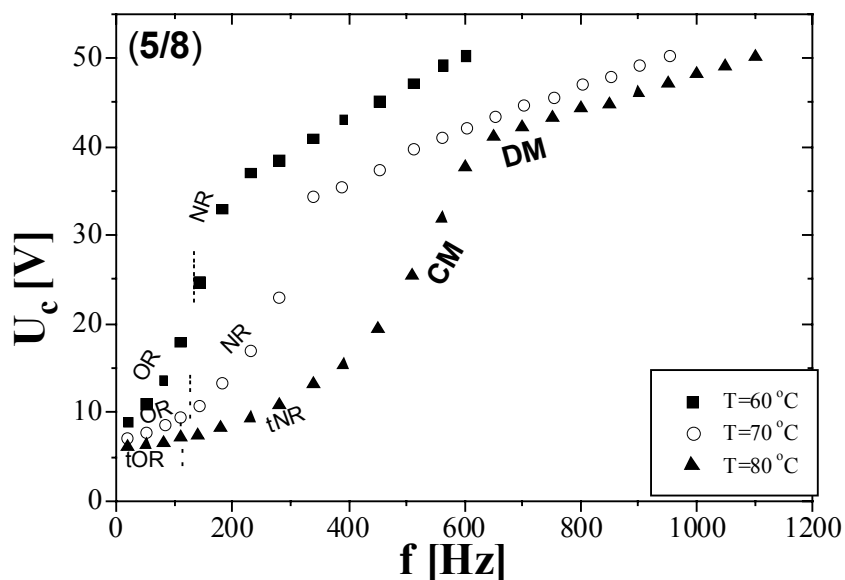
Nieklasyczne rolki równoległe (rys. 27b) tworzą się w kierunku równoległym do kierunku direktora. Formowania się takiego obrazu nie można wyjaśnić korzystając z opisu Carra - Helfricha. Rolki równoległe charakteryzują się również niższym kontrastem niż rolki prostopadłe. Ponadto, do obserwacji formowania się fazy początkowej niezbędne jest użycie skrzyżowanych polaryzatora i analizatora (co może sugerować, że dyrektor nie posiada składowej Z, jest modulowany w płaszczyźnie xy). Obserwacje rolek równoległych dokonywane były z polaryzatorem i analizatorem ustawionym odpowiednio równoległe i prostopadłe względem direktora, co dawało najlepszą jakość obrazu i kontrastu. Przedział napięcia dla którego obserwowano rolki równoległe jest znacząco szerszy w porównaniu z rolkami prostopadłymi (stabilny obraz rolek równoległych istniał nawet dla  $\varepsilon \cong 3$ ). Jest to charakterystyczną cechą rolek równoległych w całym zakresie częstotliwości i temperatury. Dla wyższych wartości  $\varepsilon$  ( $\varepsilon > 1$ ) obraz elektrokonwekcyjny można było obserwować przy użyciu pojedynczego polaryzatora (dyrektor posiada składową Z). Inne charakterystyczne cechy zaobserwowane dla tego obrazu opisane są w następnych rozdziałach.

O rolkach prostopadłych i równoległych możemy mówić jedynie w przypadku planarnej orientacji substancji. Dla orientacji homeotropowej nie mamy wyróżnionego kierunku formowania się rolek (tworzą się one we wszystkich kierunkach).

#### IV.4.2. Pomiar napięcia progowego, kąta rolek, liczby falowej (wektora falowego) w funkcji częstotliwości i temperatury

Pomiar napięcia progowego w funkcji częstotliwości  $f$  wykonany był dla wszystkich czterech związków szeregu homologicznego. Pomiary te przeprowadzone były dla kilku temperatur dla każdego związku (zaczynając od temperatury najbliższej temperaturze przejścia z fazy nematycznej do fazy izotropowej, a kończąc na temperaturze najbliższej przejścia z fazy nematycznej do fazy smektycznej (lub fazy krystalicznej dla substancji (5/8)), ze skokiem temperatury  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ ). Krok zmiany częstotliwości wynosił  $\Delta f = 20\text{ Hz}$ , a napięcia  $\Delta U = 0,19\text{ V}$  (po każdej zmianie wartości napięcia oczekiwano około 1 min w celu osiągnięcia równowagi termodynamicznej). W pracy przedstawiono obrazy elektrokonwekcyjne dla reprezentatywnych temperatur wybranych po trzy dla każdego związku (dla grubości filmu nematycznego  $11\text{ }\mu\text{m}$ ) [Koch04].

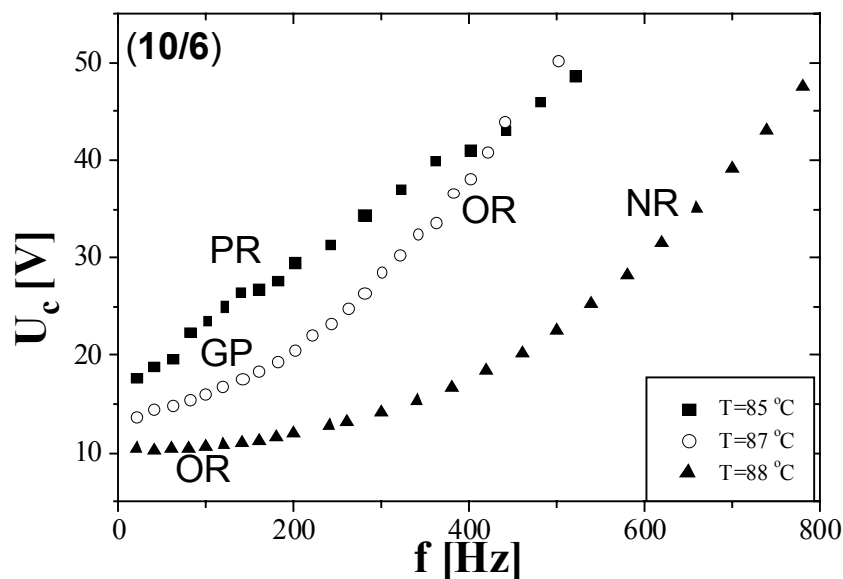
Na rysunku 28 przedstawiona została zależność napięcia progowego od częstotliwości  $f$  dla związku (5/8). Wybrano trzy wartości temperatury:  $T = 60^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,32$ ),  $T = 70^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,59$ ) oraz  $T = 80^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,86$ ), odpowiadające dolnej (blisko fazy smektycznej), środkowej i górnej (w pobliżu fazy izotropowej) skali zakresu temperatur badanego nematyka. W całym zakresie temperatur obserwowano klasyczną elektrokonwekcję (zarówno mod przewodności jak i mod dielektryczny, odseparowane punktem częstotliwości krytycznej  $f_c$ ).



Rysunek 28 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (5/8) dla trzech wartości temperatury  $T=60^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,32$ ),  $T=70^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,59$ ),  $T=80^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,86$ ); CM – mod przewodności, DM – mod dielektryczny, tOR – podróżujące rolki skośne, tNR – podróżujące rolki prostopadłe, OR – rolki skośne, NR – rolki prostopadłe.

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

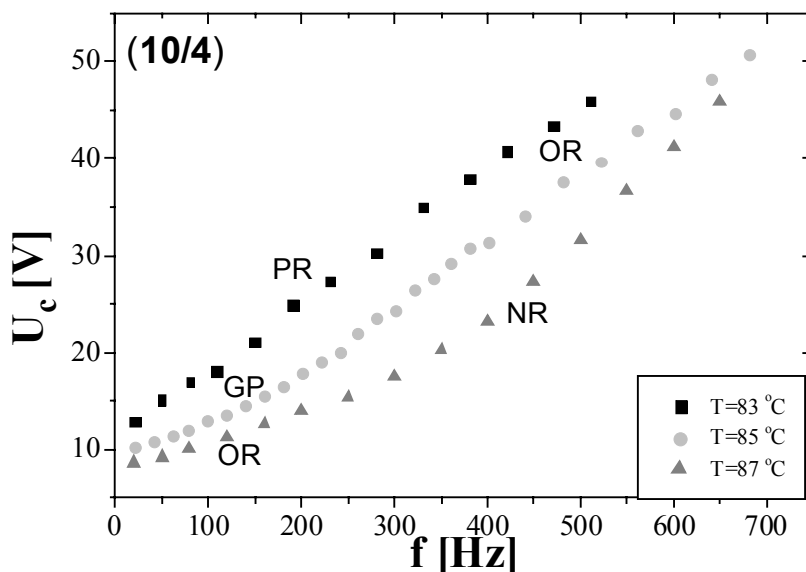
Aby uniknąć zniszczenia próbki (przebiecia) przykładano napięcie do wartości  $U = 50$  V. Dla temperatur  $60^{\circ}\text{C}$  i  $70^{\circ}\text{C}$  obserwowano obraz rolek skośnych (dla niższych częstotliwości) i rolek prostopadłych (dla wyższych częstotliwości), a dla temperatury  $80^{\circ}\text{C}$  obraz podróżujących rolek skośnych i podróżujących rolek prostopadłych. Można zauważyć, że punkt Lifshitza  $f_L$  (zaznaczony na wykresie pionowymi kropkowanymi liniami) przesuwa się ku niższym częstotliwościom wraz ze wzrostem temperatury (tendencja ta jest jeszcze lepiej widoczna przy zastosowaniu względnej skali częstotliwości  $f/f_c$ ).



**Rysunek 29** Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (10/6) dla trzech wartości temperatury  $T=85^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,40$ ),  $T=87^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,66$ ),  $T=88^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,80$ ); OR –rolki skośne, NR –rolki prostopadłe, GP – wzór kratkowy, PR –rolki równoległe.

Substancja (10/6) charakteryzuje się zmianą znaku anizotropii przewodności wraz z temperaturą (w punkcie  $T = 85^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 40$ )). Zmiana znaku anizotropii przewodności jest przyczyną zmiany obrazu elektrokonwekcyjnego. Obraz charakterystyczny dla klasycznej elektrokonwekcji (rolki prostopadłe i rolki skośne o małym kącie - do  $20^{\circ}$ - nachylenia do normalnej do direktora) przechodzi w obraz elektrokonwekcji nieklasycznej. Ponieważ zgodnie z teorią, dla planarnej orientacji oraz dla ujemnego znaku anizotropii dielektrycznej i ujemnego znaku anizotropii przewodności, elektrokonwekcja nie powinna wystąpić, zaobserwowane zjawisko elektrokonwekcji nazwano nieklasycznym zjawiskiem elektrokonwekcji (nie dającym się opisać modelem Carra-Helfricha). Na rysunku 29 przedstawiono zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (10/6). Podobnie jak dla substancji (5/8) starano się wybrać takie trzy temperatury, aby jak najlepiej scharakteryzować cały nematyczny zakres temperaturowy. Dla temperatury  $T \geq 88^{\circ}\text{C}$  ( $T^* \geq 0,80$ ) obserwowano klasyczne rolki skośne

i prostopadłe w prawie całym zakresie częstotliwości. Dla temperatury z przedziału  $86^{\circ}\text{C} \leq T < 88^{\circ}\text{C}$  ( $0,53 \leq T^* < 0,80$ ) obecne były domeny rolek prostopadłych, podróżujących rolek skośnych oraz wzoru kratkowego (GP). Dla niższych wartości temperatury (poniżej  $T < 86^{\circ}\text{C}$ ) obserwowano nieklasyczne rolki skośne (o kątach nachylenia do normalnej do direktora bliskich  $90^{\circ}$ ) oraz rolki równoległe. Dla coraz niższych wartości temperatury „jakość” obserwowanego obrazu była coraz gorsza z powodu pogarszania się kontrastu.

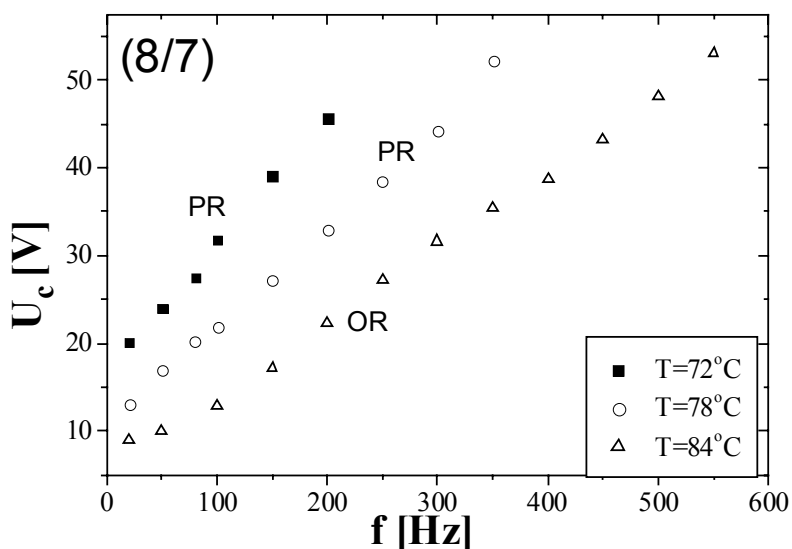


Rysunek 30 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (10/4) dla trzech wartości temperatury  $T=83^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,38$ ),  $T=85^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,61$ ),  $T=87^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,83$ ); OR –rolki skośne , NR –rolki prostopadłe, GP – wzór kratkowy, PR –rolki równoległe.

Na rysunku 30 przedstawiono zależność napięcia krytycznego od częstotliwości dla substancji (10/4). Substancja ta jest bardzo podobna morfologicznie do substancji (10/6). Anizotropia przewodności zmienia znak z dodatniej na ujemną w temperaturze  $T = 85^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,60$ ). W tym przypadku wybrano następujące wartości temperatury z zakresu nematycznego:  $T = 83^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,38$ ),  $T = 85^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,61$ ), oraz  $T = 87^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,83$ ). Podobnie jak dla związku (10/6), obserwowano klasyczny obraz elektrokonwekcji (dla dodatniego znaku anizotropii przewodnictwa) manifestujący się obrazem rolek prostopadłych i skośnych. Dla temperatury w pobliżu punktu zmiany znaku anizotropii obserwowano obraz kratkowy oraz obraz rolek skośnych o dużym kącie nachylenia do normalnej do direktora (około  $60^{\circ}$ ), a dla temperatury poniżej  $85^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,61$ ) obrazy charakterystyczne dla nieklasycznego zjawiska elektrokonwekcji (nieklasyczne rolki skośne oraz rolki równoległe).

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

Na rysunku 31 przedstawiono zależność napięcia progowego  $U_c$  w funkcji częstotliwości dla związku (8/7). Zależność napięcia progowego od częstotliwości ma w tym przypadku zupełnie inny charakter niż dla związku (5/8), ponieważ substancja (8/7) charakteryzuje się ujemnym znakiem anizotropii przewodności w całym zakresie temperaturowym nematyka. Nie obserwowano tu obrazów elektrokonwekcji klasycznej. Do porównań wybrano następujące wartości temperatury:  $T = 72^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,14$ ),  $T = 78^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,46$ ) oraz  $T = 84^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,78$ ). Obserwowanymi obrazami były rolki równoległe do inicjującego kierunku direktora dla niższych wartości temperatury ( $T < 81^\circ\text{C}$ ) oraz rolki skośne w wyższej temperaturze. Dla temperatury  $84^\circ\text{C}$  kąt nachylenia rolek względem normalnej do direktora wzrastał z  $40^\circ$  do  $80^\circ$  wraz ze zwiększaniem częstotliwości. Pojawiały się również struktury zlokalizowane, które współlistniały z domenami rolek. Wraz ze zwiększaniem  $\varepsilon$ , jako wtórny obraz elektrokonwekcyjny, pojawiały się rolki prostopadłe.



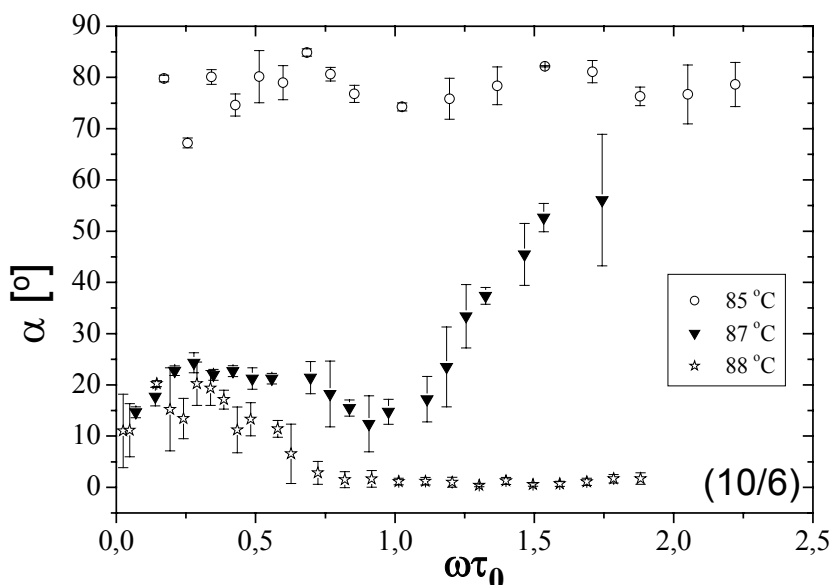
Rysunek 31 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (8/7) dla trzech wartości temperatury  $T=72^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,14$ ),  $T=78^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,46$ ),  $T=84^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,78$ ); OR –rolki skośne , PR –rolki równoległe.

Pomiar zależności kąta nachylenia rolek względem normalnej do direktora oraz krytycznej liczby falowej w funkcji częstotliwości wykonywany był dla wszystkich czterech związków szeregu homologicznego w celu porównania obrazów elektrokonwekcji klasycznej (rolki prostopadłe) i elektrokonwekcji nieklasycznej (rolki równoległe). Jako reprezentanta, dla zobrazowania podobieństw i różnic, wybrano w prezentowanej pracy substancję (10/6), która charakteryzuje się występowaniem obydwu typów elektrokonwekcji.

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

Punkty pomiarowe naniesione na wykresy 32 i 33 są wartościami uśrednionymi z kilkunastu pomiarów, a dokładnie z kilkunastu analiz jednego zdjęcia obrazu elektrokonwekcyjnego metodą FFT (Fast Fourier Transmition). Niepewność pomiarową wyznaczono jako odchylenie standardowe od wartości średniej.

Na rysunku 32 przedstawiono zależność kąta  $\alpha$  ( $\alpha = \arctan(q_x/q_y)$ ) nachylenia rolek względem normalnej do direktora od częstotliwości zredukowanej  $\omega\tau_0$  ( $\omega = 2\pi f$ ,  $\tau_0 = \varepsilon_0\varepsilon_{\perp}/\sigma_{\perp}$ ) dla trzech różnych temperatur: 85°C ( $T^* = 0,40$ ) 87°C ( $T^* = 0,66$ ) i 88°C ( $T^* = 0,80$ ), a na rysunku 33 zależność krytycznej liczby falowej  $q_c$  ( $|q_c| = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ ) od częstotliwości zredukowanej  $\omega\tau_0$  dla tych samych wartości temperatury. Krytyczną liczbę falową  $q_c$  przestawiono w jednostkach  $[\pi/d]$  ( $d$  – grubość warstwy nematycznej), co umożliwia porównanie uzyskanych wyników z przewidywaniami teorii (wartościami teoretycznymi).



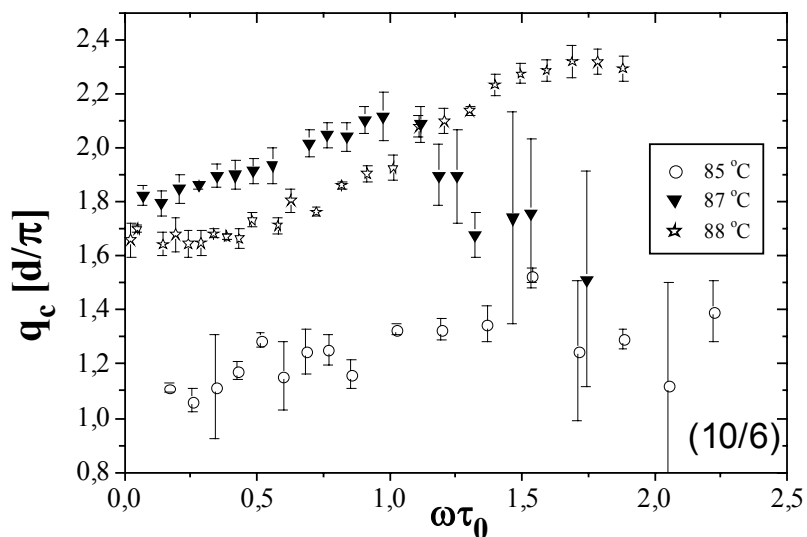
**Rysunek 32** Zależność kąta nachylenia rolek  $\alpha$  względem normalnej do direktora od częstotliwości  $\omega\tau_0$  dla substancji (10/6) dla trzech wartości temperatury:  $T=85^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,40$ ),  $T=87^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,66$ ),  $T=88^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,80$ ).

Dla temperatury  $T = 88^{\circ}\text{C}$  ( $T^* = 0,80$ ) zarówno zależność  $|q_c(\omega\tau_0)|$  jak i kąta  $\alpha(\omega\tau_0)$  zgadza się z przewidywaniami teorii dla zakresu częstotliwości do  $\omega\tau_0 = 1,6$  (zarówno w charakterze krzywej, jak i otrzymanych wartości). Obserwujemy punkt Lifshitz'a  $f_L$  dla  $\omega\tau_0 = 0,66$  (poniżej tej częstotliwości obserwowano rolki skośne, a powyżej rolki prostopadłe) (rysunek 32). Przejście z klasycznej do nieklasycznej elektrokonwekcji dla częstotliwości  $\omega\tau_0 = 1,60$  odbywa się w sposób ciągły poprzez współistnienie rolek prostopadłych z rolkami o dużym kącie nachylenia (elektrokonwekcja nieklasyczna). Wraz ze zwiększaniem

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

częstotliwości procentowa zawartość obserwowanych rolek skośnych względem rolek prostopadłych znacznie wzrastała. Tym samym obserwujemy zmniejszanie się wartości  $|q_c|$  (rys. 33) i niewielki wzrost kąta nachylenia  $\alpha$  powyżej częstotliwości  $\omega\tau_0 = 1,60$ . Dla temperatury  $87^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,66$ ) krytyczna liczba falowa ma swoje maksimum dla  $\omega\tau_0 \approx 1$ . Częstotliwość ta (nazwijmy ją *częstotliwością separującą*) oddziela klasyczną elektrokonwekcję (obraz kratkowy – niższe częstotliwości) od nieklasycznej elektrokonwekcji (rolki skośne – wyższe częstotliwości) (rys. 32). Zachowanie się rolek (gwałtowna zmiana ich kąta nachylenia) wskazuje na pojawienie się nowej struktury dla częstotliwości  $\omega\tau_0 = 1$ . Jest to zauważalne nawet pomimo dużego rozrzutu punktów pomiarowych spowodowanych mniejszą regularnością obrazu elektrokonwekcyjnego.

Częstotliwość separująca, dla której  $|q_c|$  ma swoje maksimum, a kąt  $\alpha$  punkt „załamania” przesuwa się ku niższym częstotliwościom wraz z obniżaniem temperatury i dla  $T = 86^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,53$ ) obserwujemy już tylko elektrokonwekcję nieklasyczną. Dla temperatury  $85^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,40$ ) krytyczna liczba falowa i kąt nachylenia rolek stają się niezależne od częstotliwości w granicach niepewności pomiarowej. Można również zauważyć, że kierunek nachylenia rolek zmienia się znacząco podczas chłodzenia substancji; od wartości  $\alpha = 0^\circ$  dla wysokich wartości temperatury do  $\alpha = 90^\circ$  dla temperatury  $T = 85^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,40$ ), kiedy to rolki stają się równoległe do inicjującego kierunku direktora.



**Rysunek 33** Zależność krytycznej liczby falowej  $q_c$  od częstotliwości  $\omega\tau_0$  dla substancji (10/6) dla trzech wartości temperatury:  $T=85^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,40$ ),  $T=87^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,66$ ),  $T=88^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,80$ ).

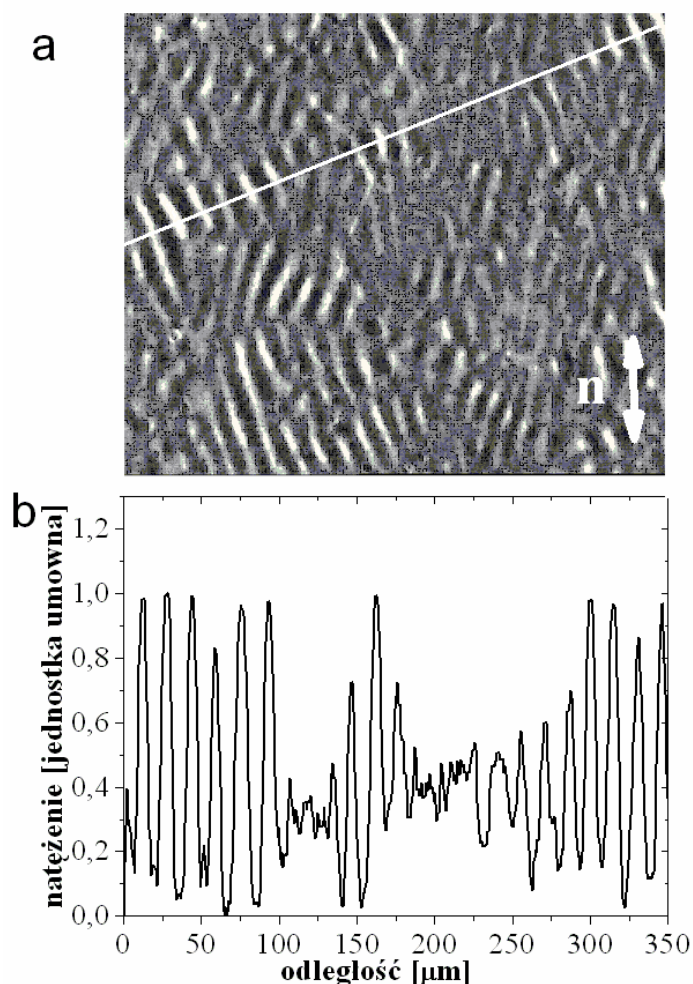
Podsumowując: wartość częstotliwości separującej obniża się wraz z obniżaniem temperatury. Dla temperatury  $T=86^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,53$ ), gdzie anizotropia przewodności przyjmuje



wartości dodatnie, można obserwować już jedynie rolki równoległe (lub nieklasyczne rolki skośne). Powyżej tej temperatury możemy obserwować zarówno obrazy elektrokonwekcji klasycznej, jak i obrazy elektrokonwekcji nieklasycznej, a poniżej jedynie obrazy elektrokonwekcji nieklasycznej.

#### IV.4.3. Pomiary kontrastu

Jak już było wspomniane, obraz rolek równoległych dla napięcia progowego jest mniej wyraźny niż dla rolek prostopadłych, a kontrast dużo niższy. Najlepszą jakość obrazu i najlepszy kontrast otrzymano dla układu polaryzatora i analizatora prostopadłych względem siebie z kierunkiem polaryzatora równoległym do direktora, a analizatora prostopadle do niego.

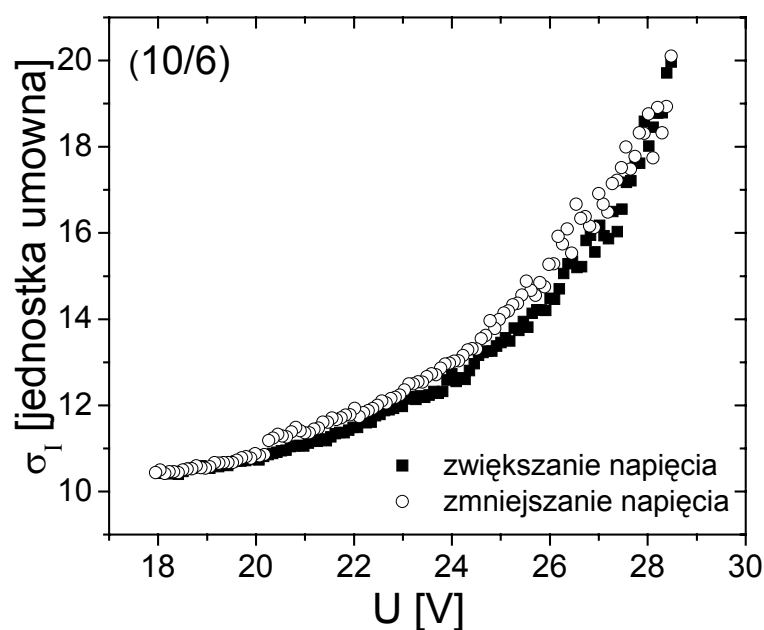


Rysunek 34 Zdjęcie rolek elektrokonwekcji nieklasycznej (rolki skośne) (a) zrobione przy użyciu skrzyżowanych polaroidów i profil natężenia (b) wzdłuż linii odniesienia (białej linii z rysunku 34a) dla substancji (10/6) dla  $T=85^{\circ}\text{C}$  ( $T^*=0,4$ ),  $f=100\text{Hz}$  ( $\omega\tau_0=0,42$ ) i parametru  $\varepsilon$  (wzór 30) -  $\varepsilon=0,32$ . Kierunek direktora  $n$  wskazuje biała strzałka; kierunek polaryzatora jest równoległy do direktora.

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

Pomiary kontrastu były utrudnione z powodu nietypowego zachowania się rolek równoległych. Dla napięcia progowego początkowe formowanie się obrazu przebiegało zupełnie inaczej niż dla rolek prostopadłych. Rolki równoległe (jak i nieklasyczne rolki skośne) pojawiały się najczęściej w sposób ciągły, ale lokalnie w postaci „łat” składających się z kilkunastu rolek. „Łaty” konwekcyjne przedzielone były przez obszary niekonwekcyjne. Powyżej napięcia progowego całkowity obraz stawał się dynamiczny, a obszary konwekcyjne i niekonwekcyjne mieszały się. Taka struktura wypełniała całą próbkę - nie zaobserwowano istnienia frontu, który oddzielałby obszar konwekcyjny od niekonwekcyjnego. Rysunek 34 prezentuje przestrzenną niejednorodność rolek nieklasycznych dla substancji (10/6), dla częstotliwości  $f = 100$  Hz ( $\omega\tau_0 = 0,42$ ) oraz  $\varepsilon = 0,32$ . Na rysunku 34b pokazany jest profil natężenia wzdłuż linii odniesienia (białej linii na rysunku 34a – prostopadłej do rolek).

Dla danej lokalizacji natężenie światła wzrasta w sposób ciągły wraz z napięciem (nie zaobserwowano skoku). Przejście ze stanu niekonwekcyjnego do stanu konwekcyjnego odbywa się płynnie (rys. 35).



Rysunek 35 Zmiany wartości odchylenia standartowego  $\sigma_1$  wraz ze zmianą napięcia  $U$  (kwadraty – odpowiadają zwiększaniu napięcia, otwarte kółka – zmniejszaniu napięcia); substancja (8/7),  $T = 78^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,46$ ),  $f = 60$  Hz.

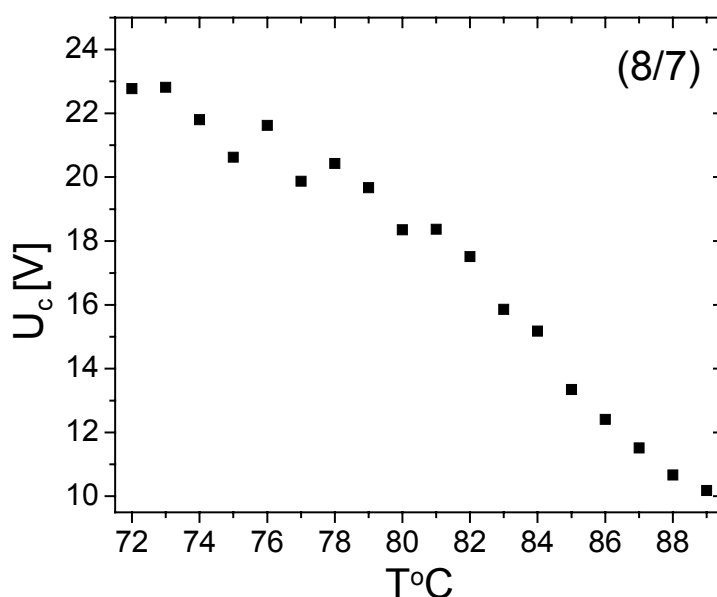
Pomiary kontrastu wykonane były w następujący sposób. Dla ustalonej temperatury i częstotliwości wykonano sekwencje zdjęć zwiększając napięcie z krokiem  $\Delta U = 0,018$  V.

Następnie, używając przygotowanego programu w środowisku Matlab, wyliczono kontrast na dwa sposoby:

1. jako funkcję natężenia  $K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$ , (gdzie  $I_{\max}$  maksymalne natężenie światła, a  $I_{\min}$  – minimalne natężenie światła),
2. oraz jako odchylenie standardowe natężenia światła  $\sigma_I$ .

Z powodu opisywanego powyżej zachowania się rolek nieklasycznych, drugi sposób obliczania kontrastu (polegający na śledzeniu zmian wartości odchylenia standardowego) okazał się bardziej miarodajny podczas dalszej analizy obrazów.

Pomiary kontrastu można wykorzystać do wyznaczenia dokładnej wartości napięcia progowego. Wartość napięcia progowego odpowiada wartości w punkcie przecięcia się prostej dopasowanej do początkowej krzywej narastania napięcia z prostą tła (prosta równoległa do osi napięcia). Na rysunku 36 przedstawiono wyznaczone w ten sposób wartości napięcia progowego w funkcji temperatury dla substancji (8/7). Pomiary wykonane były dla częstotliwości 60 Hz.



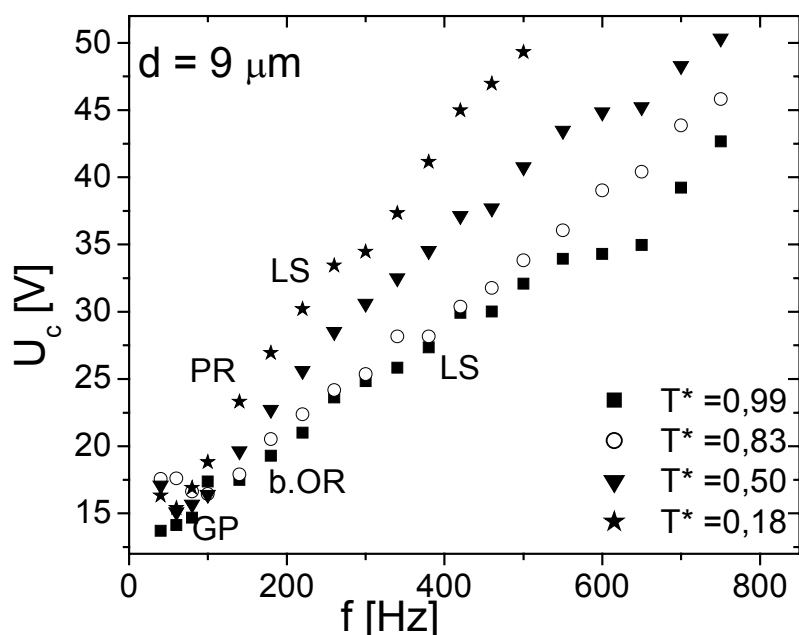
Rysunek 36 Zmiany wartości napięcia progowego z temperaturą dla substancji (8/7).  $U_c$  wyznaczone za pomocą zmian kontrastu. Częstotliwość pomiarowa  $f = 60$  Hz.

#### IV.4.4. Porównanie wartości napięcia progowego $U_c$ uzyskanego dla różnych grubości filmu nematycznego

Dla substancji (8/7) badany był przebieg zależności napięcia progowego od częstotliwości uzyskanych dla różnych grubości filmu nematycznego próbek. Przebadano próbki o grubości od 3  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$ . Dla próbek o grubości poniżej 7  $\mu\text{m}$  nie obserwowano żadnych obrazów elektrokonwekcyjnych. Dla próbek o grubości pomiędzy 7  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  obserwowanym obrazem były rolki równoległe. Natomiast dla grubości powyżej 20  $\mu\text{m}$  zamiast rolek

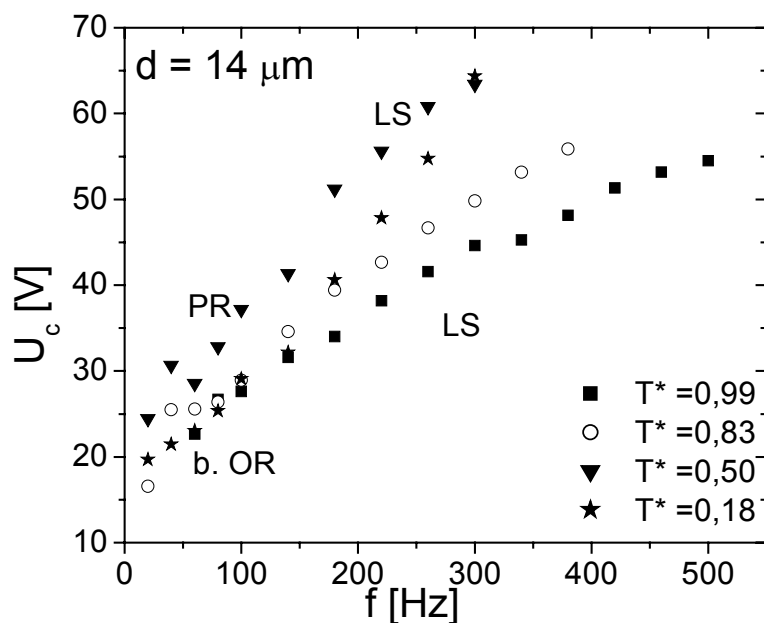
równoległych pojawiły się struktury zlokalizowane. W pracy, do porównań i dla zobrazowania zjawiska wybrano trzy różne grubości ( $9\ \mu\text{m}$ ,  $14\ \mu\text{m}$  i  $34\ \mu\text{m}$ ) i cztery wartości temperatury:  $T^* = 0,99$ ,  $T^* = 0,83$ ,  $T^* = 0,50$  oraz  $T^* = 0,18$ .

Na rysunku 37 przedstawiono zależność napięcia progowego od częstotliwości dla próbki o grubości  $d = 9\ \mu\text{m}$ . Dla częstotliwości poniżej 200 Hz obserwowano rolki równoległe dla wartości temperatury  $T^* = 0,83$ ,  $T^* = 0,50$  i  $T^* = 0,18$ , a dla temperatury  $T^* = 0,99$  obraz kratkowy oraz rolki skośne o dużym kącie nachylenia względem prostopadłej do direktora ( $60^\circ - 80^\circ$ ). Dla wszystkich temperatur, dla częstotliwości powyżej 200 Hz, zaobserwowano struktury zlokalizowane.



**Rysunek 37** Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) (grubość filmu nematycznego -  $d = 9\ \mu\text{m}$ ) dla czterech wartości temperatury ( $T^*=0,99$ ,  $T^*=0,83$ ,  $T^*=0,50$  i  $T^*=0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcji nieklasycznej, GP – obraz kratkowy.

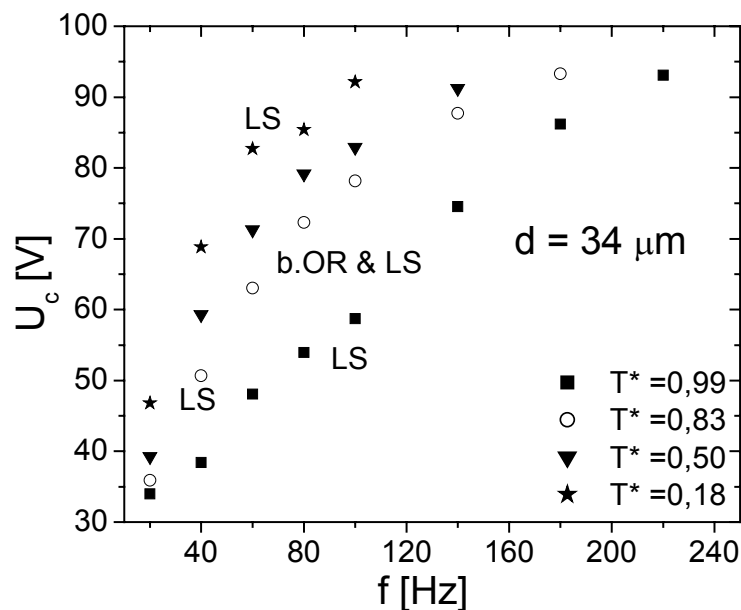
Na rysunku 38 przedstawiono zależność napięcia progowego od częstotliwości dla próbki o grubości  $d = 14\ \mu\text{m}$ . Podobnie jak dla próbki o grubości  $d = 9\ \mu\text{m}$  dla wartości temperatury  $T^* = 0,83$ ,  $T^* = 0,50$  i  $T^* = 0,18$  i dla częstotliwości poniżej 100 Hz obserwowano rolki równoległe, a dla temperatury  $T^* = 0,99$  rolki skośne o dużym kącie nachylenia względem prostopadłej do direktora ( $60^\circ - 80^\circ$ ). Dla wszystkich wartości temperatury i dla częstotliwości powyżej 100 Hz zaobserwowano struktury zlokalizowane.



Rysunek 38 Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) (grubość filmu nematycznego -  $d = 14 \mu\text{m}$ ) dla czterech wartości temperatury ( $T^*=0,99$ ,  $T^*=0,83$ ,  $T^*=0,50$  i  $T^*=0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcji nieklasycznej.

Natomiast dla próbki o grubości  $d = 34 \mu\text{m}$  (rys. 39) dla wszystkich wartości temperatury i całego zakresu częstotliwości  $f$  obserwowano struktury zlokalizowane. Zdarzało się, że struktury te współistniały z rolkami równoległymi, jednakże jako pierwsze (jako obraz pierwszorzędowy) pojawiały się struktury zlokalizowane. W sporadycznych przypadkach niemożliwym było określenie, który z obrazów pojawia się jako pierwszy.

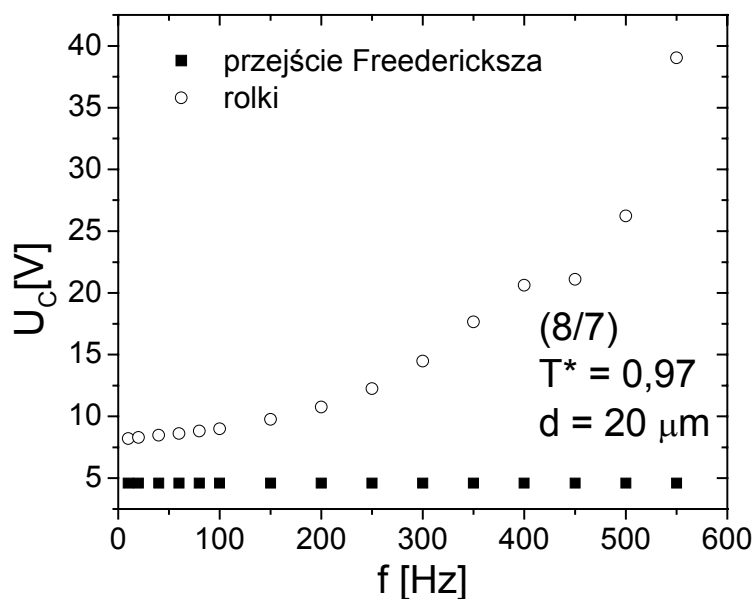
Podsumowując, możemy zauważyć, że dla próbek o grubości filmu nematycznego od  $8 \mu\text{m}$  do  $30 \mu\text{m}$ , przebieg zależności napięcia progowego od częstotliwości ma podobny charakter i obserwowane są głównie rolki równoległe lub nieklasyczne rolki skośne dla niższych częstotliwości oraz struktury zlokalizowane dla wyższych częstotliwości.



Rysunek 39 Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) (grubość filmu nematycznego -  $d = 34 \mu\text{m}$ ) dla czterech wartości temperatury ( $T^* = 0,99$ ,  $T^* = 0,83$ ,  $T^* = 0,50$  i  $T^* = 0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcji nieklasycznej.

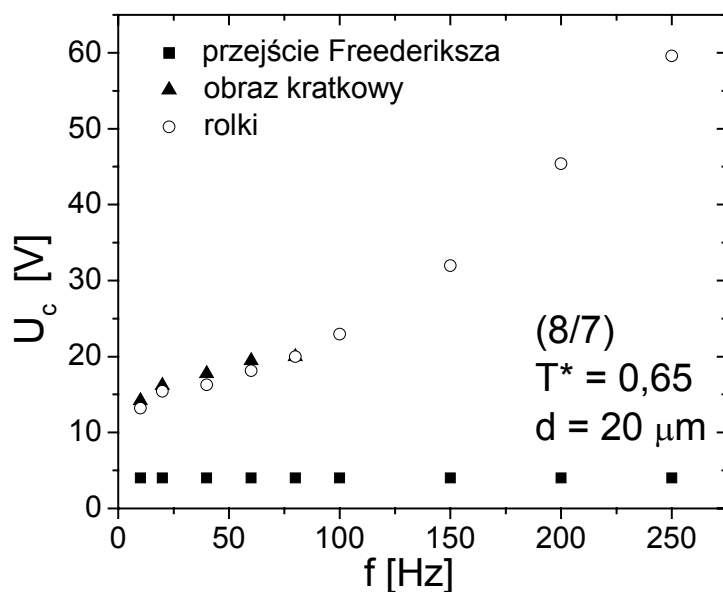
#### IV.4.5. Próbkki o orientacji homeotropowej i hybrydy

Dla substancji (8/7) przygotowano również próbki w geometrii „sandwich” o orientacji homeotropowej i orientacji „hybrydy” (rozdział II.2). Do otrzymania orientacji homeotropowej nałożono na płytkę szklaną substancję ODS ( $n$  – oktadecylotrietoksylan). Ponieważ dla orientacji homeotropowej (i po części dla „hybrydy”), bez dodatkowego czynnika porządkującego, rolki formują się we wszystkich kierunkach, przygotowanie takich próbek miało na celu wykazanie, że elektrokonwekcja wystąpi również w tych przypadkach. Pomiar wykonano dla próbki homeotropowej związku (8/7) o grubości warstwy  $d = 20 \mu\text{m}$  dla sześciu wartości temperatury ( $T^* = 0,97$ ;  $T^* = 0,81$ ;  $T^* = 0,65$ ;  $T^* = 0,49$ ;  $T^* = 0,32$  i  $T^* = 0,16$ ). Podstawowym parametrem było sprawdzanie zależności napięcia progowego od częstotliwości  $f$ . Na rysunkach 40, 41, 42 przedstawiono zależność napięcia progowego od częstotliwości  $f$  dla trzech wybranych wartości temperatury:  $T^* = 0,97$  (rys. 40),  $T^* = 0,65$  (rys. 41),  $T^* = 0,32$  (rys. 42). W każdym z przypadków, przy zwiększaniu napięcia jako pierwszy efekt zaobserwowano przejście Freedericksza. Zjawisko to jest niezależne od temperatury i obserwowane było dla napięcia 4 V. Natomiast wartość napięcia progowego, dla którego obserwowano rolki, zwiększała się wraz z obniżaniem temperatury. Dla częstotliwości  $f = 20 \text{ Hz}$  wartość napięcia progowego zwiększała się od 8 V (dla  $T^* = 0,97$ ) do 22 V (dla  $T^* = 0,32$ ). Dla najniższej temperatury  $T^* = 0,16$ , nie udało się wiarygodnie wyznaczyć wartości napięcia progowego (z powodu zbyt niskiego kontrastu).

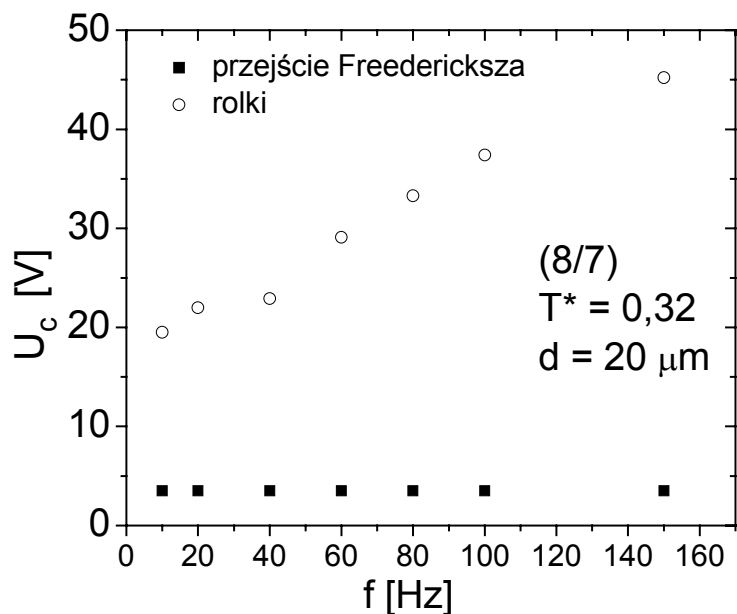


Rysunek 40 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (8/7) ( $d=20 \mu\text{m}$ ,  $T^*=0,97$ ). Orientacja homeotropowa.

Dla wartości temperatury ze środka przedziału fazy nematycznej, np. dla przedstawionej na rysunku 41 temperatury  $T^* = 0,65$ , poza przejściem Freedericksza i rolkami zaobserwowano pojawienie się również obrazu kratkowego. W zakresie niższych częstotliwości ( $f < 100 \text{ Hz}$ ) pojawiał się on prawie równocześnie z obrazem rolek.

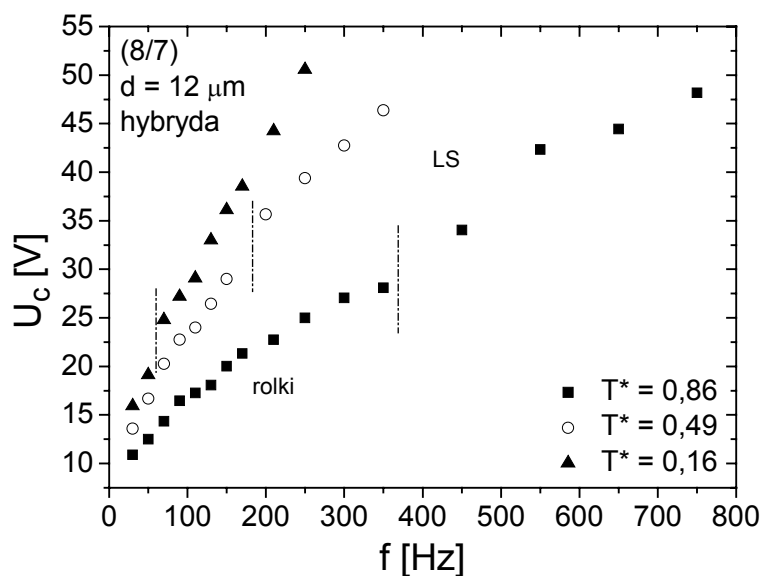


Rysunek 41 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (8/7) ( $d=20 \mu\text{m}$ ,  $T^*=0,65$ ). Orientacja homeotropowa.



Rysunek 42 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (8/7) ( $d=20 \mu\text{m}$ ,  $T^*=0,32$ ). Orientacja homeotropowa.

Na rysunku 43 przedstawiono zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla orientacji „hybrydy”. Badaną substancją był związek (8/7) o grubości próbki  $d = 12 \mu\text{m}$ . Pomiary wykonano dla trzech różnych temperatur:  $T^* = 0,86$ ,  $T^* = 0,49$  oraz  $T^* = 0,16$ . Pionowymi, przerywanymi liniami oddzielono przedziały częstotliwości, dla których obserwowano inne obrazy elektrokonwekcyjne (rolki dla niższych częstotliwości, oraz struktury zlokalizowane dla częstotliwości wyższych). Wartości częstotliwości oddzielających te dwa obszary są następujące: dla  $T^* = 0,86 - f = 350 \text{ Hz}$ , dla  $T^* = 0,49 - f = 200 \text{ Hz}$  i dla  $T^* = 0,16 - f = 90 \text{ Hz}$ .

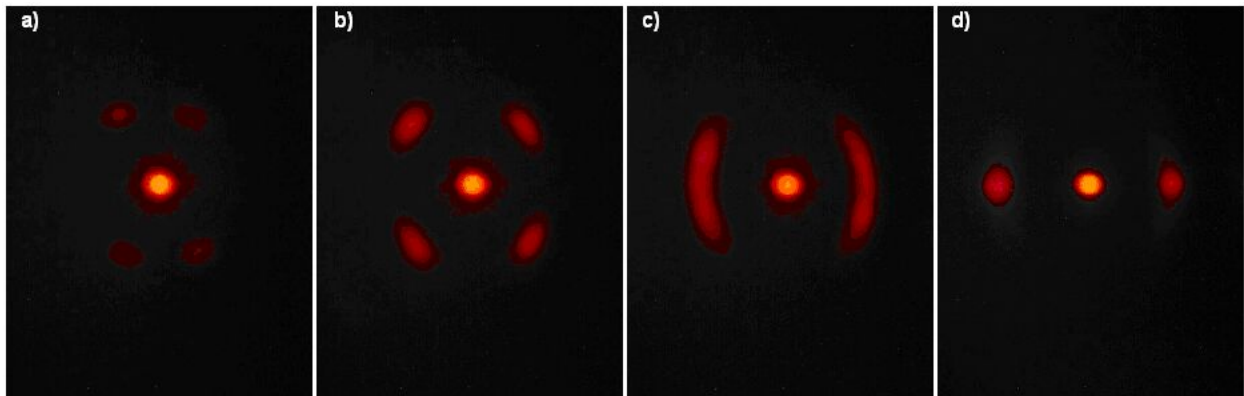


Rysunek 43 Zależność napięcia progowego  $U_c$  od częstotliwości  $f$  dla substancji (8/7) ( $d=12 \mu\text{m}$ ,  $T^*=0,16$ ,  $T^*=0,49$ ,  $T^*=0,86$ ). Orientacja hybrydy.



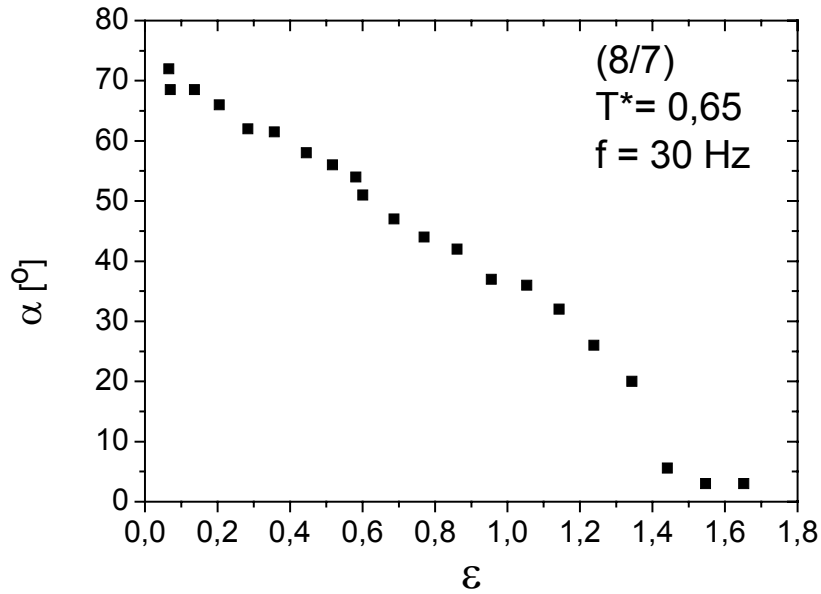
#### IV.4.6 Dyfrakcja optyczna dla próbki planarnej

Do obserwacji dyfrakcji optycznej użyto substancji (8/7) o grubości próbki  $d = 11 \mu\text{m}$  i orientacji planarnej. Układ pomiarowy do obserwacji dyfrakcji opisany został w rozdziale IV.3.2. Pojawiający się na ekranie obraz prążków dyfrakcyjnych był równocześnie porównany z obrazem uzyskiwanym na ekranie oscyloskopu. Prążki obserwowane były w poziomie (elektrokonwekcja klasyczna) i pionie (elektrokonwekcja nieklasyczna).

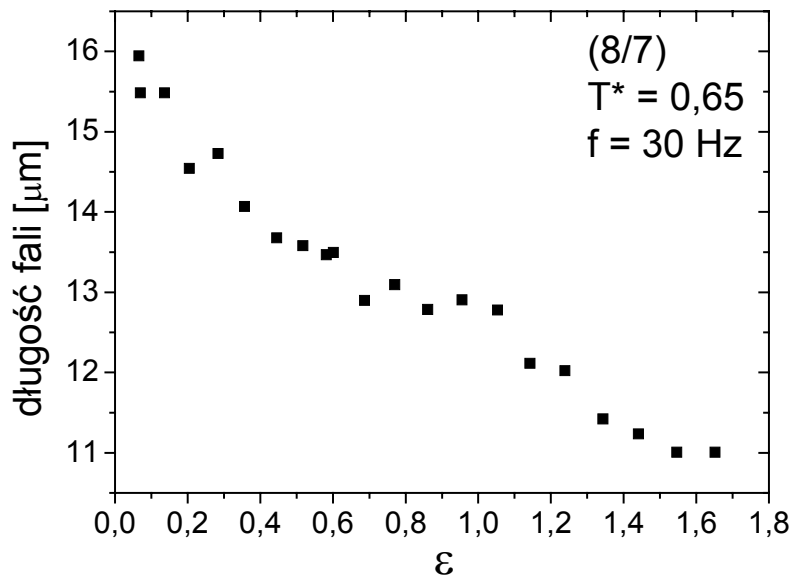


**Rysunek 44** Obraz dyfrakcyjny dla substancji (8/7) (orientacja planarna, grubość próbki  $d=11 \mu\text{m}$ ; temperatura  $T^*=0,65$ , częstotliwość  $f=30 \text{ Hz}$ ); (a)  $\varepsilon=0,28$ , (b)  $\varepsilon=0,69$ , (c)  $\varepsilon=1,24$ , (d)  $\varepsilon=1,77$ .

Na rysunku 44 przedstawione zostały obrazy dyfrakcyjne dla substancji (8/7), o orientacji planarnej i grubości próbki  $d = 11 \mu\text{m}$ . Zdjęcia zostały wykonane dla temperatury  $T^* = 0,65$  i częstotliwości  $f = 30 \text{ Hz}$ . Czynnikiem zmiennym było przykładane napięcie. Położenie prążków nie zmieniało się znacząco dla przedziału wartości napięcia od napięcia progowego do napięcia odpowiadającego wartości parametru  $\varepsilon = 0,28$  (rys. 44a). Zmieniała się natomiast intensywność prążków. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym podczas zwiększania napięcia była zmiana obrazu elektrokonwekcyjnego z rolek prawie równoległych do obrazu rolek prostopadłych.



Rysunek 45 Kąt nachylenia rolek  $\alpha$  względem normalnej do direktora w zależności od  $\epsilon$  dla substancji (8/7), ( $T^* = 0,65$ ,  $f = 30$  Hz).

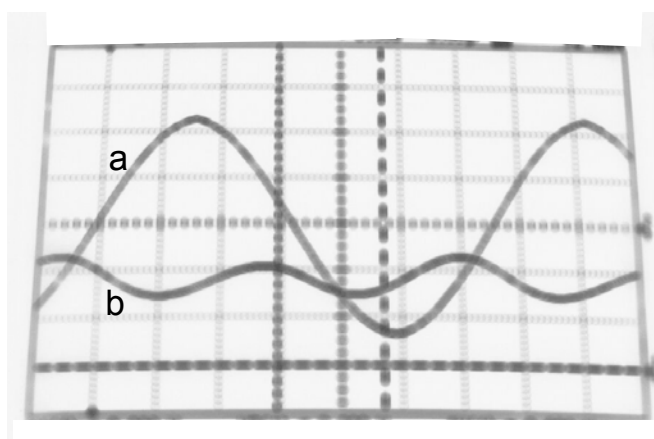


Rysunek 46 Długość fali obrazu elektrokonwekcyjnego w zależności od  $\epsilon$  dla substancji (8/7), ( $T^* = 0,65$ ,  $f = 30$  Hz,  $d = 11 \mu\text{m}$ ).

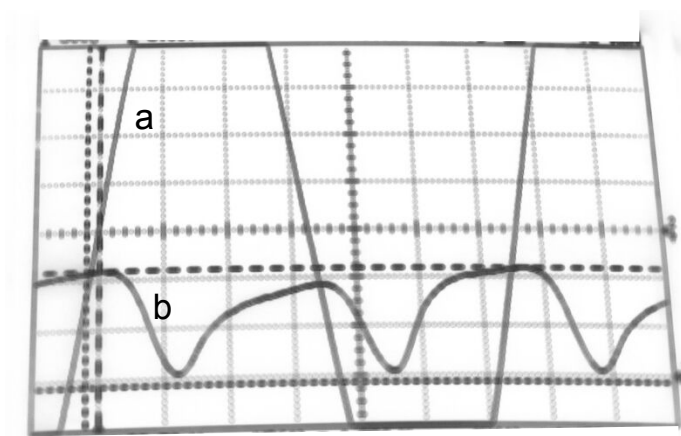
Jak widać (rys. 46) zmieniał się nie tylko kąt nachylenia rolek, ale także długość fali obrazu elektrokonwekcyjnego. Przejście z układu rolek równoległych do układu rolek prostopadłych odbywało się w sposób ciągły. Zmiana kąta nachylenia rolek względem normalnej do direktora w zależności od  $\epsilon$  przestawiona została na rysunku 45, a zmiana wartości długości fali na rysunku 46.

#### IV. EKSPERYMENT ELEKTROKONWEKCYJNY

Na rysunkach 47 i 48 przedstawione zostały przykładowe odpowiedzi próbki (sygnał dyfrakcyjny) po przyłożeniu odpowiednio wysokiego napięcia. Na rysunek 47 przedstawiona jest przykładowa odpowiedź próbki dla elektrokonwekcji klasycznej (rolki prostopadłe). Sinusoida (b) odpowiada przestrzennemu ułożeniu direktora (sygnał dyfrakcyjny). Dolna pozioma linia to „poziom 0”, czyli odpowiedź próbki bez przyłożonego napięcia. Można zauważyć, że mamy tutaj stacjonarny rozkład direktora; direktor nie nadąża za zmianami pola elektrycznego. Jest to charakterystyczne zachowanie direktora w modzie przewodności. Natomiast w przypadku elektrokonwekcji nieklasycznej (rolki równoległe – rysunek 48), widzimy, że direktor podąża za przyłożonym zmiennym napięciem elektrycznym, zmieniając swoje położenie w przestrzeni (dolna linia odpowiada „poziomowi 0”). W taki sposób direktor zachowuje się w modzie dielektrycznym.



**Rysunek 47** Przykładowy przebieg odpowiedzi próbki (obraz z oscyloskopu) – rolki prostopadłe. Substancja (8/7), ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $f = 30\text{ Hz}$ , napięcie  $U = 8\text{ V}$ ). Sygnał wymuszający (przyłożone napięcie) to sinusoida (a), sygnał odpowiedzi (sygnał dyfrakcyjny) to sinusoida (b).



**Rysunek 48** Przykładowy przebieg odpowiedzi próbki (obraz z oscyloskopu) – rolki równoległe. Substancja (8/7),  $T = 79^{\circ}\text{C}$ ,  $f = 30\text{ Hz}$ , napięcie  $U = 28\text{ V}$ . Sygnał wymuszający (przyłożone napięcie) to sinusoida (a), sygnał odpowiedzi (sygnał dyfrakcyjny) to sinusoida (b).

## V. ELEKTROKONWEKCJA – INTERPRETACJA WYNIKÓW

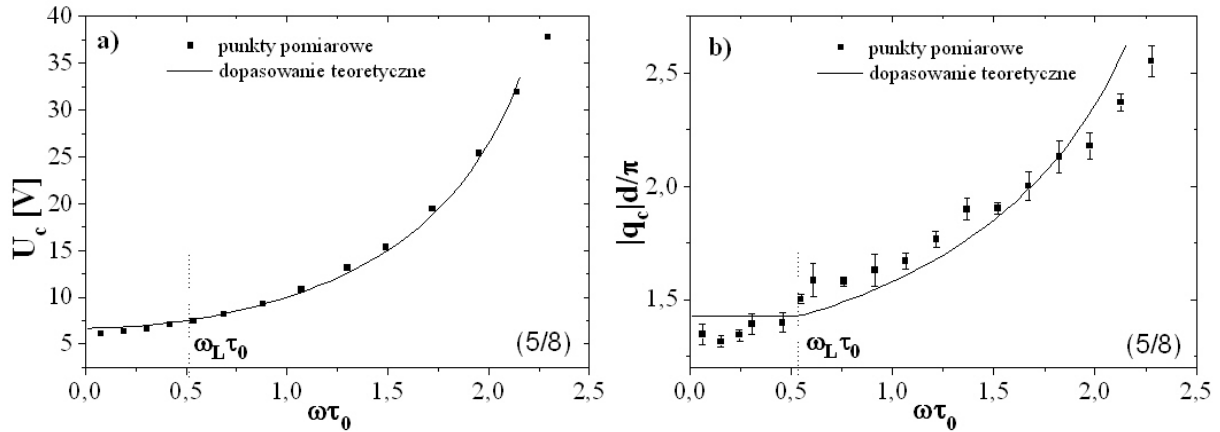
W rozdziale poniższym przedstawiono interpretację wyników dla szeregu homologicznego (n/m). Skupiono się na porównaniu jakościowym oraz ilościowym wartości napięcia progowego i krytycznej liczby falowej z przewidywaniami teoretycznymi opisującymi elektrokonwekcję klasyczną, a także podjęto próbę analizy mechanizmów molekularnych odpowiedzialnych za formowanie się rolek równoległych (elektrokonwekcja nieklasyczna).

### V.1. Porównanie wartości punktów doświadczalnych z przewidywaniami teorii dla napięcia progowego i wektora falowego w funkcji częstotliwości dla klasycznej EC (5/8, 10/6)

Porównania wartości punktów doświadczalnych z przewidywaniami teorii dla napięcia progowego  $U_c$  i modułu krytycznego wektora falowego  $|\mathbf{q}_c| = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$  w funkcji częstotliwości dla elektrokonwekcji klasycznej dokonano dla dwóch substancji (5/8) i (10/6). Dla substancji (5/8) dokonano porównania dla temperatury  $T=80^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,86$ ), a dla substancji (10/6) dla temperatury  $T=88^\circ\text{C}$  ( $T^*=0,80$ ). W drugim przypadku wybrano temperaturę, która mieści się w przedziale temperaturowym fazy nematycznej, gdzie anizotropia przewodności ma znak dodatni, i gdzie obserwowano obrazy elektrokonwekcyjne charakterystyczne dla elektrokonwekcji klasycznej.

Na rysunku 49 przedstawiono ilościowe porównanie wartości napięcia progowego oraz krytycznej liczby falowej od częstotliwości, z zależnością teoretyczną, wynikającą z linearnej analizy stabilności hydrodynamicznych układów nematycznych (numeryczna procedura Gelerkina [Plau99]). Do obliczeń teoretycznych użyto następujących, zmierzonych wcześniej doświadczalnie, parametrów: składowej prostopadłej anizotropii dielektrycznej,  $\varepsilon_{\perp} = 5,04$ , składowej równoległej anizotropii dielektrycznej,  $\varepsilon_{\parallel} = 4,79$ , grubości warstwy ciekłokrystalicznej,  $d = 10,5 \mu\text{m}$ , oraz znormalizowanej anizotropii przewodności,  $\sigma_a/\sigma_{\perp} = 0,33$ . Pozostałe parametry dobrane zostały tak, aby uzyskać jak najlepszą, jednoczesną zgodność dla  $U_c(\omega\tau_0)$  i  $|\mathbf{q}_c|(\omega\tau_0)$  (mając na uwadze również punkt Lifshitz). Należy pamiętać, że parametry te nie zostały wybrane dowolnie. Dokonano jedynie niewielkich modyfikacji wartości parametrów charakteryzujących typowe nematyki, takie jak na przykład MBBA [Bode88]. W doborze parametrów bardzo pomocna okazała się Tabela I zamieszczona w artykule W. Zimmermanna i L. Kramera [Zimm85]. W tabeli tej przedstawiono wpływ poszczególnych parametrów materiałowych na takie wielkości jak: napięcie progowe, krytyczna liczba falowa oraz punkt Lifshitz. Ostatecznie do obliczeń użyto następujących wielkości:  $k_{33}/k_{11} = 1,41$ ,  $k_{22}/k_{11} = 0,44$ ,

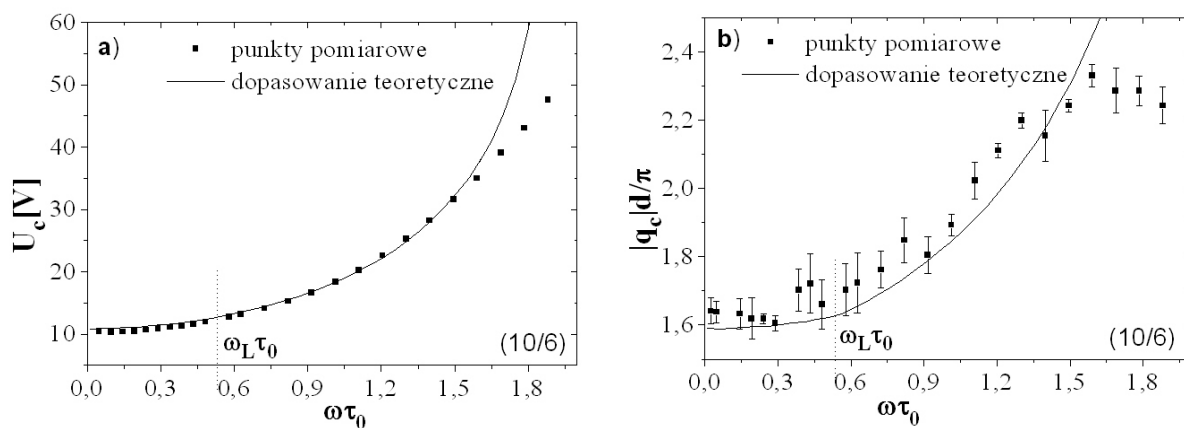
$\alpha_1/|\alpha_2| = -0,18$ ,  $\alpha_3/|\alpha_2| = -0,01$ ,  $\eta_1/|\alpha_2| = 0,14$ ,  $\eta_2/|\alpha_2| = 1,15$ . Jak widać substancja (5/8) może być bardzo dobrze opisana nie tylko jakościowo, ale także ilościowo w ramach klasycznej teorii z użyciem typowych parametrów materiałowych jedynie niewiele różniących się od parametrów MBBA [Bode88].



**Rysunek 49** Porównanie zależności wartości napięcia progowego  $U_c$  (a) oraz krytycznej liczby falowej  $|q_c|$  (b) od częstotliwości znormalizowanej  $\omega\tau_0$  z wytycznymi teorii dla substancji (5/8) ( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 0,86$ ).

Podobnych obliczeń dokonano dla substancji (10/6). Na rysunku 50 przedstawiono wyniki teoretycznej, linearnej analizy stabilności i danych eksperymentalnych dla temperatury  $T = 88^\circ\text{C}$  ( $T^* = 0,80$ ). Do obliczeń użyto następujących, zmierzonych parametrów: składowej prostopadłej anizotropii dielektrycznej,  $\varepsilon_\perp = 4,27$ , składowej równoległej anizotropii dielektrycznej,  $\varepsilon_\parallel = 4,14$ , grubości warstwy ciekłokrystalicznej,  $d = 10,5 \mu\text{m}$  oraz znormalizowanej anizotropii przewodności,  $\sigma_a/\sigma_\perp = 0,17$ .

Pozostałe parametry zostały dobrane tak aby otrzymać najlepsze, jednoczesne dopasowanie dla  $U_c(\omega\tau_0)$  i  $|q_c|(\omega\tau_0)$ . Użyto:  $k_{33}/k_{11} = 1,31$ ,  $k_{22}/k_{11} = 0,44$ ,  $\alpha_1/|\alpha_2| = -0,09$ ,  $\alpha_3/|\alpha_2| = 0,01$ ,  $\eta_1/|\alpha_2| = 0,24$ ,  $\eta_2/|\alpha_2| = 1,23$ . Parametry te mają zbliżone wartości do tych dla substancji (5/8). Wyjątek stanowi dodatni znak  $\alpha_3$ . Przeciwny znak  $\alpha_3$  może być spowodowany wpływem fazy smektycznej (poprzedzającej fazę nematyczną) dla substancji (10/6) (co nie występuje dla substancji (5/8)). Wpływ fazy smektycznej na współczynniki lepkości jest znanym zjawiskiem opisanym w literaturze [Knep81], [Knep82]. Użycie powyższych parametrów daje zadawalającą ilościową zgodność modelu klasycznego elektrokonwekcji z danymi eksperymentalnymi. Rozbieżność obserwowana (rys. 50) dla wysokich częstotliwości ( $\omega\tau_0 \geq 1,60$ ) spowodowana jest zapewne pojawieniem się nieklasycznej elektrokonwekcji w tym zakresie częstotliwości.



Rysunek 50 Porównanie zależności wartości napięcia progowego  $U_c$  (a) oraz krytycznej liczby falowej  $|q_c|$  (b) od częstotliwości znormalizowanej  $\omega\tau_0$  z wytycznymi teorii dla substancji (10/6) ( $T = 88^\circ\text{C}$ ,  $T^* = 0,80$ ).

Tabela 3 Tabela zbiorcza parametrów dopasowania dla substancji: (5/8) i (10/6) oraz MBBA [Bode88].

Substancja/ Parametr	MBBA	(5/8)	(10/6)
$\varepsilon_{\parallel}$	4,72	4,79	4,14
$\varepsilon_{\perp}$	5,25	5,04	4,27
$\sigma_a/\sigma_{\perp}$	0,5	0,33	0,17
$k_{33}/k_{11}$	1,29	1,41	1,31
$k_{22}/k_{11}$	0,63	0,44	0,44
$\alpha_1/ \alpha_2 $	-1,16	-0,18	-0,09
$\alpha_3/ \alpha_2 $	-0,01	-0,01	0,01
$\eta_2/ \alpha_2 $	1,23	1,15	1,23
$\eta_1/ \alpha_2 $	0,21	0,14	0,24

## V.2. Mechanizm izotropowy

Jak wspomniano we wstępie (rozdział I), mechanizm izotropowy może być odpowiedzialny za powstawanie obrazów elektrokonwekcyjnych. Pierwsze wzmianki na ten temat pochodzą z lat 60-tych poprzedniego stulecia [Feli69]. Aby wytłumaczyć to zjawisko, rozpatrzmy daczego w płynie izotropowym znajdującym się w zewnętrznym polu elektrycznym pojawia się przepływ. Załóżmy, że płyn znajduje się pomiędzy okładkami kondensatora płaskiego (rozdział II.2, rysunek 4), czyli w tzw. geometrii „sandwich”. Do okładek kondensatora przykładamy napięcie. Wygenerowany ruch płynu izotropowego nie jest łatwo zaobserwować. Pomocną w tej obserwacji może być wstrzyknięta mikroskopijna cząstka lub bąbelki powietrza. Inną metodą wizualizacji przepływu może być fotochromowy organiczny rozpuszczalnik, umieszczony w płynie. Istnieją też bardziej skomplikowane metody, takie jak np. Dopplerowskie rozproszenie światła.

Po wprowadzeniu kilku uproszczeń takich jak pominięcie siły grawitacji, gradientu ciśnienia, założeniu nieściśliwości płynu, zjawisko to można ostatecznie opisać następującym układem równań [Blin86]; równaniem Navier’a – Stokes’a, ale przy założeniu małych prędkości płynu:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{Q_e E}{\rho} = 0 \quad (51)$$

oraz równaniem ciągłości przepływu:

$$\text{div} \mathbf{v} = 0. \quad (52)$$

Ponieważ gęstość ładunku zależy nie tylko od zewnętrznego pola elektrycznego, ale także prędkości naładowanego płynu, potrzebujemy jeszcze równania opisującego prawo zachowania ładunku:

$$\frac{\partial Q_e}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j} = 0. \quad (53)$$

Gęstość prądu, poza częścią omową, zawiera także składnik konwekcyjny wynikający z przemieszczaniem się ładunków pod wpływem ruchu płynu ( $\mathbf{j}_{\text{conv}}$ ), oraz składnik dyfuzyjny wynikający z gradientu stężenia nośników ładunków ( $\mathbf{j}_{\text{dif}}$ ):

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{j}_{\text{conv}} + \mathbf{j}_{\text{dif}}. \quad (54)$$

Sprężenie pomiędzy ładunkami a siłą pola elektrycznego można opisać równaniem Maxwella:

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{4\pi Q_e}{\varepsilon}. \quad (55)$$

Powyższy układ pięciu równań był rozwiązywany dla wielu przypadków odpowiadających różnym eksperymentom. W słabym polu płyn przewodzi ładunki, ale sam w sobie jest

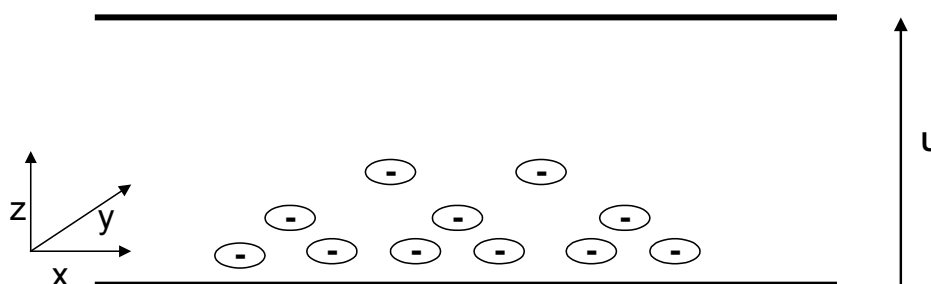
nieruchomy (rozwiązaniem równań jest  $\mathbf{v} = 0$ ). Wraz ze zwiększaniem wartości pola elektrycznego pojawia się niejednorodny rozkład przestrzenny ładunku  $Q_e$  oraz pola  $\mathbf{E}$  z powodu dryftu nośników ładunku do elektrod oraz/lub wstrzykiwaniu ładunków z elektrod. Gdy osiągnięte jest minimum energii poruszającego się płynu ( $\mathbf{v} \neq 0$ ) rozwiązanie układu równań prowadzi do ciekawej sytuacji, w której uzyskane pole krytyczne uważane jest za pole progowe dla powstania niestabilności elektrohydrodynamicznych.

Możemy wyodrębnić dwa różne mody dla mechanizmu izotropowego [Blin86]:

- pojawienie się niestabilności wywołanych wstrzyknięciem nośników z elektrod,
- pojawienie się niestabilności spowodowane procesami elektrolitycznymi.

Przypadek 1: niestabilności wywołane wstrzyknięciem nośników z elektrod.

Przypuśćmy, że dochodzi do wstrzyknięcia elektronów z katody. Elektrony te łączą się z elektrycznie obojętymi molekułami płynu, przekształcając je w jony ujemne (rys. 51).



Rysunek 51 Geometria oraz układ współrzędnych przy rozpatrywaniu mechanizmu izotropowego.

Następuje zwiększenie gęstości ładunków  $Q_e(z)$  w pobliżu katody, gdzie tworzy się warstwa ładunków. Siła  $Q_e(z)E$  skierowana do anody oddziałuje na warstwę ładunków  $Q_e(z)$ , którą możemy traktować za jednorodną na małej odległości. Siła próbuje przesunąć warstwę naładowanego elektrycznie płynu w kierunku anody, ale nie ma tam wolnego miejsca. Płyn uznajemy za nieściśliwy. Sytuacja ta przypomina przypadek termokonwekcji (gdzie cieplejsza warstwa płynu próbuje przesunąć warstwę zimniejszą). Ponieważ próbka jest szczelnie sklejona, w ramach kompromisu otrzymujemy kołowy, konwekcyjny przepływ płynu. Dochodzi do zaburzenia początkowego, jednorodnego rozłożenia ładunków wzdłuż osi  $x$ , ponieważ jony ujemne przenoszone są w kierunku anody przez wir płynu. W konsekwencji otrzymujemy obraz elektrokonwekcyjny przypominający obraz kratkowy termokonwekcji Benarda.



Napięcie progowe, przy dowolnej ilości wstrzykniętych ładunków wynosi [Blin86]:

$$U_c = \pi \frac{\eta \mu}{\varepsilon}, \quad (56)$$

gdzie:  $\eta$  - współczynnik lepkości,  
 $\mu$  - ruchliwość jonów,  
 $\varepsilon$  - przenikalność elektryczna ośrodka.

Powyższy wzór otrzymano przy następujących założeniach: składowa z prędkości płynu jest rozpatrywana jako harmonicznie zależna od współrzędnej  $x$  ( $v_z(x) = v_z \cos(\frac{\pi}{d}x)$ ). Jako średnicę wiru przyjęto grubość próbki  $d$ . W ten sposób równanie (51) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{v_z}{\tau_v} - \frac{qE_z}{\rho} = 0, \text{ gdzie } \tau_v = \frac{\rho d^2}{\eta \pi^2} \text{ czas relaksacji dla hydrodynamicznego wiru o średnicy } d.$$

W równaniu (53) można pominąć składową dyfuzyjną gęstości prądu. Po przekształceniach otrzymujemy:  $\frac{\partial Q_e}{\partial t} + \frac{Q_e}{\tau_0} + \alpha_g v_z = 0$ , gdzie:  $\tau_0$  to czas relaksacji ładunku przestrzennego

$$(\tau_0 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}) \text{ a } \alpha_g \text{ to gradient gęstości wstrzykniętych ładunków } (\alpha_g = \frac{\partial Q_e}{\partial z}).$$

Przyjmujemy również, że powyżej napięcia progowego, wartości  $v$  i  $Q_e$  wzrastają wykładniczo, a poniżej zanikają wykładniczo. W ten sposób dostajemy równanie na pole krytyczne dla danego gradientu wstrzykniętych ładunków. Przy uwzględnieniu liniowego rozkładu wstrzykniętych ładunków wzdłuż grubości próbki (napięcie progowe niezależne od grubości próbki), oraz założeniu, że przewodność płynu zależy jedynie od ruchliwości nośników - otrzymujemy równanie na napięcie progowe (56).

Równanie 56 różni się od dokładnego teoretycznego wyrażenia tylko współczynnikami, wynikającymi z obliczeń numerycznych. Wartość wyrażenia  $\frac{\eta \mu}{\varepsilon}$  jest rzędu 1 V. Wartości eksperymentalne mogą być nawet o kilka rzędów większe (mogą wynosić od kilku woltów do setek woltów). Obserwowane różnice pomiędzy teorią i doświadczeniem nie zaskakują; są wynikiem przyjęcia wielu uproszczeń w przeprowadzanej analizie.

Powróćmy do ciekłych kryształów. Jeżeli wypełnimy próbkę nematycznym ciekłym kryształem, charakteryzującym się anizotropią lepkości, to prędkość i rozkład ładunków będzie zależał od początkowego ułożenia direktora. Jeżeli dyrektor jest równoległy do jednej z osi w płaszczyźnie  $(xy)$  to w idealnym przypadku powinniśmy dostać jednowymiarowy cylindryczny wir. Jednakże dużo częściej obserwowany jest mniej uporządkowany obraz wiru.

Należy podkreślić, że w przypadku nematycznych ciekłych kryształów ruch anizotropowego płynu znacząco wpływa na orientację direktora. Direktor ulega rotacji pod wpływem momentu siły hydrodynamicznej. Moment ten jest proporcjonalny do gradientu prędkości ( $\Gamma_{hydrodynamic} \propto k\nabla v$ , gdzie  $k$  – współczynnik tarcia, wyrażony w jednostkach lepkości i zależny od geometrii pomiaru). Reorientacji direktora w hydrodynamicznym przepływie towarzyszy widoczna lokalnie zmiana współczynnika załamania spowodowana dużą wartością anizotropii optycznej ciekłych kryształów. Przestrzenne obrazy o dużym gradiencie prędkości są łatwo obserwowalne pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Analogiczne obserwacje można dokonać dla cholesterolowych ciekłych kryształów i smektyków C, gdzie procesom elektrokonwekcyjnym towarzyszą odpowiednie obrazy optyczne. Ponieważ faza smektyka A ma specyficzne wartości elastyczne, orientacja direktora może zmieniać się tylko przy bardzo silnym gradiencie prędkości. W tym przypadku obserwuje się charakterystyczne obrazy defektów strukturalnych. Dla małych prędkości przepływów nie obserwuje się obrazów optycznych.

Przypadek 2: niestabilności spowodowane procesami elektrolitycznymi.

Ten przypadek niestabilności wykryto w eksperymentach z cienkimi warstwami ciekłych kryształów [Barn78] (obserwacje były łatwiejsze dzięki anizotropii optycznej), a następnie również w zwykłych płynach izotropowych. Niestabilność ta jest również spowodowana niejednorodnym rozkładem przestrzennego ładunku  $Q_e(z)$  wzdłuż grubości warstwy przewodzącego płynu. Przyczyną pojawienia się niestabilności jest dryft jonów spowodowany zewnętrznym polem elektrycznym.

Rozpatrzmy kondensator płaski z optycznie przezroczystymi elektrodami pokrytymi warstwą dielektryczną, w celu uniknięcia wstrzyknięcia ładunków elektrycznych. Aby zaobserwować jakikolwiek efekt, musimy przyłożyć napięcie zmienne o częstotliwości  $\omega$  (przepływ prądu wystąpi z powodu istnienia sprzężenia pojemnościowego).

W modzie elektrolitycznym, podczas każdego półokresu pola, dodatnie i ujemne ładunki przemieszczają się między elektrodami na odległość  $l$  wynoszącą:

$$l = \frac{\pi\mu E}{\omega}. \quad (57)$$

Dla określonych wartości napięcia, grubości próbki, oraz ruchliwości jonów można obliczyć dla jakiej częstotliwości pola jony dotrą do elektrody w ciągu jednego półokresu pola. Na przykład dla grubości warstwy nematyka,  $d=10 \mu\text{m}$ , ruchliwości jonów,  $\mu=10^{-9} \text{ m}^2/\text{s V}$ , napięcia, 10 V, częstotliwość ta będzie wynosić 300 Hz. Dla wyższych częstotliwości jony pokonają tylko część grubości warstwy.

W pobliżu każdej z elektrod, formowany jest ładunek przestrzenny przeciwnego znaku. Ten oscylujący ładunek stanowi przyczynę destabilizacji płynu w pobliżu elektrod dla dostatecznie dużej amplitudy pola.

Możemy stwierdzić, że mechanizm destabilizujący jest w przybliżeniu taki sam jak w przypadku modu „wstrzyknięcia” ładunków. Główna różnica polega na tym, że dla obliczenia pola progowego dla niestabilności natury elektrolitycznej nie można przyjąć, że średnica wiru jest równa grubości próbki  $d$ , ponieważ niestabilność rozwija się w cienkim obszarze granicznym (którego grubość zależy od częstotliwości pola).

W tym przypadku pole progowe dla małych częstotliwości  $\omega \leq \frac{1}{\tau_0}$ , gdzie  $\tau_0$  – czas relaksacji

ładunków przestrzennych, równy w tym przypadku  $\tau_0 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}$ , wynosi:

$$E_c = \text{const} \sqrt{\frac{\eta\sigma}{v\varepsilon^2}}, \quad (58)$$

a dla częstotliwości zbliżonych do wartości  $1/\tau_0$ :

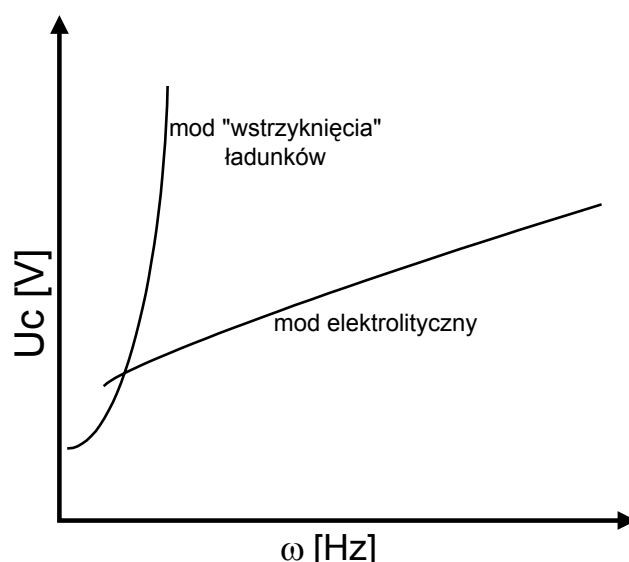
$$E_c = \text{const} \sqrt{\frac{\eta\omega}{v\varepsilon}}, \quad (59)$$

gdzie:  $v$  – współczynnik elektrolityczny, definiujący proces separacji ładunków.

Charakterystyczna zależność częstotliwościowa  $E_c \propto \sqrt{\omega}$  dla wyższych częstotliwości zgadza się z danymi doświadczalnymi [Blin94]. Doświadczenia potwierdziły również fakt, że do ruchu płynu dochodzi jedynie w pobliżu elektrod.

Dla nematyków zorientowanych homeotropowo pod mikroskopem polaryzacyjnym obserwuje się obrazy elektrokonwekcyjne, nazwane „krzyżami Maltańskimi” [Blin86]. Dla nematyków o orientacji planarnej oraz dla cholesterolowych ciekłych kryształów lub smektyków C obserwuje się dużą różnorodność obrazów elektrokonwekcyjnych [Blin86].

Na rysunku 52 przedstawiona została zależność napięcia progowego od częstotliwości. Jak widać, napięcie progowe gwałtownie wzrasta dla modu „wstrzyknięcia” ładunków już w obszarze niskich częstotliwości.



Rysunek 52 Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla niestabilności elektrohydrodynamicznych spowodowanych mechanizmem izotropowym [Blin86].

W przypadku obserwowanych zjawisk elektrokonwekcji nieklasycznej nie można wykluczyć wpływu mechanizmu izotropowego na ich tworzenie się. Ponieważ w przeprowadzonych eksperymentach elektrody nie były pokryte warstwą izolatora istniała możliwość „wstrzyknięcia” dodatkowych ładunków do ciekłego kryształu. Jednakże obserwowany charakter przebiegu napięcia progowego (przedstawiony na przykład na wykresach 29, 30 i 31) różni się w sposób zasadniczy od krzywej przedstawionej na rysunku 52. Można natomiast zauważyć pewną analogię do przebiegu napięcia progowego w modzie elektrolitycznym. Podczas analizy tego modu, ustalono, że zjawisko to zachodzi zazwyczaj w pobliżu elektrod, a tym samym długość fali tworzących się obrazów elektrokonwekcyjnych jest dużo mniejsza od grubości próbki. Na podstawie pomiarów obliczono wartość liczby falowej nieznacznie większą od grubości próbki. Tym samym, modem elektrolitycznym nie można jednoznacznie objaśnić powstawania rolek równoległych. Jeżeli nawet doszło do pojawienia się zjawiska izotropowego, to nie było ono odpowiedzialne za tworzenie się obrazów elektrokonwekcji nieklasycznej.

### V.3 Efekt fleksoelektryczny

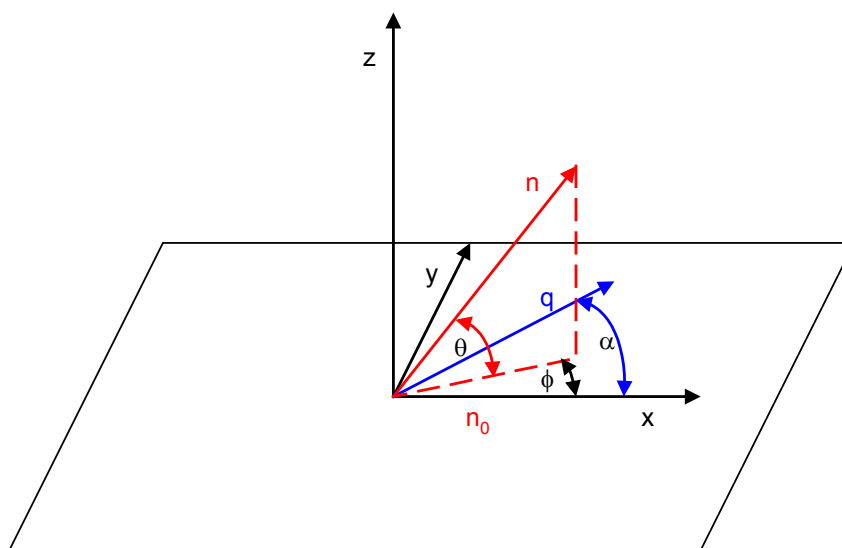
Jak już wspomniano w rozdziale II.4, efekt fleksoelektryczny może wpływać na tworzenie się niestabilności elektrohydrodynamicznych wywołanych zewnętrznym polem elektrycznym. Efekt fleksoelektryczny może ujawniać się w dwojaki sposób:

- poprzez wpływ pola elektrycznego na polaryzację fleksoelektryczną  $\mathbf{P}_{fleks}$  - w ten sposób mamy dodatkową siłę działającą na dyrektor  $\mathbf{n}$ ,
- poprzez wpływ polaryzacji fleksoelektrycznej na gęstość ładunku przestrzennego w danej objętości.

W przypadku wystąpienia fleksoelektryczności należy uwzględnić dodatkowy moment siły  $\Gamma_{fleks}$  w równaniu 49:

$$\Gamma_{elastic} + \Gamma_{dielectric} + \Gamma_{fleks} = \Gamma_{hydrodynamic} \quad (60)$$

Spróbujmy na początek rozpatrzeć, czy mogą istnieć niestabilności bazujące jedynie na efekcie fleksoelektrycznym (nie uwzględniamy momentów sił: dielektrycznego i hydrodynamicznego).



Rysunek 53 Wykorzystywany w opisie zjawiska układ współrzędnych, oraz używane kąty.

Przypomnijmy na początek wzór (20) na polaryzację fleksoelektryczną:  $\mathbf{P}_{fleks} = e_1(\mathbf{n} \cdot \text{div} \mathbf{n}) + e_3(\text{rot} \mathbf{n} \times \mathbf{n})$  (gdzie  $e_1, e_3$  – współczynniki fleksoelektryczne dla deformacji poprzecznej „splay” i deformacji ugięcia „bend”).

Rozważmy periodyczną deformację w kierunku  $y$ , o rolkach równoległych do normalnej do kierunku dyrektora inicjującego:

$$\begin{aligned}
 n_x &= \cos \theta \cong 1, \\
 n_y &= \sin \phi \cong \phi = \phi_0 \cos(qy), \\
 n_z &= \sin \theta \cong \theta = \theta_0 \sin(qy),
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

gdzie:  $\theta$  i  $\phi$  to kąty biegunowe direktora  $\mathbf{n}$  w układzie współrzędnych (x, y, z) (rys. 53).

W ten sposób otrzymujemy składową polaryzacji fleksoelektrycznej w kierunku z:

$$P_{(fleks)z} = (e_3 \cos^2(qy) - e_1 \sin^2(qy))q\theta_0\phi_0.
 \tag{62}$$

Wzór na gęstość fleksoelektrycznej energii swobodnej jest następujący:

$$g_{fleks} = -EP_z = -E(e_3 \cos^2(qy) - e_1 \sin^2(qy))q\theta_0\phi_0.
 \tag{63}$$

Jeśli uśrednimy  $g_{fleks}$  po „y”, to otrzymamy:

$$\langle g_{fleks} \rangle_y = \langle -EP_z \rangle_y = \frac{1}{2}(e_1 - e_3)q\theta_0\phi_0 E.
 \tag{64}$$

Jak widzimy, gęstość fleksoelektrycznej energii swobodnej jest różna od zera (przy założeniu, że odpowiednie współczynniki fleksoelektryczne mają różne wartości).

Całkowita gęstość energii swobodnej, po uwzględnieniu energii sprężystości, wynosi:

$$g = g_{fleks} + g_{elastic} = E(e_1 \sin^2(qy) - e_3 \cos^2(qy))q\theta_0\phi_0 + \frac{1}{2}q^2(k_{11}\phi_0^2 \sin^2(qy) + k_{22}\theta_0^2 \cos^2(qy)).
 \tag{65}$$

Po uśrednieniu względem „y” otrzymujemy:

$$\langle g \rangle_y = \frac{1}{2}E(e_1 - e_3)q\theta_0\phi_0 + \frac{1}{4}(k_{11}\phi_0^2 + k_{22}\theta_0^2)q^2.
 \tag{66}$$

Obliczając minimum energii względem kątów  $\theta$  i  $\phi$  dostajemy:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2}E(e_1 - e_3)q\phi_0 + \frac{1}{2}k_{22}q^2\theta_0 &= 0, \\
 \frac{1}{2}E(e_1 - e_3)q\theta_0 + \frac{1}{2}k_{11}q^2\phi_0 &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{67}$$

W ten sposób otrzymujemy wzór na progowe natężenie pola elektrycznego:

$$E_c^2 = \frac{q^2 k_{11} k_{22}}{(e_1 - e_3)^2}.
 \tag{68}$$

Podsumowując, znaleźliśmy mechanizm destabilizujący, który może generować rolki równoległe nawet przy nieobecności mechanizmu dielektrycznego i przewodności. W rzeczywistości mechanizm ten nakłada się na powyżej wspomniane efekty (dielektryczny i hydrodynamiczny) przy tworzeniu niestabilności elektrohydrodynamicznych. Korzystając z literatury [Madh89] możemy przytoczyć wzór na pole progowe przy uwzględnieniu wszystkich momentów siły: momentu sprężystości, momentu dielektrycznego, momentu fleksoelektrycznego oraz momentu hydrodynamicznego:

$$E_c^2 = \frac{MLq^2}{\left( \frac{\varepsilon_a \sigma_{\perp}}{\sigma_c} + \frac{\alpha_2}{\eta_1} \varepsilon_c (\varepsilon_R - \sigma_R) c^2 \right) \frac{L}{4\pi} + FS^2}, \quad (69)$$

$$\text{gdzie: } F = (e_1 - e_3)^2 - (e_1 + e_3)^2 \frac{\sigma_R \alpha_2}{\eta_1} c^4 + (e_1^2 - e_3^2) \left( \frac{\alpha_2}{\eta_1} - \sigma_R \right) c^2,$$

$$M = k_{22}s^2 + k_{33}c^2,$$

$$L = k_{11}s^2 + k_{33}c^2,$$

$$\varepsilon_R = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c}, \quad \sigma_R = \frac{\sigma_a}{\sigma_c},$$

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a c^2, \quad \sigma_c = \sigma_{\perp} + \sigma_a c^2,$$

$$s = \sin \alpha', \quad c = \cos \alpha',$$

$\alpha' = (90^\circ - \alpha)$  – jest to kąt nachylenia rolek skośnych.

Jak widzimy, żeby otrzymać rolki skośne (o różnym kącie nachylenia) musi wystąpić zaburzenie direktora również w kierunku  $y$  (a nie tak jak w modelu Carra – Helfricha jedynie w kierunku  $x$ ). Za występowanie rolek skośnych odpowiedzialny jest efekt fleksoelektryczny. Możemy ponadto zauważyć, że wzór (69) upraszcza się do wzoru (68) jeśli przyjmiemy  $\alpha' = 0^\circ$  (czyli obraz rolek równoległych) i pominiemy wpływ momentu dielektrycznego. Tym samym możemy przypuszczać, że za obraz rolek równoległych odpowiedzialny jest jedynie efekt fleksoelektryczny.

Występujące kombinacje współczynników fleksoelektrycznych ( $e_1 - e_3$ ) oraz ( $e_1 + e_3$ ) dają nam odpowiednio momenty sił:

- ( $e_1 - e_3$ ), moment siły wynikający z wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na krzywiznę pola direktora,
- ( $e_1 + e_3$ ), moment sił spowodowany gradientem składowej poprzecznej pola elektrycznego oraz hydrodynamiczny moment siły spowodowany wpływem zewnętrznego pola elektrycznego na efektywną gęstość ładunku przestrzennego.

W modelu Carra – Helfricha, aby wytworzyła się niestabilność elektrohydrodynamiczna spełniony musi być warunek [Genn93]:

$$\zeta^2 = \left( 1 - \frac{\sigma_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}{\sigma_{\parallel} \varepsilon_{\perp}} \right) \left( 1 + \frac{\alpha_2}{\eta} \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_a} \right) > 1. \quad (70)$$

Kryterium to nie jest spełnione dla nematyków posiadających fazę smektyczną przed fazą nematyczną (substancje te posiadają zazwyczaj ujemny znak anizotropii przewodności albo

w całej fazie nematycznej, albo w jej części). Jednakże jeśli uwzględnimy moment siły spowodowany efektem fleksoelektrycznym można otrzymać niestabilności nawet w przypadku takich substancji. Można więc przypuszczać, że to fleksoelektryczność jest przyczyną obserwowanych zjawisk elektrokonwekcyjnych dla substancji (8/7), (10/6) oraz (10/4) opisanych w przedstawianej pracy.

Czas relaksacji odkształceń poprzecznych (splay) (w kierunku  $y$ ) nie zależy od częstotliwości przyłożonego pola, i jest na ogół rzędu kilku Hz. Jednakże z powodu sprzężenia się  $\phi$  z dwoma innymi zmiennymi,  $\phi$  zmienia się zgodnie z oscylacjami przyłożonego pola, nawet dla wysokich częstotliwości w modzie przewodności. Może to tłumaczyć zależność czasową obserwowaną dla direktora w przypadku rolek nieklasycznych. (rysunek 48 rozdziału IV.4.6).

Kolejnym przykładem przemawiającym za efektem fleksoelektrycznym jako przyczyną obserwowanych rolek nieklasycznych jest szerokość rolek. Zaobserwowano, że szerokość rolek jest w przybliżeniu równa grubości próbki i niezależna od częstotliwości. Takie same spostrzeżenia pojawiły się w literaturze [Madh89], gdy dokonywano obliczeń z uwzględnieniem efektu fleksoelektrycznego dla innych substancji.

Podsumowując: efekt fleksoelektryczny wydaje się w sposób wiarygodny tłumaczyć wiele obserwacji, które nie mogły być wytłumaczone na gruncie innych modeli (model Carra – Helfricha, mechanizm izotropowy).

W zależności od różnych parametrów, albo mechanizm Carra - Helfricha, albo efekt fleksoelektryczny jest faworyzowany przy tworzeniu się niestabilności elektrohydrodynamicznych.

Przyczyną dużego kąta nachylenia rolek (dla modelu Carra – Helfricha, dopuszcza się maksymalny kąt rolek rzędu kilkunastu stopni) jest wystąpienie efektu fleksoelektrycznego, który wpływa na formowanie się ładunku przestrzennego.



## **VI. DYNAMIKA OBRAZU – OBSERWACJE I INTERPRETACJA WYNIKÓW (SUBSTANCJA NO<sub>2</sub>)**

Obrazy elektrokonwekcyjne cechują się skomplikowanym zachowaniem czasowo-przestrzennym [Buka96], [Kai92], dlatego poniższy rozdział poświęcony jest szczególnie dynamice tworzących się obrazów elektrokonwekcyjnych.

Dynamika rolek elektrokonwekcyjnych związków nematycznych, analizowanych w poprzednich rozdziałach przedstawianej pracy (substancji o ujemnej anizotropii dielektrycznej  $\epsilon_a < 0$  i dodatniej anizotropii przewodności  $\sigma_a > 0$ ), jest już znana z wcześniejszych obserwacji [Toth98]. Orientacja planarna stymuluje powstanie obrazów przestrzennie ułożonych rolek elektrokonwekcyjnych o wysokiej symetrii układu (dla wartości napięć bliskich wartościom napięcia progowego), które są albo rolkami stacjonarnymi, albo rolkami poruszającymi się ze stałą prędkością („rolki podróżujące”) z długimi czasami korelacji. Dla wyższych napięć, dla których obrazy elektrokonwekcyjne stają się bardziej dynamiczne, czas korelacji ulega skróceniu. Dla homeotropowo zorientowanych próbek, gdzie zjawisko elektrokonwekcji występuje wtórnie po efekcie Freedericksza, sytuacja przedstawia się odmiennie. W tym przypadku już dla wartości napięcia progowego obserwowany jest czasowo-przestrzenny chaos (STC), często nazywany „miękkim” modem turbulencyjnym [Kai96]. Ten typ chaotycznego zachowania był bardzo uważnie badany przez ostatnie lata – zarówno teoretycznie [Ross96], jak i eksperymentalnie [Hida97a] [Hida97b] [Toth98].

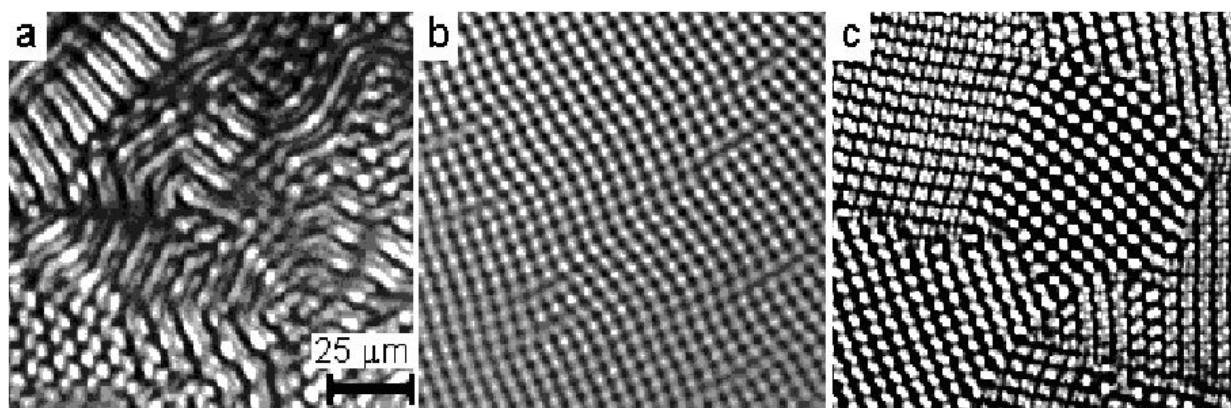
Trzeba podkreślić, że istnieją substancje o dodatniej anizotropii dielektrycznej  $\epsilon_a > 0$  i ujemnej anizotropii przewodności  $\sigma_a < 0$  dla których dla orientacji homeotropowej występuje zjawisko elektrokonwekcji [Genn93]. Buka i współpracownicy wykazali [Buka02] [Buka04], że obserwowane w tym przypadku zjawisko elektrokonwekcyjne może być wytłumaczone poprzez mechanizm Carra - Helfricha. Dlatego interesującym wydaje się zbadanie dynamiki obrazów elektrokonwekcyjnych dla substancji o dodatniej anizotropii dielektrycznej  $\epsilon_a > 0$  i ujemnej anizotropii przewodności  $\sigma_a < 0$  [Koch05].

### **VI.1. Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne oraz diagram fazowy dla substancji NO<sub>2</sub>**

Obserwacji obrazów elektrokonwekcyjnych dokonano używając jako medium substancji NO<sub>2</sub> (informacje na jej temat znajdują się w rozdziale IV.1). Eksperyment elektrokonwekcyjny wykonano dla orientacji homeotropowej dla dwóch różnych wartości temperatury (96°C i 98°C). Badana była elektrokonwekcja modu przewodności. Przedstawiony diagram fazowy uzyskany

został podczas pomiarów wstępnych (lata wcześniejsze) i służy jedynie do zobrazowania, jakie rodzaje obrazów elektrokonwekcyjnych były obserwowane dla danej substancji. Autorka pracy wykazała, że rodzaje obserwowanych obrazów nie zmieniały się z czasem, a dla temperatury 96°C diagram fazowy przybiera pierwotną formę. Wcześniejsze badania pokazały [Buka02], że dla NO<sub>2</sub> istnieje dobra zgodność eksperymentu z przewidywaniami teorii opartej na mechanizmie Carra-Helfricha w przypadku analizy napięcia progowego  $U_c(\omega)$  i krytycznej liczby falowej  $q_c(\omega)$  [Bode88].

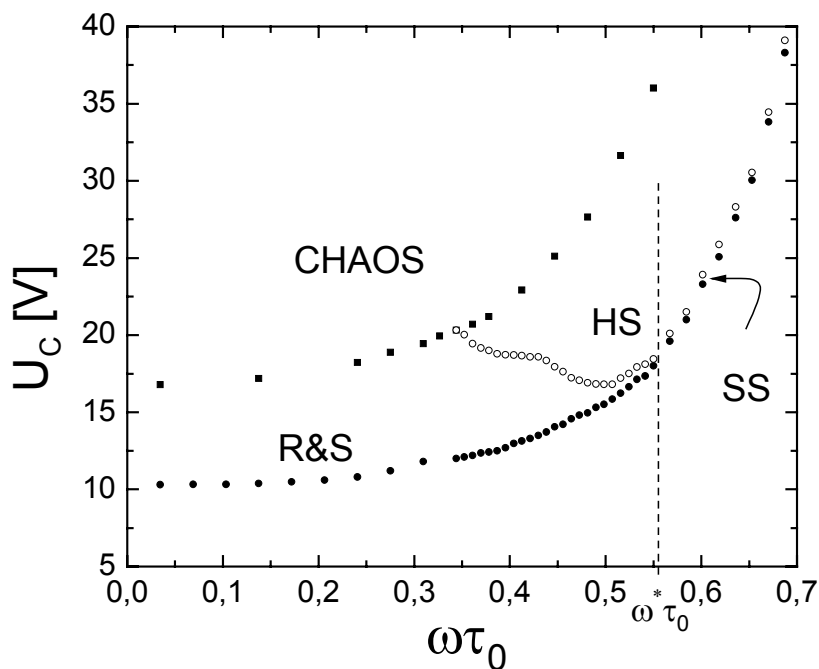
Na rysunku 54 przedstawiono obrazy elektrokonwekcyjne obserwowane dla związku NO<sub>2</sub> (orientacja homeotropowa). W zależności od częstotliwości znormalizowanej  $\omega\tau_0$  ( $\tau_0$  – czas relaksacji ładunków,  $\tau_0 = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{\perp}}{\sigma_{\perp}}$ ) i parametru  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \frac{U^2}{U_c^2} - 1$ ), zaobserwowano następujące obrazy: „rolki i kwadraty” (rys 54a), „miękkie kwadraty” (rys. 54b), oraz „twarde kwadraty” (rys. 54c).



Rysunek 54 Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne dla substancji NO<sub>2</sub>; a) „rolki i kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,233$ ,  $\varepsilon=0,19$ ), b) „miękkie kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,612$ ,  $\varepsilon=0,04$ ), c) „twarde kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,583$ ,  $\varepsilon=0,47$ ).

Morfologiczny diagram fazowy przedstawiono na rysunku 55. Dla niskich częstotliwości zaobserwowano rolki pofalowane (zig-zag ZZ [Buka02]). Wraz ze zwiększaniem częstotliwości obraz uległ modyfikacji i składał się z przestrzeni regularnych rolek, na które nakładały się obszary rolek o kierunku prostopadłym do nich, tworząc tzw. „kwadraty” o dobrze określonej liczbie falowej  $q_c(\omega)$  (rys. 54a). Rozmiary obszarów kwadratów wzrastały wraz ze zwiększaniem częstotliwości, aż do punktu  $\omega^*$  ( $\omega^* \tau_0 = 0,56$  – punkt Lifshitz’a, rysunek 55). Powyżej punktu  $\omega^*$  obserwowano jedynie kwadraty. Ich orientacja zachowywała falowy charakter rolek i powolne przestrzenne zmiany w płaszczyźnie x-y, dlatego nazywane są one „miękkimi kwadratami” (rys. 54b). Dla napięć progowych i częstotliwości poniżej punktu Lifshitz’a obrazy

elektrokonwekcyjne cechowały się wolną, utrzymującą się dynamiką, co wpływało na ciągłe zmiany w rozkładzie kierunku wektora falowego. Należy jeszcze dodać, że rozmiary domen ZZ nie zmieniały się z czasem. Zwiększając napięcie powyżej napięcia progowego, dla niskich częstotliwości zaobserwowano zarówno zmniejszanie się obszarów regularnych rolek jak i wzrost szybkości dynamiki obrazów. Wraz z dalszym zwiększaniem napięcia obraz rolek przekształcał się w stan turbulentny.



Rysunek 55 Diagram fazowy dla substancji NO<sub>2</sub> (orientacja homotropowa): R&S – „rolki i kwadraty”, SS – „miękkie kwadraty”, HS – „twarde kwadraty”.

Przy zwiększaniu napięcia dla wyższych częstotliwości „miękkie kwadraty” stawały się początkowo lepiej zorientowane (z powodu redukcji linii przemieszczeń), a następnie (wciąż dla małych wartości  $\varepsilon$  - rys. 55) przekształcały się w inny obraz, który składał się z domen o dobrze zorientowanej siatce kwadratów przedzielonych wyraźnymi liniami granicznymi (rys. 54c). Ten obraz, nazwany obrazem „twardych kwadratów”, pozostawał czasowo-niezmienny dla wysokich napięć, aż do powstania przestrzenno-czasowego chaosu. Istnieje również przedział częstotliwości pośredniej (poniżej częstotliwości  $\omega^*$ ), gdzie „twarde kwadraty” przy zwiększaniu napięcia formowały się bezpośrednio z „rolek i kwadratów”.

## **VI.2. Dynamika obrazów w obszarze wartości napięcia progowego. Zastosowanie funkcji autokorelacji do badania dynamiki obrazów**

Czas rozwoju obrazów elektrokonwekcyjnych badany był w funkcji częstotliwości i bezwymiarowego parametru kontrolnego  $\varepsilon$  (dla temperatury 96°C). Po przyłożeniu napięcia (dla ustalonej odpowiednio wartości  $\varepsilon$ , zaczynając od wartości bliskich napięcia progowego) obraz elektrokonwekcyjny formował się w przeciągu kilku sekund. Dla danej wartości  $\varepsilon$ , przez okres 300s, w odstępach jednosekundowych rejestrowano sekwencje zdjęć uzyskanych obrazów. W celu zapewnienia poprawności analizy wybrano jedną arbitralną linię, taką samą dla wszystkich zdjęć (linię X), będącą bazą analizy. Dla ilościowego scharakteryzowania dynamiki obrazu obliczono lokalną funkcję autokorelacji  $C(x,t)$  natężenia wzdłuż linii  $I(x,t)$  zgodnie z poniższym wzorem:

$$C(x,t) = \frac{\langle (I(x,t+t_0) - \langle I(x,t+t_0) \rangle) \cdot (I(x,t_0) - \langle I(x,t_0) \rangle) \rangle}{D_{I(x,t+t_0)} \cdot D_{I(x,t_0)}}, \quad (71)$$

gdzie:  $D_{I(x,t+t_0)}$  i  $D_{I(x,t_0)}$  odchylenia standardowe:

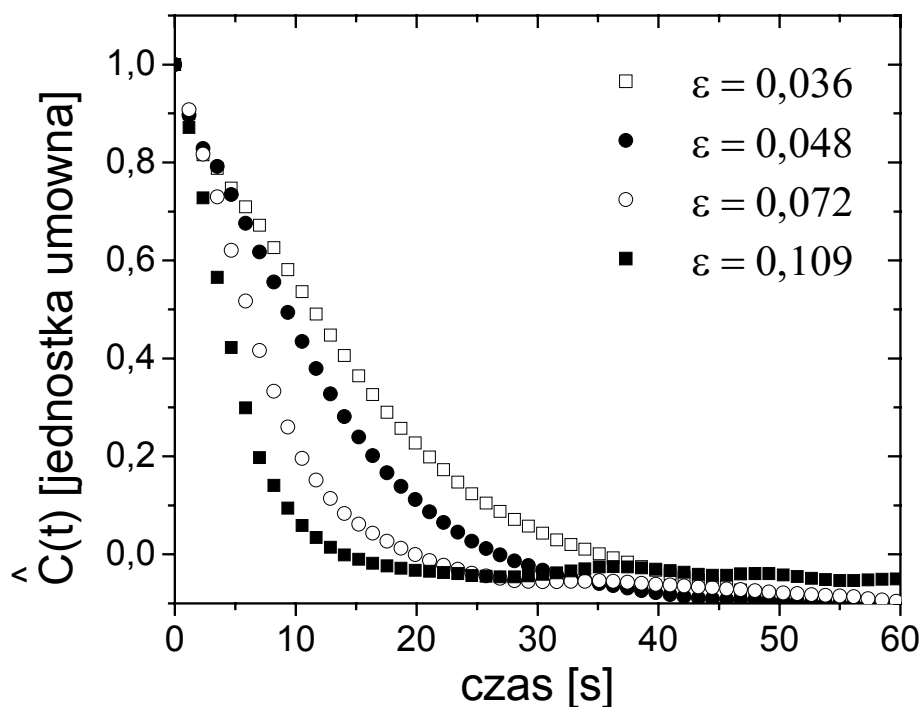
$$D_{I(x,t+t_0)} = \langle (I(x,t+t_0) - \langle I(x,t+t_0) \rangle)^2 \rangle, \quad (72)$$

$$D_{I(x,t_0)} = \langle (I(x,t_0) - \langle I(x,t_0) \rangle)^2 \rangle, \quad (73)$$

a  $\langle \dots \rangle$  jest średnią względem  $t_0$ . Następnie obliczono funkcję autokorelacji  $\hat{C}(t)$  poprzez uśrednienie względem parametru  $x$ .

Pomiary wykonano dla trzech różnych grubości próbek, dla 10 różnych częstotliwości obejmujących zakres rolek, „rolek i kwadratów” oraz „miękkich kwadratów”. Dla każdej częstotliwości pomiar wykonano dla 8-10 różnych wartości  $\varepsilon$  (powtarzając każdy pomiar dwukrotnie: dla wzrastającej i malejącej wartości  $\varepsilon$ ). W pracy przedstawiono kilka reprezentatywnie wybranych krzywych ilustrujących obserwowane zjawiska.

Sekwencja zdjęć analizowana była najpierw za pomocą programu Matlab, w którym tworzono matryce arbitralnych linii  $X(t)$  obrazów, będące plikiem wejściowym dla programu obliczającego funkcje autokorelacji. Funkcja autokorelacji liczona była za pomocą napisanego przez autorkę dysertacji programu wykorzystującego „środowisko” LabWindows.



Rysunek 56 Funkcja autokorelacji dla  $\omega\tau_0=0,047$  dla czterech różnych  $\varepsilon$  (0,036, 0,048, 0,072, 0,109).

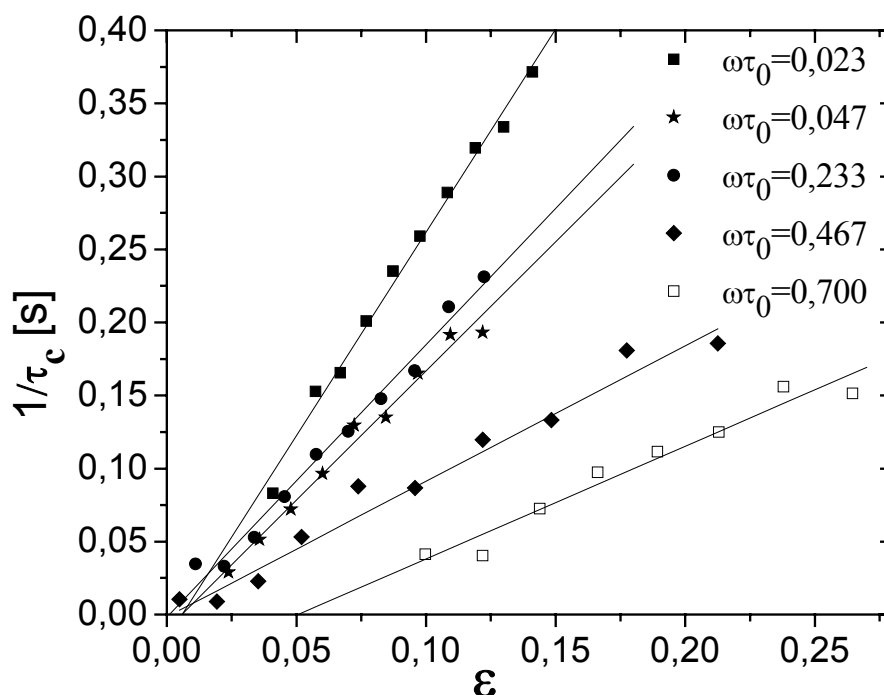
Rysunek 56 przedstawia zależność funkcji autokorelacji  $\hat{C}(t)$  od czasu  $t$  dla różnych wartości parametru  $\varepsilon$  i wybranej reprezentatywnie częstotliwości ( $\omega\tau_0=0,047$ ), dla której obserwowany był obraz rolek i kwadratów. Funkcja autokorelacji zmniejsza się (czego należy się spodziewać przy zbliżaniu się do obszaru chaosu), a jej zanik staje się szybszy wraz ze zwiększaniem  $\varepsilon$ .

### VI.3. Wyznaczenie czasów autokorelacji $\tau_c$ oraz analiza zależności $(\tau_c\varepsilon)^{-1}$ w funkcji częstotliwości

Czas autokorelacji  $\tau_c$  został określony przez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów funkcji autokorelacji z pojedynczym eksponencjalnym zanikiem  $\hat{C}(t) = C_0 \exp(-t/\tau_c)$ , do uzyskanych danych.

Rysunek 57 przedstawia odwrotność czasu korelacji  $\tau_c^{-1}$  względem  $\varepsilon$  dla różnych częstotliwości z dwóch obszarów: rolek i kwadratów ( $\omega\tau_0 < 0,56$ ) oraz tylko kwadratów ( $\omega\tau_0 > 0,56$ ).

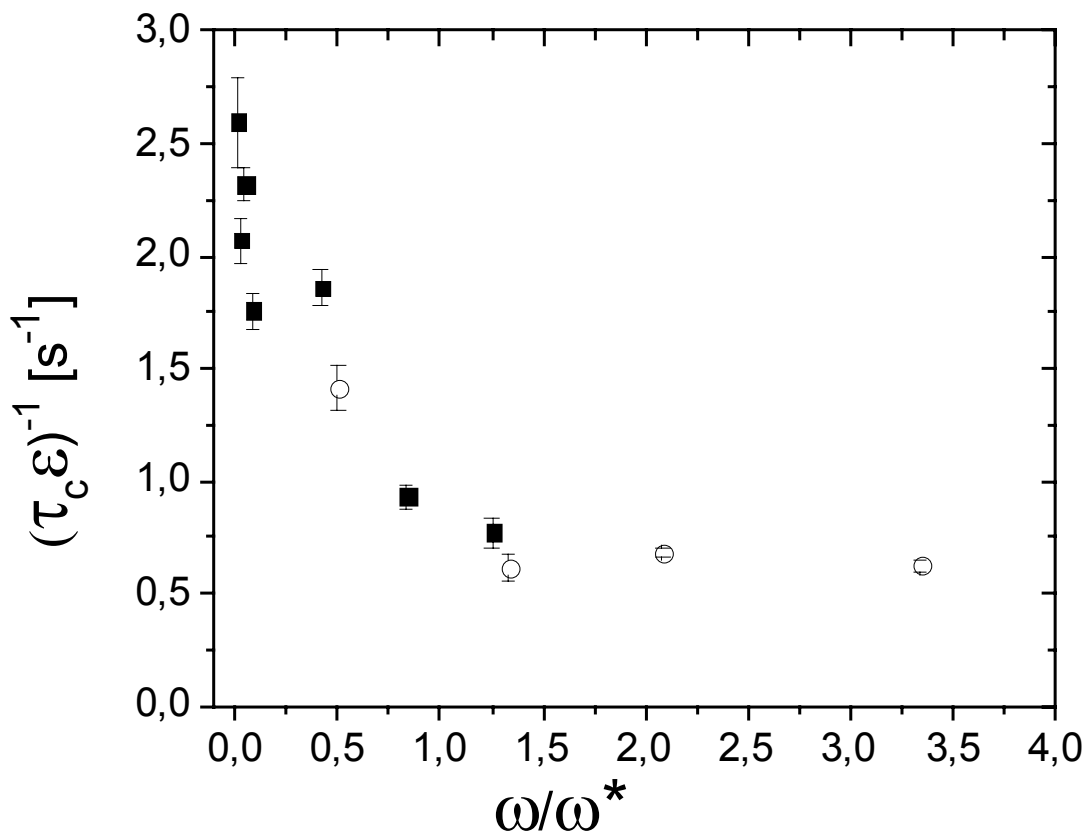
Punkty pomiarowe mogą być bardzo dobrze dopasowane przy użyciu prawa  $\tau_c^{-1} \propto \varepsilon$  dla małych wartości częstotliwości  $\omega$ , co wskazuje na bezpośrednie przejście ze stanu jednorodnego do stanu chaosu (STC) [Hida97a]. Dla wyższych częstotliwości  $\omega$  (powyżej  $\omega^*$ ) obrazy są stacjonarne w obszarze od wartości napięcia progowego do wartości  $\varepsilon = 0,05$ .



Rysunek 57 Odwrotność czasu korelacji  $\tau_c^{-1}$  w funkcji  $\varepsilon$  dla pięciu różnych częstotliwości.

Zwiększając częstotliwość do wartości  $\omega^*$  można zaobserwować gwałtowne zmniejszanie się nachylenia dopasowanych prostych. Wskazuje to na wydłużanie się czasu korelacji. Przy dalszym zwiększaniu częstotliwości powyżej wartości  $\omega^*$  nachylenie krzywych nie zmienia się. Takie zachowanie jest bardzo podobne do rezultatów otrzymywanych dla klasycznych nematycznych ciekłych kryształów [Toth98]. Na rysunku 58 przedstawiono nachylenie krzywych  $(\tau_c\varepsilon)^{-1}$  w funkcji zredukowanej częstotliwości  $\omega/\omega^*$ . Dla obrazów zdominowanych przez rolki (niskie częstotliwości  $\omega/\omega^* < 0,5$ ) nachylenie krzywych jest pięć razy większe niż dla obrazów kwadratów ( $\omega/\omega^* > 1$ ). Równocześnie dla częstotliwości zredukowanej  $\omega/\omega^* > 1$  nachylenie krzywych staje się prawie zupełnie niezależne od częstotliwości. Co więcej, obraz elektrokonwekcyjny dla wartości napięć progowych wydaje się być stacjonarny. Wskazuje na to przecięcie się ostatniej przedstawionej na rysunku 57 dopasowanej krzywej z osią  $\varepsilon$  w punkcie o skończonej wartości  $\varepsilon \neq 0$ . Takie zachowanie obserwowane jest również dla rolek prostopadłych klasycznych nematyków [Toth98]. Powyżej  $\omega/\omega^* > 1,25$  pomiary  $\tau_c(\varepsilon)$  były bardzo utrudnione, ponieważ „miękkie kwadraty” istniały jedynie w bardzo wąskim przedziale  $\varepsilon$  (rysunek 55). Dla częstotliwości lekko powyżej  $\omega\tau_0=0,56$  „miękkie kwadraty” obserwowane były do wartości  $\varepsilon = 0,20$ . Przy dalszym zwiększaniu częstotliwości „miękkie kwadraty” obserwowane były jedynie do wartości  $\varepsilon = 0,05$ . Tak drastyczne zmniejszenie wartości  $\varepsilon$ , dla którego można było

jeszcze obserwować „miękkie kwadraty” sprawiało, że wykonanie wiarygodnych pomiarów  $\tau_c(\varepsilon)$  stawało się niemożliwe.



Rysunek 58 Zależność  $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$  od zredukowanej częstotliwości  $\omega/\omega^*$ . Kwadraty odpowiadają wynikom dla próbek o grubości czynnej 15  $\mu m$  a otwarte kółka próbkom o grubości 9  $\mu m$ .

Wiadomo, że charakterystyczny czas  $\tau$  dla zaniku obrazów elektrokonwekcyjnych zależy od grubości filmu ciekłokrystalicznego [Genn93]. Mniejsze grubości przyczyniają się do większego pionowego gradientu direktora (wzdłuż kierunku Z), a tym samym do większych wartości momentów sił. W takim przypadku spodziewane są krótsze czasy relaksacji. Obliczenia teoretyczne przewidują następującą zależność:  $\tau \propto d^2$ . Jednakże przedstawiona powyżej sytuacja jest bardziej skomplikowana, ponieważ poza grubością filmu nematycznego, decydującą rolę może grać tutaj charakterystyczna długość azymutalnych zmian orientacji obrazu elektrokonwekcyjnego  $L_a$ . Dla takiego przypadku nie istnieją jeszcze teoretyczne opracowania, można jedynie oczekiwać, że na czas korelacji  $\tau_c$  może również wpływać ukośny gradient direktora. Niestety na dzień dzisiejszy nie jesteśmy w stanie kontrolować parametru  $L_a$ . W związku z tym mogła być sprawdzona jedynie zależność czasu korelacji od grubości „próbki”. W tym celu zbadano próbki o trzech różnych grubościach warstwy nematycznej wykazując dominującą zależność  $\tau_c \propto d^2$  i zaniedbywany efekt zależności od parametru  $L_a$ . Na

rysunku 58 przedstawiono wyniki dla próbek o dwóch grubościach  $d_1 = 9\mu\text{m}$  (otwarte kółka) i  $d_2 = 15\mu\text{m}$  (kwadraty), dokonując przeskalowania  $d_1/d_2$  dla  $\tau_c(d_2)$ .

#### **VI.4. Dynamika zmian (rozrastania/kurczenia się) domen „twardych kwadratów”**

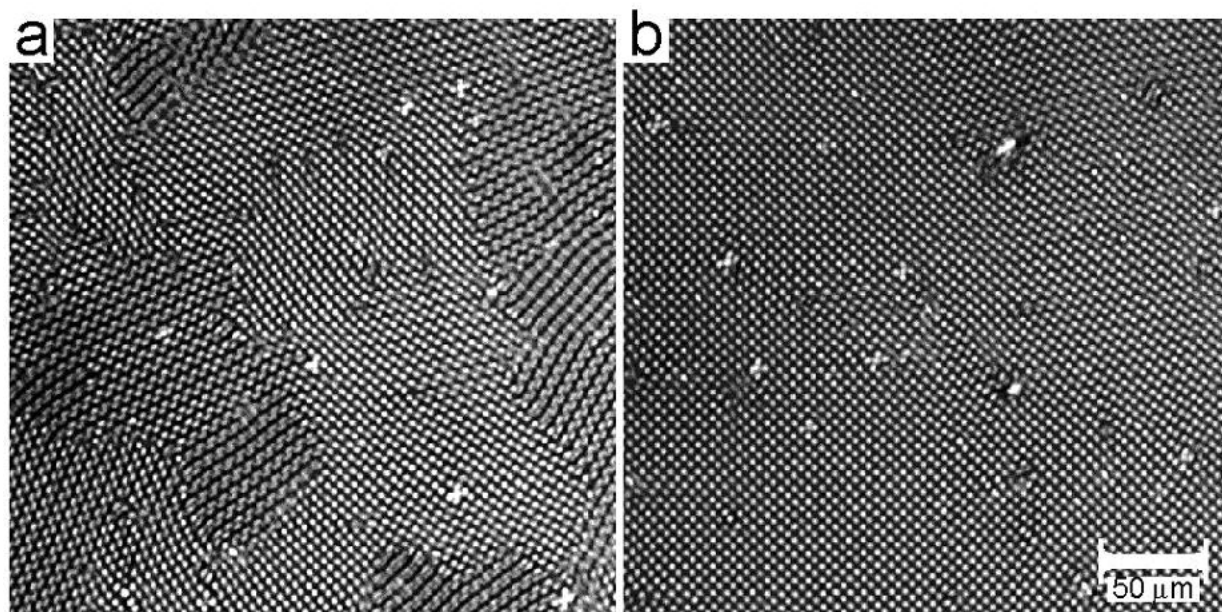
Obrazy elektrokonwekcyjne „twardych kwadratów”, wraz z upływem czasu, stawały się bardziej uporządkowane w wyniku efektu rozrastania/kurczenia się domen. Wiadomo z literatury, że zjawisko porządkowania się układu z czasem było obserwowane dla wielu różnych systemów, lecz niezbyt często badane ilościowo. Sugeruje się, że po długim okresie czasu rozrastanie/kurczenie się domen może być opisane prawem wykładniczym, z tym że wartość wykładnika eksponencjalnego zależy od schematu doświadczenia [Chri98] [Cros93] [Cros95] [Elde92] [Purv01], co może wskazywać na konieczność zwielokrotnienia skali długości korelacji [Paul94]. Jednocześnie potencjalne i niepotencjalne formy równań Swift-Hohenberga [Chri98] [Cros93] [Qian03] sugerują wzrost  $t^{1/5}$  dla charakterystycznej długości domen obliczonej z funkcji strukturalnej  $S(q)$  w przestrzeni Fourier’a [Chri98] [Cros93]. Jednakże, jeśli wzrost domen określony jest za pomocą orientacyjnej funkcji korelacji, oczekiwany jest wzrost  $t^{1/4}$  dla modelu potencjalnego [Chri98] i  $t^{1/2}$  dla modelu niepotencjalnego [Cros95].

Obserwowane dla NO<sub>2</sub> obrazy elektrokonwekcyjne „twardych kwadratów” są przykładem systemu osiągającego stały stan nierównowagi poprzez zjawisko rozrastania/kurczenia się.

Prezentowane doświadczenie było ostatnim wiarygodnym doświadczeniem substancji NO<sub>2</sub>, ponieważ wraz z upływem czasu związek ten zaczął wykazywać pewną niestabilność zachowania (kilka lat od czasu syntezy). Dlatego zaniechano dalszych badań. Uzyskane do chwili obecnej wyniki są bardzo interesujące dla tego typu substancji.

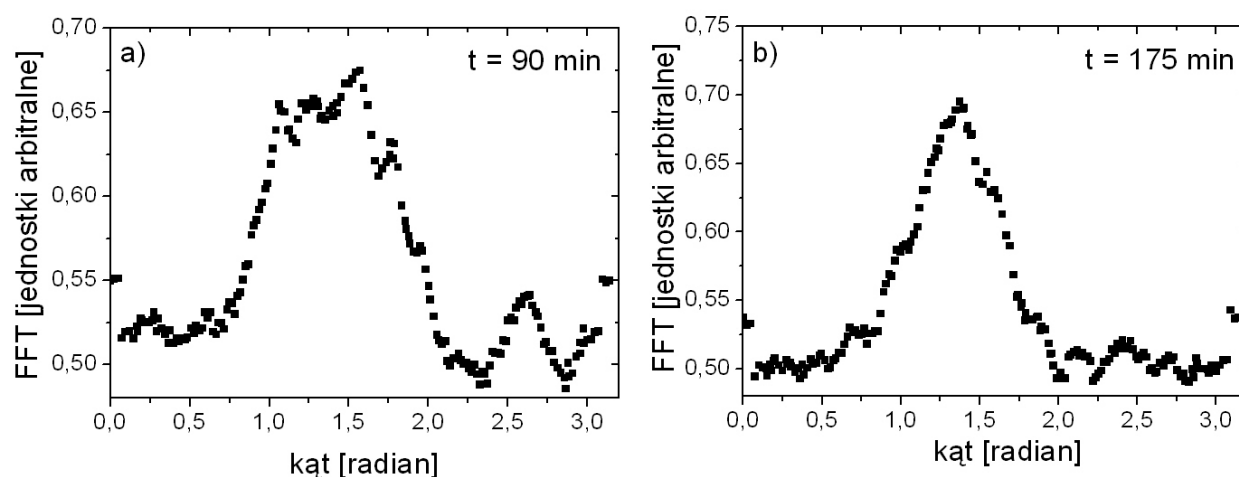
Przy skokowej zmianie napięcia do ustalonej wartości  $\varepsilon$  obraz składa się początkowo z małych domen, tworzonych przez perfekcyjnie ułożone dwuwymiarowe siatki kwadratów o różnej orientacji, podzielonych dobrze widocznymi ścianami (rysunek 59a). Poruszając się ściany domen pozwalały na rozrost/kurczenie się poszczególnych domen przez czas około kilku minut, aż do osiągnięcia bardzo dużych uporządkowanych obszarów (rysunek 59b).





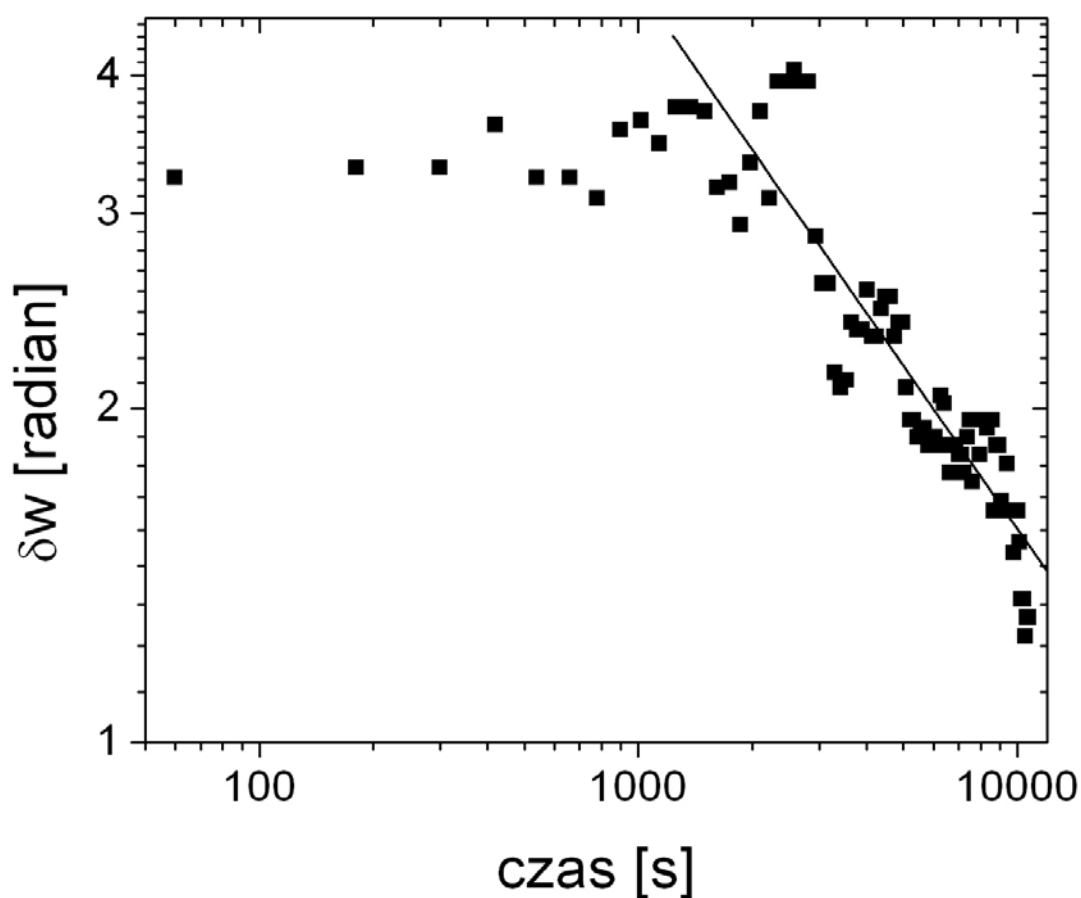
Rysunek 59 Rozrastanie się/kurczenie domen „twardych kwadratów” dla temperatury  $T=98^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega\tau_0=1,63$ ,  $\varepsilon=0,21$ : a) po czasie 1 minuta, b) po czasie 89 minut.

Taka zmiana obrazu badana była przez nagrywanie sekwencji następujących po sobie obrazów i skoncentrowaniu uwagi na orientacji kwadratów. Użyto dwuwymiarowej szybkiej transformacji Fourier’a (FFT) do tego samego obszaru (512x512 pikseli) obrazów i obliczono azymutalny rozkład promienia  $q_c$  (dominującej liczby falowej systemu). Na rysunku 60 przedstawiono przykładowe azymutalne rozkłady promienia  $q_c$  po upływie 90 min i 175 min. Jako parametru kontrolnego użyto szerokości połówkowej  $\delta\omega$  piku azymutalnego rozkładu  $q_c$ . Do obliczeń wykorzystano napisany przez autorkę tej rozprawy program w środowisku Matlab.



Rysunek 60 Przykładowy azymutalny rozkład promienia  $q_c$  ( $\omega\tau_0=1,167$  i  $\varepsilon=0,20$ ) po czasie a)  $t=90$  min, b)  $t=175$  min.

Rysunek 61 przedstawia zależność logarymiczną (log-log)  $\delta w$  względem czasu dla  $\omega\tau_0=1,167$  i  $\varepsilon=0,20$ . Po upływie czasu rzędu 1000 sekund, analizowany układ wykazuje kwadratową zależność  $\log\delta w$  od  $\log t$  (otrzymano nachylenie prostej dofitowanej do punktów:  $-0,49 \pm 0,02$ ). Po czasie 10000 sekund (ostatni punkt pomiarowy na rysunku 61) obserwowano jedynie dwie domeny na wybranym obszarze dla FFT. Dla innych doświadczeń dla różnych częstotliwości otrzymano podobne wartości nachylenia krzywych:  $-0,45 \pm 0,02$ ,  $-0,46 \pm 0,06$ ,  $-0,50 \pm 0,10$ . Otrzymane wyniki zgadzają się dość dobrze z przewidywaniami teoretycznymi dla modelu niepotencjalnego[Chri98].



Rysunek 61 Zależność logarymiczna (log-log)  $\delta w$  od czasu dla  $\omega\tau_0=1,167$  i  $\varepsilon=0,20$ . Dofitowana krzywa ma nachylenie  $-0,49 \pm 0,02$ .

## VII. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Głównym tematem prezentowanej pracy jest zjawisko elektrokonwekcji. W pracy opisano w sposób syntetyczny ciekłe kryształy, skupiając się głównie na nematycznych ciekłych kryształach. Przedstawiono przyjęty podział ciekłych kryształów, opisano konfiguracje, w jakich mogą one występować. Więcej miejsca poświęcono anizotropii nematyków – głównie anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności, ponieważ stanowi ona ważny aspekt pracy. Opisano teorie uporządkowania nematyków, deformacje, jakim mogą one ulegać, współczynniki sprężystości, polaryzację fleksoelektryczną, oraz właściwości przepływu. Przedstawiony został wpływ pola magnetycznego i elektrycznego na strukturę fazy nematycznej. Opisano zjawiska konwekcji skupiając się zasadniczo na zjawisku elektrokonwekcji.

W części eksperymentalnej pracy, dla czterech substancji szeregu homologicznego przygotowano próbki o trzech różnych orientacjach: planarnej, homeotropowej oraz hybrydy, i o różnej grubości filmu nematycznego. Dla próbek o orientacji planarnej zmierzono anizotropię dielektryczną i anizotropię przewodności. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi w literaturze. W ramach bezpośrednio realizowanego eksperymentu przedstawiono obserwowane obrazy, dokonano pomiaru napięcia progowego, kąta nachylenia rolek oraz liczby falowej (wektora falowego) w funkcji częstotliwości i temperatury. Dla wybranych związków (10/6) i (8/7) dokonano pomiaru kontrastu. Porównano napięcie progowe uzyskane dla różnych grubości filmu nematycznego próbek (8/7). Zbadano również dyfrakcję optyczną dla związku (8/7). Dodatkowo przygotowano próbki o orientacji homeotropowej i hybrydy, dla których również dokonano obserwacji obrazów elektrokonwekcyjnych i pomiaru napięcia progowego.

Dokonano również interpretacji wyników dla klasycznej elektrokonwekcji, w tym porównania wartości doświadczalnych z przewidywaniami teorii dla napięcia progowego i wektora falowego w funkcji częstotliwości. Podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, jakie (inne) mechanizmy mogą być odpowiedzialne za nieklasyczne zjawisko elektrokonwekcji. W tym celu przeanalizowano wpływ mechanizmu izotropowego oraz efektu fleksoelektrycznego.

Dla substancji NO<sub>2</sub>, jako przedstawiciela związków o dodatnim znaku anizotropii dielektrycznej i ujemnym znaku anizotropii przewodności, po raz pierwszy zbadano dynamikę formowanych obrazów w okolicach napięcia progowego, wyznaczono czasy autokorelacji  $\tau_c$  oraz przeanalizowano zależność  $(\tau_c \varepsilon)^{-1}$  od częstotliwości. Dodatkowo analizowano dynamikę zmian (rozrastania/kurczenia się) domen „twardych kwadratów”.

Na podstawie powyżej opisanych obserwacji i pomiarów, można zasugerować następujące wnioski:

Dla szeregu homologicznego:

- Zjawiska elektrokonwekcji dla substancji (5/8) mogą być z dużą poprawnością wyjaśnione mechanizmem Carra – Helfricha. Podobnie jest dla substancji (10/6) i (10/4) dla zakresu temperatur, gdzie znak anizotropii przewodności jest dodatni.
- Dla substancji (5/8) oraz (10/6), wyniki doświadczane są w dobrej zgodności z przewidywaniami teorii dla napięcia progowego i wektora falowego w przypadku klasycznej elektrokonwekcji.
- Dla substancji (10/6) oraz (10/4) pojawienie się elektrokonwekcji nieklasycznej zależy nie tylko od temperatury, ale również od częstotliwości przyłożonego pola. Nawet dla dodatniego znaku anizotropii przewodności, powyżej częstotliwości separującej, obserwowano obraz elektrokonwekcji nieklasycznej, a tym samym można było stwierdzić, że wartość napięcia progowego dla zjawiska opisanego modelem Carra – Helfricha była wyższa niż wartość napięcia progowego dla elektrokonwekcji nieklasycznej.
- Zjawiska elektrokonwekcji zachodzące dla związku (8/7) nie mogą być opisane zjawiskiem Carra – Helfricha.
- Za formowanie się rolek równoległych i skośnych odpowiedzialny może być efekt fleksoelektryczny. W tym przypadku dużo mniej prawdopodobnym jest mechanizm izotropowy.

Dla substancji NO<sub>2</sub>:

- Wartość funkcji autokorelacji obrazu elektrokonwekcyjnego zmniejsza się wraz ze zwiększaniem wartości parametru  $\varepsilon$  (czyli wraz z oddalaniem się od wartości napięcia progowego), a jej zanik staje się szybszy wraz ze zwiększaniem  $\varepsilon$ .
- Czas autokorelacji wydłuża się wraz ze zwiększaniem częstotliwości, aż do osiągnięcia częstotliwości (krytycznej)  $\omega^*$ . Powyżej tej częstotliwości czas autokorelacji nie zmienia się. Pokazano, że czas autokorelacji dla rolek (niskie częstotliwości) jest 5 razy krótszy niż dla kwadratów (wyższe częstotliwości). Ponadto dla kwadratów obraz elektrokonwekcyjny dla wartości napięć progowych wydaje się być stacjonarny.
- Czas autokorelacji istotnie zależy od kwadratu grubości próbki ( $\tau_c \propto d^2$ ) i w małym stopniu od parametru  $L_a$  (charakterystycznej długości azymutalnych zmian orientacji obrazu elektrokonwekcyjnego).

## VII. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

---

- Czas rozrastania/kurczenia się domen może być opisany prawem wykładniczym. Dla zastosowanego schematu doświadczenia (orientacyjna funkcja korelacji) otrzymano zależność kwadratową  $t^{1/2}$ , co jest zgodne z danymi literaturowymi.

## SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1	Model uporządkowania molekuł w fazie nematycznej ciekłych kryształów.....	11
Rysunek 2	Modelowe uporządkowanie molekuł w cholesterolowych ciekłych kryształach (strzałki prezentują wyróżniony kierunek uporządkowania).....	12
Rysunek 3	Modelowe uporządkowanie molekuł w fazie smektycznej ciekłych kryształach a) smektyk A (SmA), b) smektyk C (SmC).....	13
Rysunek 4	Przekrój poprzeczny naczynia pomiarowego - geometria "sandwich".....	14
Rysunek 5	Widok z góry naczynia pomiarowego w geometrii „sandwich”.....	14
Rysunek 6	Modelowa orientacja fazy nematycznej ciekłego kryształu a) planarna, b) homeotropowa.....	15
Rysunek 7	Przykładowa zależność przenikalności elektrycznej mierzonej w kierunku prostopadłym i równoległym do kierunku osi symetrii (a) i anizotropii dielektrycznej (b) od temperatury w fazie nematycznej ciekłego kryształu (5/8). [Vara98].....	18
Rysunek 8	Typy deformacji struktury ciekłych kryształów a) deformacja poprzeczna (splay), b) ugięcie (bend), c) skręcenie (twist).....	22
Rysunek 9	Efekt fleksoelektryczny: a) struktura niezdeformowanego nematyka o molekułach kształtu "gruszkopodobnego", b) upakowanie molekuł „gruszkopodobnych” w deformacji "splay" - poprzecznej c) struktura niezdeformowanego nematyka o molekułach kształtu "bananopodobnego" d) upakowanie molekuł „bananopodobnych” w deformacji „bend”- ugięcia.....	23
Rysunek 10	Trzy podstawowe geometrie dla pomiaru współczynników lepkości Mięśowicza w dobrze zorientowanym nematyku, $ n $ - dyrektor, $ v $ - szybkość przepływu materii.....	26
Rysunek 11	Magnetyczny efekt Fredericksza - trzy podstawowe sposoby oddziaływania pola magnetycznego na nematyczny ciekły kryształ a) tekstura planarna, kierunek pola magnetycznego $ H $ prostopadły do długich osi molekuł i powierzchni elektrod, b) orientacja planarna, kierunek pola magnetycznego $ H $ prostopadły do długich osi molekuł i równoległy do powierzchni elektrod, c) orientacja homeotropowa, kierunek pola magnetycznego $ H $ prostopadły do długich osi molekuł i równoległy do powierzchni elektrod. Na górnej części rysunku przedstawiona została orientacja molekuł nematyka, gdy nie działa pole magnetyczne, lub gdy wartość działającego pola jest niższa od wartości krytycznej, na dolnej części przedstawiona jest deformacja ciekłego kryształu w polu magnetycznym o wartości większej od wartości krytycznej $H_c$ .....	27

Rysunek 12	Deformacja nematyka o dodatnim znaku anizotropii dielektrycznej i orientacji planarnej: a) przy braku przyłożonego napięcia, b) po przyłożeniu napięcia większego od napięcia progowego (elektryczny efekt Freedericksza).....	29
Rysunek 13	Deformacja nematyka o ujemnym znaku anizotropii dielektrycznej i orientacji homeotropowej: a) przy braku przyłożonego napięcia, b) przy przyłożeniu napięcia większego od napięcia progowego (elektryczny efekt Freedericksza).....	30
Rysunek 14	Przykładowe obrazy elektrokonwekcyjne obserwowane pod mikroskopem polaryzacyjnym (rolki prostopadle i rolki skośne). Kolory uzależnione są jedynie od wzajemnego ułożenia polaryzatora i analizatora mikroskopu. ....	31
Rysunek 15	Zależność napięcia progowego od częstotliwości $f$ dla nematycznego ciekłego kryształu (substancja (5/8)). Temperatura $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , CM - mod przewodności, DM- mod dielektryczny, tOR - "podróżujące" rolki skośne, tNR - "podróżujące" rolki prostopadłe, $f_c$ – częstotliwość krytyczna, $f_L$ – częstotliwość Lifshitz.....	32
Rysunek 16	Zjawisko elektrokonwekcji w nematycznym ciekłym kryształ. Geometria planarna: $n_0$ -początkowy kierunek direktora. Zewnętrzne pole elektryczne $E  z$ , $\theta$ – kąt odchylenia direktora od kierunku początkowego, $j_x$ – prąd poprzeczny.....	35
Rysunek 17	Budowa badanych związków szeregu homologicznego ( $\epsilon_a < 0$ ).....	40
Rysunek 18	Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury znormalizowanej dla czterech homologów. ....	43
Rysunek 19	Anizotropia dielektryczna w funkcji temperatury znormalizowanej dla czterech homologów.....	44
Rysunek 20	Zależność przewodności elektrycznej od temperatury znormalizowanej dla szeregu homologów.....	45
Rysunek 21	Znormalizowana anizotropia przewodności w funkcji zredukowanej temperatury dla szeregu homologicznego. ....	46
Rysunek 22	Zdjęcie układu pomiarowego z mikroskopem polaryzacyjnym. ....	47
Rysunek 23	Schemat układu pomiarowego z mikroskopem polaryzacyjnym.....	48
Rysunek 24	Schemat układu pomiarowego do obserwacji dyfrakcji. ....	48
Rysunek 25	Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) obraz kratkowy (substancje (10/6), (8/7)), b) obraz typu smektycznego (substancja (8/7)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; $n$ – direktor.....	49
Rysunek 26	Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) domeny rolek skośnych (substancje (10/6), (10/4), (8/7)), b) struktury zlokalizowane (substancja (8/7)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; $n$ – direktor. ....	49

Rysunek 27	Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne: a) rolki prostopadłe (substancje (5/8), (10/4), (10/6)), b) rolki równoległe (substancje (8/7), (10/4), (10/6)). Rzeczywisty wymiar zdjęcia: 350x150 mm; n – dyrektor. ....	50
Rysunek 28	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (5/8) dla trzech temperatur $T=60^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,32$ ), $T=70^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,59$ ), $T=80^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,86$ ); CM – mod przewodności, DM – mod dielektryczny, tOR – podróżujące rolki skośne, tNR – podróżujące rolki prostopadłe, OR – rolki skośne, NR – rolki prostopadłe. ....	51
Rysunek 29	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (10/6) dla trzech temperatur $T=85^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,40$ ), $T=87^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,66$ ), $T=88^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,80$ ); OR –rolki skośne, NR – rolki prostopadłe, GP – wzór kratkowy, PR –rolki równoległe.....	52
Rysunek 30	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (10/4) dla trzech temperatur $T=83^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,38$ ), $T=85^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,61$ ), $T=87^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,83$ ); OR –rolki skośne, NR – rolki prostopadłe, GP – wzór kratkowy, PR –rolki równoległe.....	53
Rysunek 31	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (8/7) dla trzech temperatur $T=72^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,14$ ), $T=78^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,46$ ), $T=84^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,78$ ); OR –rolki skośne, PR –rolki równoległe.....	54
Rysunek 32	Zależność kata nachylenia rolek względem normalnej do direktora od częstotliwości $\omega\tau_0$ dla substancji (10/6) dla 3 temperatur: $T=85^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,40$ ), $T=87^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,66$ ), $T=88^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,80$ ). ....	55
Rysunek 33	Zależność krytycznej liczby falowej $q_c$ od częstotliwości $\omega\tau_0$ dla substancji (10/6) dla trzech temperatur: $T=85^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,40$ ), $T=87^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,66$ ), $T=88^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,80$ ).....	56
Rysunek 34	Zdjęcie rolek elektrokonwekcyjnej nieklasycznej (rolki skośne) (a) zrobione przy użyciu skrzyżowanych polaroidów i profil natężenia (b) wzdłuż linii odniesienia (białej linii z rysunku 34a) dla substancji (10/6) dla $T=85^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,4$ ), $f=100\text{Hz}$ ( $\omega\tau_0=0,42$ ) i $\varepsilon=0,32$ . Kierunek direktora n wskazuje biała strzałka; kierunek polaryzatora jest równoległy do direktora. ....	57
Rysunek 35	Zmiany wartości odchylenia standartowego $\sigma_I$ wraz ze zmianą napięcia $U$ (kwadraty – odpowiadają zwiększaniu napięcia, otwarte kółka – zmniejszaniu napięcia); substancja (8/7), $T = 78^\circ\text{C}$ ( $T^*=0,46$ ), $f = 60 \text{ Hz}$ .....	58
Rysunek 36	Zmiany wartości napięć progowych z temperaturą dla substancji (8/7). $U_c$ wyznaczone za pomocą zmian kontrastu. Częstotliwość pomiarowa $f = 60 \text{ Hz}$ .....	59
Rysunek 37	Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) i grubości filmu nematycznego $d = 9 \mu\text{m}$ dla czterech różnych temperatur ( $T^*=0,99$ , $T^*=0,83$ , $T^*=0,50$ i $T^*=0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcyjnej nieklasycznej, GP – obraz kratkowy. ....	60



Rysunek 38	Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) i grubości filmu nematycznego $d = 14 \mu\text{m}$ dla czterech różnych temperatur ( $T^*=0,99$ , $T^*=0,83$ , $T^*=0,50$ i $T^*=0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcji nieklasycznej. ....	61
Rysunek 39	Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla substancji (8/7) i grubości filmu nematycznego $d = 34 \mu\text{m}$ dla czterech różnych temperatur ( $T^*=0,99$ , $T^*=0,83$ , $T^*=0,50$ i $T^*=0,18$ ); LS – struktury zlokalizowane, PR – rolki równoległe, b.OR – rolki skośne elektrokonwekcji nieklasycznej. ....	62
Rysunek 40	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (8/7), dla grubości próbki $d=20 \mu\text{m}$ i dla temperatury $T^*=0,97$ . Orientacja homeotropowa. ....	63
Rysunek 41	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (8/7), dla grubości próbki $d=20 \mu\text{m}$ i dla temperatury $T^*=0,65$ . Orientacja homeotropowa. ....	63
Rysunek 42	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (8/7), dla grubości próbki $d=20 \mu\text{m}$ i dla temperatury $T^*=0,32$ . Orientacja homeotropowa. ....	64
Rysunek 43	Zależność napięcia progowego $U_c$ od częstotliwości $f$ dla substancji (8/7), dla grubości próbki $d=12 \mu\text{m}$ i dla trzech różnych temperatury $T^*=0,16$ , $T^*=0,49$ oraz $T^*=0,86$ . Orientacja hybrydy. ....	64
Rysunek 44	Obraz dyfrakcyjny dla substancji (8/7), orientacja planarna, grubość próbki $d=11 \mu\text{m}$ ; temperatura $T^*=0,65$ , częstotliwość $f=30 \text{ Hz}$ ; (a) $\varepsilon=0,28$ , (b) $\varepsilon=0,69$ , (c) $\varepsilon=1,24$ , (d) $\varepsilon=1,77$ . ....	65
Rysunek 45	Kąt nachylenia rolek względem normalnej do direktora w zależności od $\varepsilon$ dla substancji (8/7), temperatury $T^* = 0,65$ i dla częstotliwości $f= 30 \text{ Hz}$ . ....	66
Rysunek 46	Wartość liczby falowej w zależności od $\varepsilon$ dla substancji (8/7), temperatury $T^* = 0,65$ i dla częstotliwości $f = 30 \text{ Hz}$ . ....	66
Rysunek 47	Przykładowy przebieg napięciowy (odpowiedź próbki - obraz z oscyloskopu) – rolki prostopadłe. Substancja (8/7), $T = 80^\circ\text{C}$ , $f = 30 \text{ Hz}$ , napięcie $U = 8 \text{ V}$ ....	67
Rysunek 48	Przykładowy przebieg napięciowy (odpowiedź próbki - obraz z oscyloskopu) – rolki równoległe. Substancja (8/7), $T = 79^\circ\text{C}$ , $f = 30 \text{ Hz}$ , napięcie $U = 28 \text{ V}$ ....	67
Rysunek 49	Porównanie zależności wartości punktów pomiarowych napięcia progowego $U_c$ (a) oraz krytycznej liczby falowej $ q_c $ (b) od częstotliwości znormalizowanej $\omega\tau_0$ z wytycznymi teorii dla substancji (5/8) ( $T=80^\circ\text{C}$ , $T^*=0,86$ ). ....	69
Rysunek 50	Porównanie zależności wartości punktów pomiarowych napięcia progowego $U_c$ (a) oraz krytycznej liczby falowej $ q_c $ (b) od częstotliwości znormalizowanej $\omega\tau_0$ z wytycznymi teorii dla substancji (10/6) ( $T=88^\circ\text{C}$ , $T^*=0,80$ ). ....	70

Rysunek 51	Geometria oraz układ współrzędny przy rozpatrywaniu mechanizmu izotropowego.....	72
Rysunek 52	Zależność napięcia progowego od częstotliwości dla niestabilności elektrohydrodynamicznych spowodowanych mechanizmem izotropowym [Blin86]. .....	76
Rysunek 53	Wykorzystywany w opisie zjawiska układ współrzędnych, oraz używane kąty. ...	77
Rysunek 54	Obserwowane obrazy elektrokonwekcyjne dla substancji NO <sub>2</sub> ; a) „rolki i kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,233$ , $\varepsilon=0,19$ ), b) „miękkie kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,612$ , $\varepsilon=0,04$ ), c) „twarde kwadraty” ( $\omega\tau_0=0,583$ , $\varepsilon=0,47$ ). .....	82
Rysunek 55	Diagram fazowy dla substancji NO <sub>2</sub> (orientacja homotropowa): R&S – „rolki i kwadraty”, SS – „miękkie kwadraty”, HS – „twarde kwadraty”.....	83
Rysunek 56	Funkcja autokorelacji dla $\omega\tau_0=0,047$ dla czterech różnych $\varepsilon$ (0,036, 0,048, 0,072, 0,109).....	85
Rysunek 57	Odwrotność czasu korelacji $\tau_c^{-1}$ w funkcji $\varepsilon$ dla pięciu różnych częstotliwości. ....	86
Rysunek 58	Zależność $(\tau_c\varepsilon)^{-1}$ w funkcji zredukowanej częstotliwości $\omega/\omega^*$ . Kwadraty odpowiadają wynikom dla próbek o grubości czynnej 15 $\mu\text{m}$ a otwarte kółka próbkom o grubości 9 $\mu\text{m}$ .....	87
Rysunek 59	Rozrastanie się/kurczenie domen „twardych kwadratów” dla temperatury $T=98^\circ\text{C}$ , $\omega\tau_0=1,63$ , $\varepsilon=0,21$ : a) po czasie 1 minuta, b) po czasie 89 minut. ....	89
Rysunek 60	Przykładowy azymutalny rozkład promienia $q_c$ ( $\omega\tau_0=1,167$ i $\varepsilon=0,20$ ) po czasie a) $t=90$ min, b) $t=175$ min. ....	89
Rysunek 61	Zależność logarytmiczna (log-log) $\delta w$ względem czasu dla $\omega\tau_0=1,167$ i $\varepsilon=0,20$ . Dofitowana krzywa ma nachylenie $-0,49 \pm 0,02$ .....	90

**SPIS TABEL**

Tabela 1 Rodzaj zjawiska wpływającego na wartości napięcia progowego w zależności od orientacji nematyka i kombinacji znaków anizotropii dielektrycznej i anizotropii przewodności (EC – zjawisko elektokonwekcji, EF – efekt Fredericksza, „-” nie występuje ani EC ani EF). .....	39
Tabela 2 Sekwencje faz ciekłokrystalicznych badanych związków szeregu homologicznego ( $\epsilon_a < 0$ ). .....	40
Tabela 3 Tabela zbiorcza parametrów dopasowania dla substancji: (5/8) i (10/6) oraz parametrów MBBA [Bode88]. .....	70

## SPIS UŻYWANYCH SYMBOLI

- $\alpha$  - kąt nachylenia rolek względem normalnej do direktora ( $\alpha' = \pi/2 - \alpha$ ),  
 $\alpha_a$  – anizotropia polaryzowalności cząsteczkowej,  
 $\alpha_g$  – gradient gęstości wstrzykniętych ładunków,  
 $\alpha_s$  – kąt pomiędzy osią symetrii molekuly, a osią symetrii mezofazy,  
 $\alpha_m$  – polaryzowalność pojedynczej molekuly,  
 $\alpha_{1...6}$  – współczynniki Leslie'ego,  
 $\beta$  – kąt zawarty pomiędzy kierunkiem momentu dipolowego a długą osią molekuł,  
 $\chi$  - podatność elektryczna dielektryka,  
 $\chi_{\perp}$  - element tenora podatności elektrycznej prostopadły do osi symetrii,  
 $\chi_{\parallel}$  - element tenora podatności elektrycznej równoległy do osi symetrii,  
 $\varepsilon$  - parametr epsilon,  
 $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  
 $\varepsilon$  – względna przenikalność ośrodka (przenikalność elektryczna),  
 $\varepsilon'$  – składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej,  
 $\varepsilon''$  – składowa urojona przenikalności elektrycznej,  
 $\varepsilon_a$  – anizotropia dielektryczna,  
 $\varepsilon_{\perp}$  - składowa anizotropii dielektrycznej mierzona w kierunku prostopadłym względem osi symetrii mezofazy,  
 $\varepsilon_{\parallel}$  - składowa anizotropii dielektrycznej mierzona w kierunku równoległym względem osi symetrii mezofazy,  
 $\phi$  – kąt biegunowy direktora ( w kierunku y),  
 $\gamma_2$  – współczynnik rotacji,  
 $\eta_{1...3}$  – współczynniki lepkości Mięrowicza,  
 $\kappa_a$  – anizotropia podatności magnetycznej,  
 $\mu$  – ruchliwość jonów,  
 $\mu_{\perp}$  - ruchliwość jonów mierzona w kierunku prostopadłym,  
 $\mu_{\parallel}$  - ruchliwość jonów mierzona w kierunku równoległym,  
 $\nu$  - współczynnik elektrolityczny,  
 $\theta$  - odchylenie direktora od kierunku początkowego (kąt biegunowy direktora w kierunku z),  
 $\rho$  – gęstość cząsteczkowa,  
 $\sigma$  - przewodność,  
 $\sigma_a$  – anizotropia przewodności,  
 $\sigma_{\perp}$  - składowa anizotropii przewodności mierzona w kierunku prostopadłym względem osi symetrii mezofazy,  
 $\sigma_{\parallel}$  - składowa anizotropii przewodności mierzona w kierunku równoległym względem osi symetrii mezofazy,  
 $\sigma_0$  – parametr zależny od rodzajów jonów,  
 $\sigma_1$  – odchylenie standartowe natężenia,  
 $\tau_0$  – czas relaksacji ładunku,  
 $\tau_c$  – czas autokorelacji,  
 $\tau_v$  – czas relaksacji hydrodynamicznego wiru,  
 $\xi$  - długość koherencji,  
 $\zeta^2$  – parametr niestabilności elektrohydrodynamicznych,  
 $\omega$  – częstotliwość,  
 $\Gamma_{\text{dielectric}}$  – dielektryczny moment siły,  
 $\Gamma_{\text{elastic}}$  – elastyczny (sprężystości) moment siły,  
 $\Gamma_{\text{fleks}}$  – fleksoelektryczny moment siły,

- $\Gamma_{\text{hydrodynamic}}$  – hydrodynamiczny moment siły,  
 $\Delta V$  – objętość,  
 $C(x,t)$  – funkcja autokorelacji natężenia,  
 $C$  – współczynnik korekcji pola lokalnego,  
 $d$  – grubość próbki,  
 $\mathbf{D}$  – indukcja elektryczna (przesunięcie elektryczne),  
 $D_T$  – przedział temperaturowy określający „szerokość” fazy nematycznej,  
 $D_{I(x,t+t_0)}$  – odchylenie standardowe,  
 $D_{I(x,t_0)}$  – odchylenie standardowe,  
 $e$  – ładunek elementarny,  
 $e_1$  – współczynnik fleksoelektryczny dla deformacji splay,  
 $e_3$  – współczynnik fleksoelektryczny dla deformacji bend,  
 $\mathbf{E}$  – natężenie pola elektrycznego,  
 $E_x$  – składowe poprzeczna pola elektrycznego,  
 $E_z$  – składowe równoległa pola elektrycznego,  
 $E_c$  – natężenie krytyczne pola elektrycznego,  
 $F_{\text{sw}}$  – energia swobodna,  
 $f$  – częstotliwość,  
 $f_c$  – częstotliwość krytyczna,  
 $f_L$  – częstotliwość Lifshitz’a,  
 $f_z$  – siła działająca w kierunku  $z$ ,  
 $g$  – gęstość energii swobodnej,  
 $g_{\text{elastic}}$  – gęstość elastycznej energii swobodnej,  
 $g_{\text{flex}}$  – gęstość fleksoelektrycznej energii swobodnej,  
 $h$  – współczynnik korekcji pola lokalnego,  
 $\mathbf{H}$  – natężenie pola magnetycznego,  
 $H_c$  – natężenie krytycznego pola magnetycznego,  
 $I$  – natężenie,  
 $I_{\text{max}}$  – natężenie maksymalne,  
 $I_{\text{min}}$  – natężenie minimalne,  
 $\mathbf{j}$  – gęstość prądu,  
 $\mathbf{j}_x$ , prąd poprzeczny ( w kierunku  $x$ ),  
 $j_{\text{conv}}$  – składowa konwekcyjna gęstości prądu,  
 $j_{\text{dif}}$  – składowa dyfuzyjna gęstości prądu,  
 $k$  – współczynnik tarcia,  
 $k_{11}$  – współczynnik sprężystości (deformacja splay),  
 $k_{22}$  – współczynnik sprężystości (deformacja twist),  
 $k_{33}$  – współczynnik sprężystości (deformacja bend),  
 $k_B$  – stała Boltzmana,  
 $K$  – kontrast,  
 $l$  – odległość na którą przemieszczają się ładunki,  
 $L_a$  – długość azymutalnych zmian orientacji obrazu elektrokonwekcyjnego,  
 $M$  – masa cząsteczkowa,  
 $\mathbf{n}$  – dyrektor,  
 $n_{\text{cz}}$  – liczba cząsteczek zawarta w danej objętości,  
 $n_q$  – koncentracja ładunków elektrycznych,  
 $n_o$  – współczynnik załamania dla promienia zwyczajnego,  
 $n_e$  – współczynnik załamania dla promienia nadzwyczajnego,  
 $N_A$  – liczba Avogadro,  
 $\mathbf{p}_{ei}$  – elektryczny moment dipolowy  $i$ -tej cząsteczki,  
 $\mathbf{p}_{ep}$  – trwały moment dipolowy jednej cząsteczki,  
 $\mathbf{P}$  – wektor polaryzacji dielektryka,

- $P_{\text{fleks}}$**  – polaryzacja fleksoelektryczna,  
 **$q$**  – wektor falowy,  
      **$q_x$** , – wektor falowy w kierunku  **$x$**  ,  
      **$q_y$**  – wektor falowy w kierunku  **$y$** ,  
 **$q_c$**  – krytyczny wektor falowy,  
 **$Q_e$**  – gęstość ładunku przestrzennego,  
 **$S$**  – parametr uporządkowania,  
 **$S(q)$**  – funkcja strukturalna,  
 **$t$**  – czas,  
 **$T$**  – temperatura bezwzględna,  
 **$T^*$**  - temperatura znormalizowana (zredukowana),  
 **$T_m$**  – temperatura pomiaru,  
 **$T_N$**  – temperatura przejścia do fazy nematycznej: kryształ-nematyk lub smektyk-nematyk,  
 **$v$**  – prędkość (szybkość) przepływu,  
      **$v_x$**  - prędkość przepływu w kierunku  **$x$** ,  
      **$v_y$**  – prędkość przepływu w kierunku  **$y$** ,  
      **$v_z$**  – prędkość przepływu w kierunku  **$z$** ,  
 **$U$**  – napięcie pola elektrycznego,  
 **$U_c$**  – napięcie progowe dla zjawiska elektrokonwekcji (dla innych zjawisk nazywane napięciem krytycznym),  
 **$W$**  – energia aktywacji,
- ORAZ:
- NR** – rolki prostopadłe,  
**OR** – rolki skośne,  
**tNR** – podróżujące rolki prostopadłe,  
**tOR** – podróżujące rolki skośne,  
**PR** – rolki równoległe,  
**LS** – struktury zlokalizowane,  
**GP** – wzór kratkowy,  
**CM** – mod przewodności,  
**DM** – mod dielektryczny.

## LITERATURA

- [Barn78] Barnik, M., I., Blinov, L., M., Pikin, S., A., Trufanov, A., N., *Sov. Phys. JETP*, **45**, 396, (1978)
- [Blin86] Blinov, L., M., *Sci. Prog., Oxf.*, **70**, 263-286, (1986)
- [Blin94] Blinov, L., M., Chigrinov, V., G., *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer-Verlag, New York, (1994)
- [Bode88] Bodenschatz, E., Zimmermann, W., Kramer, L., *J. Phys. France*, **49**, 1875, (1988).
- [Bran97] Brand, H., R., Fradin, C., Finn, P., L., Pesch, W., Cladis, P., E., *Phys. Lett. A*, **235**, 508, (1998)
- [Buka02] Buka, A., Dressel, B., Otowski, W., Camara, K., Toth-Katona, T., Kramer, L., Lindau, J., Pelzl, G., Pesch, W., *Phys. Rev. E*, **66**, 051713, (2002)
- [Buka04] Buka Á., Dressel B., Kramer L., Pesch W., *Phys. Rev. Lett.*, **93(4)**, 044502, (2004)
- [Buka79] Buka, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 159, (1979)
- [Buka96] *Pattern Formation in Liquid Crystals*. Buka A. and Kramer L. editors, Springer, New York, 1996
- [Carr67] Carr, E., F., *Adv. Chem.*, **63**, 76, (1967)
- [Carr69] Carr, E., F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 253, (1969)
- [Chan92] *Liquid Crystals*, Chandrasekhar, S., Cambridge University Press, 1992
- [Chri98] Christensen, J. J., Bray, A. J., *Phys. Rev. E*, **5**, 5364, (1998).
- [Cros93] Cross, M.C., Hohenberg, P. C., *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 851, (1993)
- [Cros95] Cross, M. C., Meiron, D. I., *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2152, (1995).
- [Deul78] Deuling, H., J., *Elasticity of nematic liquid crystals*, Academic Press, Inc. Kassel, Germany, 77, ISBN:0-12-607774-6, (1978)
- [Elde92] Elder, K. R., Vinals, J., Grant, M., *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3024, (1992).
- [Eric60] Ericksen, J., L., *Arch. Ration. Mech. Annal.*, **4**, 231, (1960)
- [Eric62] Ericksen, J., L., *Arch. Ration. Mech. Annal.*, **9**, 371, (1962)
- [Eric62a] Ericksen, J., L., *Arch. Ration. Mech. Annal.*, **10**, 189, (1962)
- [Eric66] Ericksen, J., L., *Phys. Fluids*, **9**, 1205, (1966)
- [Eric69] Ericksen, J., L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 153, (1969)
- [Feli69] Felici, N., *Revue general de l'electricite*, **78**, 717, (1969)
- [Fran58] Frank, F., G., *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 19, (1958)
- [Fors71] Forster, D., Lubensky, T., Martin, P., Swift, J., Pershan, P., *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1016, (1971)
- [Free33] Freederiksz, V., Zolina, V., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919, (1933)

- [Free34] Freederiksz, V., Zwetkoff, V., *Sov. Phys.*, **6**, 490, (1934)
- [Genn93] de Gennes, P. G., Prost, J., *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [Heil70] Heilmeier, G., Helfrich, W., *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 1955, (1970)
- [Helf69] Helfrich, W., *J. Chem. Phys.*, **51**, 4092, (1969)
- [Helf70] Helfrich, W., *J. Chem. Phys.*, **52**, 4318, (1970)
- [Hida97a] Hidaka, Y., Huh, J. H., Hayashi, K., Tribelsky, M. I., Kai, S., *Phys. Rev. E*, **56**, R6256, (1997)
- [Hida97b] Hidaka, Y., Huh, J. H., Hayashi, K., Tribelsky, M. I., Kai, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 3329, (1997)
- [Jadz87] Jadzyn, J., Kedziora, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **145**, 17, (1987)
- [Kai92] *Pattern Formation in Complex Systems. Fluid Patterns, Liquid Crystals, Chemical Reactions*. Kai S. editor, World Scientific, Singapore, 1992.
- [Kai96] Kai, S., Hayashi, K., Hidaka, Y., *J. Phys. Chem.*, **100**, 19007, (1996).
- [Knep81] Kneppe, H., Schneider, F., Sharma, N., K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 784, (1981)
- [Knep82] Kneppe, H., Schneider, F., Sharma, N., K., *J. Chem. Phys.*, **77**(6), 3203, (1982)
- [Koch04] Kochowska, E., Nemeth, S., Pelzl, G., Buka, A., *Physical Review E*, **70**, 011711 (2004)
- [Koch05] Kochowska, E., Éber, N., Otowski, W., Buka, Á, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **435**, 243-253, (2005)
- [Kres80] Kresse, H., Wiegeleben, A., Demus, D., *Krist. Tech*, **34**, 15, (1980)
- [Kres83] Kresse, H., Demus, D., *Forschungen uber flussige kristalle, Halle*, 59, (1983)
- [Lesl66] Leslie, F., M., *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357, (1966)
- [Lesl68] Leslie, F., M., *Archs. Ration. Mech. Analysis*, **28**, 265, (1968)
- [Madh89] Madhusudana, N., V., Raghunathan, V., A., *Liquid Crystals*, **5**, 1789, (1989)
- [Mart72] Martin, P., C., Parodi, O., Pershan, P., J., *Phys. Rev. A*, **6**, 2401, (1972)
- [Meye69] Meyer, R., B., *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 319, (1969)
- [Mies35] Mięśowicz, M., *Nature*, **17**, 261, (1935)
- [Mies36] Mięśowicz, M., *Bull. Acad. Pol. Sci., A*, **228**, (1936)
- [Mies46] Mięśowicz, M., *Nature*, **158**, 27, (1946)
- [Orsa70] Orsay Liquid Crystal Group, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1642, (1970)
- [Orsa71] Orsay Liquid Crystal Group, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **12**, 251, (1971)
- [Osse33] Oseen, C., W., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 883, (1933)
- [Otow99] Otowski, W., *Raport IFJ*, 1815/PS/1999 (1999)



- [Paro70] Parodi, O., *J. Phys. (Paris.)*, **31**, 581, (1970)
- [Paul04] Paul M. R., Chiam K. H., Cross M. C., Fischer P. F., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 064503, (2004)
- [Plau99] Plaut, E., Pesch, W., *Phys. Rev. E*, **59**, 1747, (1999)
- [Purv01] Purvis, L., Dennin, M., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5898, (2001).
- [Qian03] Qian, H., Mazenko, G. F., *Phys. Rev. E*, **64**, 036102, (2003).
- [Ross96] Rossberg, A. G., Hertrich, A., Kramer, L., Pesch, W., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4729, (1996).
- [Toth98] Toth, P., Buka, A., Peinke, J., Kramer, L., *Phys. Rev. E*, **58**, 1983, (1998).
- [Vara98] Varadi, Z., Praca dyplomowa, BME, Budapeszt, (1998)
- [Will63] Williams, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 384, (1963)
- [Zimm85] Zimmermann, W., Kramer, L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 402, (1985)
- [Zoch33a] Zocher, H., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 931, (1933)
- [Zoch33b] Zocher, H., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 945, (1933)