

Wybrane zasady Schiffa – badanie struktury i dynamiki

Natalia Osiecka

Praca na stopień doktora nauk fizycznych wykonana pod kierunkiem
Prof. dr hab. Marii Massalskiej-Arodź

Promotor pomocniczy: dr Ewa Juszyńska-Gałązka

Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczeńskiego Polskiej Akademii Nauk

Zakład Badań Strukturalnych

Kraków 2014

Podziękowania

Wyrazy wdzięczności kieruję do wszystkich, którzy swoją pomocą przyczynili się do powstania niniejszej rozprawy:

- Serdecznie pragnę podziękować mojemu promotorowi Prof. dr hab. Marii Massalskiej-Arodź za cenne rady, poświęcony czas, ważne wskazówki i korekty, które umożliwiły mi napisanie niniejszej rozprawy.
- Dziękuję Prof. dr hab. Zbigniewowi Galewskiemu z Wydziału Chemii UW r za udostępnienie mi badanych substancji oraz umożliwienie mi przeprowadzenia badań spektroskopii w podczerwieni.
- Dziękuję dr Ewie Juszyńskiej-Gałązka z Zakładu Badań Strukturalnych IFJ PAN za pomoc w przeprowadzeniu obliczeń DFT.
- Dziękuję dr Krystynie Chęćdowskiej z Wydziału Matematyki i Fizyki Stosowanej PRz oraz Św. P. Prof. Stanisławowi Wróblowi z Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ za umożliwienie mi przeprowadzenia pomiarów dielektrycznych.
- Dziękuję Prof. Mirosławowi Czarneckiemu z Wydziału Chemii UW r za dyskusję oraz pomoc w interpretacji wyników dwuwymiarowej analizy korelacyjnej.
- Dziękuję dr hab. Andrzejowi Budziakowi z Zakładu Badań Strukturalnych IFJ PAN za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów rentgenowskich

Serdecznie dziękuję mojej Rodzinie i Przyjaciołom za wspieranie mnie w czasie studiów doktoranckich.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki POKL.04.01.01-00-434/08-02 współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Abstract

Properties of liquid crystalline phases of the selected Schiff bases, i.e., nBBAA and nCBAA homologous series and 5BABB, 6BABB, 5BACB and 6BACB compounds, built of two benzene rings connected by the azomethine group, and of alkyloxy chain and halogene atom (B or Cl), are described in the PhD Thesis. In most of the substances the well-ordered smectic B (SmB) phase and the liquid-like smectic A (SmA) phase were observed. In case of the 5BBAA and 6BABB the smectic E (SmE) phase was also found. Influence of the Iso-SmA, Iso-SmB, SmA-SmB and SmB-SmE phase transitions on structural properties and dynamics were studied using various complementary experimental methods.

In the first chapter the classification of liquid crystalline mesophases is presented. In the second chapter the results of polarized microscopy observation are discussed. Third chapter describes the results of X-ray diffraction studies. Fourth part presents in detail the rotational dynamics of selected compounds. The last chapter is focused on the results of the infrared spectroscopy (FT-IR) and the two dimensional correlation analysis of the FT-IR spectra. The most important results of the complementary studies are collected in the Summary. In Annex 1 the code (written in java) for the estimation of the unit cell parameters of SmB and SmE phases is presented. In Annex 2 the code (written for the SciLAB console), preparing the two dimensional correlation analysis is shown.

Spis treści

<i>Wstęp</i>	1
<i>1 Podstawowe informacje o polimorfizmie materii</i>	5
1.1 <i>Charakterystyka faz ciekłokrystalicznych</i>	7
<i>2 Identyfikacja faz ciekłokrystalicznych</i>	12
2.1 <i>Mikroskop polaryzacyjny</i>	12
2.2 <i>Analiza obserwowanych tekstur</i>	14
2.3 <i>Wnioski końcowe</i>	20
<i>3 Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)</i>	22
3.1 <i>Metoda proszkowa</i>	24
3.2 <i>Wyniki pomiarów XRD</i>	27
3.2.1 <i>Szereg homologiczny nBBAA</i>	27
3.2.2 <i>Szereg homologiczny nCBAA</i>	31
3.2.3 <i>Wyniki pomiarów XRD dla 6BABB oraz 5BABB</i>	34
3.2.4 <i>Wyniki pomiarów XRD dla 6BACB oraz 5BACB</i>	36
3.3 <i>Wnioski końcowe</i>	38
<i>4 Spektroskopia dielektryczna</i>	40
4.1 <i>Relaksacja dielektryczna</i>	42
4.2 <i>Wyniki badań spektroskopii dielektrycznej</i>	45
4.2.1 <i>Wyniki badań dielektrycznych dla szeregu homologicznego nBBAA</i>	45
4.2.2 <i>Wyniki badań dielektrycznych dla szeregu homologicznego nCBAA</i>	51
4.2.3 <i>Wyniki badań dielektrycznych dla 6BABB i 5BABB</i>	52
4.2.4 <i>Wyniki badań dielektrycznych dla 6BACB i 5BACB</i>	54
4.3 <i>Wnioski końcowe</i>	56
<i>5 Spektroskopia w podczerwieni FT-IR</i>	59
5.1 <i>Dwuwymiarowa korelacyjna analiza w podczerwieni 2D IR</i>	61
5.2 <i>Wyniki spektroskopii w podczerwieni dla badanych substancji</i>	64
5.3 <i>Wyniki dwuwymiarowej analizy korelacyjnej widm w podczerwieni</i>	69
5.4 <i>Wnioski końcowe</i>	75
<i>Podsumowanie</i>	77
<i>Aneks 1</i>	81
<i>Aneks 2</i>	86
<i>Literatura</i>	88

Wstęp

Ze względu na niezwykle właściwości fizyczne, materiały ciekłokrystaliczne znalazły powszechne zastosowanie w przedmiotach codziennego użytku. Coraz to inne syntetyzowane substancje tworzące fazy ciekłokrystaliczne są wykorzystywane do tworzenia niskoenergetycznych wyświetlaczy elektrooptycznych, cienkowarstwowych paneli, ekranów światłoczułych, elementów pamięci ciekłokrystalicznych, niektóre okazują się doskonałym dodatkiem do farb i emulsji [1]. Fazy cholesterolowe znajdują zastosowanie w indykatorach temperatury i termogramach, umożliwiając bezinwazyjną identyfikację zmian chorobowych ludzkiego ciała.

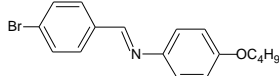
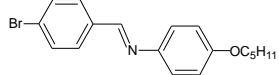
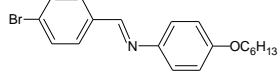
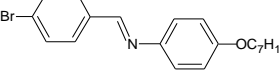
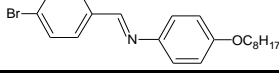
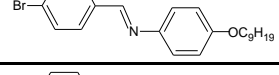
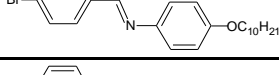
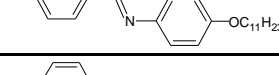
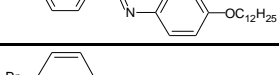
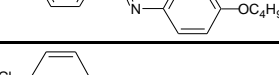
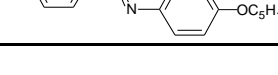
Pomimo, iż badania nad fizyką ciekłych kryształów trwają od końca XIX wieku, nadal istnieje wiele kwestii pozostawionych bez jednoznacznych odpowiedzi. W prezentowanej rozprawie doktorskiej zebrałam wyniki moich badań nad własnościami grupy kilkunastu substancji ciekłokrystalicznych, które pozwoliły na podjęcie dyskusji zmierzającej do wyjaśnienia kilku zagadnień m.in.:

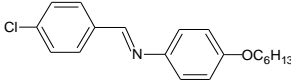
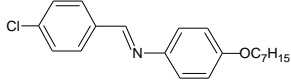
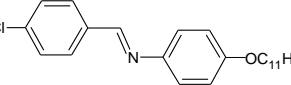
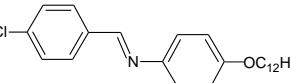
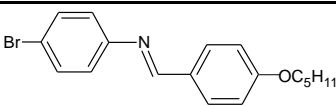
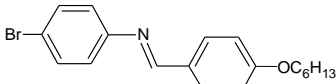
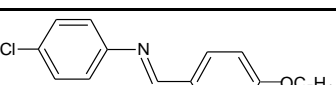
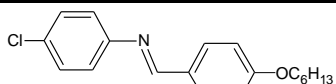
- 1/ Jaka jest relacja pomiędzy dynamiką molekuł a strukturą fazy ciekłokrystalicznej?
- 2/ Jak duży jest wpływ dynamiki łańcucha alkoksyłowego na przemianę fazową?
- 3/ W jaki sposób następuje porządkowanie się molekuł przy przejściu fazowym?
- 4/ Jak duże są korelacje między wynikami uzyskanymi z dyfrakcji promieni X (XRD) a szczegółami dynamiki molekularnej?
- 5/ W jaki sposób grubość warstwy smektycznej zmienia się wraz z temperaturą w wysoko uporządkowanej oraz nisko uporządkowanej fazie smektycznej?
- 6/ W jaki sposób charakterystyka grubości warstwy smektycznej zmienia się w szeregu homologicznym?
- 7/ Czy zmiana podstawnika w molekułach ma istotny wpływ na tę charakterystykę?

Badanymi substancjami są wybrane związki z grupy zasad Schiffa. Cechą charakterystyczną ich budowy jest mostek azometinowy ($-N=CH-$), który łączy pierścienie fenyłowe. Zainteresowanie badaniami ciekłych kryształów należących do tej grupy jest duże ze względu na łatwy sposób ich syntezowania, bogaty polimorfizm i występowanie mezofaz o różnym uporządkowaniu molekuł w dogodnym zakresie temperatur [2]. Z tego powodu

wiele kluczowych odkryć w fizyce ciekłych kryształów, ważnych ze względów naukowych oraz aplikacyjnych, dotyczy związków chemicznych o budowie molekularnej typowej dla zasad Schiffa. Pierwszy wyświetlacz ciekłokrystaliczny „twist-type” działał w oparciu o 4-oktyloksybenzylideno-4'-cyjanoaniline [3]. Również pierwsze zsyntezowane przez Nioriego ciekłokrystaliczne substancje typu „banana-shape” były zasadami Schiffa [4]. W pracy prezentowane są wyniki dla dwóch szeregów homologicznych tj. 4-bromobenzylideno-4'-alkyloksyaniliny (nBBAA) oraz 4-chlorobenzylideno-4'-alkyloksyaniliny (nCBAA). Szeregi te różnią się między sobą podstawnikiem przy pierścieniu fenylowym. Badanie zmian właściwości dla substancji szeregu homologicznego jest istotne, bo umożliwia m.in. wyciągnięcie wniosków na temat wpływu łańcuchów alkoksylowych na obserwowane

Tabela 1. Wybrane właściwości badanych substancji (wartości L oraz μ zostały wyliczone za pomocą programu DMol3 przy użyciu funkcjonu GGA/PBE).

Lp	Nazwa	Skrót	Wzór strukturalny	L [Å]	μ [D]
1	4-bromobenzylideno-4'-butyloksyanilina	4BBAA		18.043	2.424
2	4-bromobenzylideno-4'-pentyloksyanilina	5BBAA		19.472	2.529
3	4-bromobenzylideno-4'-heksyloksyanilina	6BBAA		20.683	2.534
4	4-bromobenzylideno-4'-heptyloksyanilina	7BBAA		21.994	2.521
5	4-bromobenzylideno-4'-oktyloksyanilina	8BBAA		23.306	2.550
6	4-bromobenzylideno-4'-nonyloksyanilina	9BBAA		25.320	2.542
7	4-bromobenzylideno-4'-decyloksyanilina	10BBAA		26.685	2.535
8	4-bromobenzylideno-4'-undecyloksyanilina	11BBAA		27.154	2.524
9	4-bromobenzylideno-4'-dodecyloksyanilina	12BBAA		28.964	2.518
10	4-chlorobenzylideno-4'-butyloksyanilina	4CBAA		17.862	2.287
11	4-chlorobenzylideno-4'-pentyloksyanilina	5CBAA		18.189	2.231

12	4-chlorobenzylideno-4'-heksyloksyanilna	6CBAA		20.193	2.292
13	4-chlorobenzylideno-4'-heptyloksyanilna	7CBAA		20.851	2.497
14	4-chlorobenzylideno-4'-undecyloksyanilna	11CBAA		26.916	2.493
15	4-chlorobenzylideno-4'-dodecyloksyanilna	12CBAA		28.189	2.496
16	4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzen	5BABB		18.152	4.258
17	4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzen	6BABB		20.359	4.236
18	4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen	5BACB		17.970	4.127
19	4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen	6BACB		19.797	4.127

zjawiska. Ponieważ najczęściej nietypowe obserwacje były uzyskiwane dla substancji, które posiadały pięć atomów węgla w łańcuchu alkoksylovym, badania rozszerzone zostały o następujące substancje: 4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzen (5BABB), 4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzenu (6BABB), 4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen (5BACB) oraz 4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen (6BACB). Związki te posiadają odpowiednio bromkowy lub chlorkowy podstawnik do pierścienia fenylowego, ale wykazują inwersję grupy azometinowej (-CH=N-). Lista badanych substancji wraz z danymi o długości molekuly L oraz o wypadkowym momencie dipolowym μ substancji jest przedstawiona w Tabeli 1.

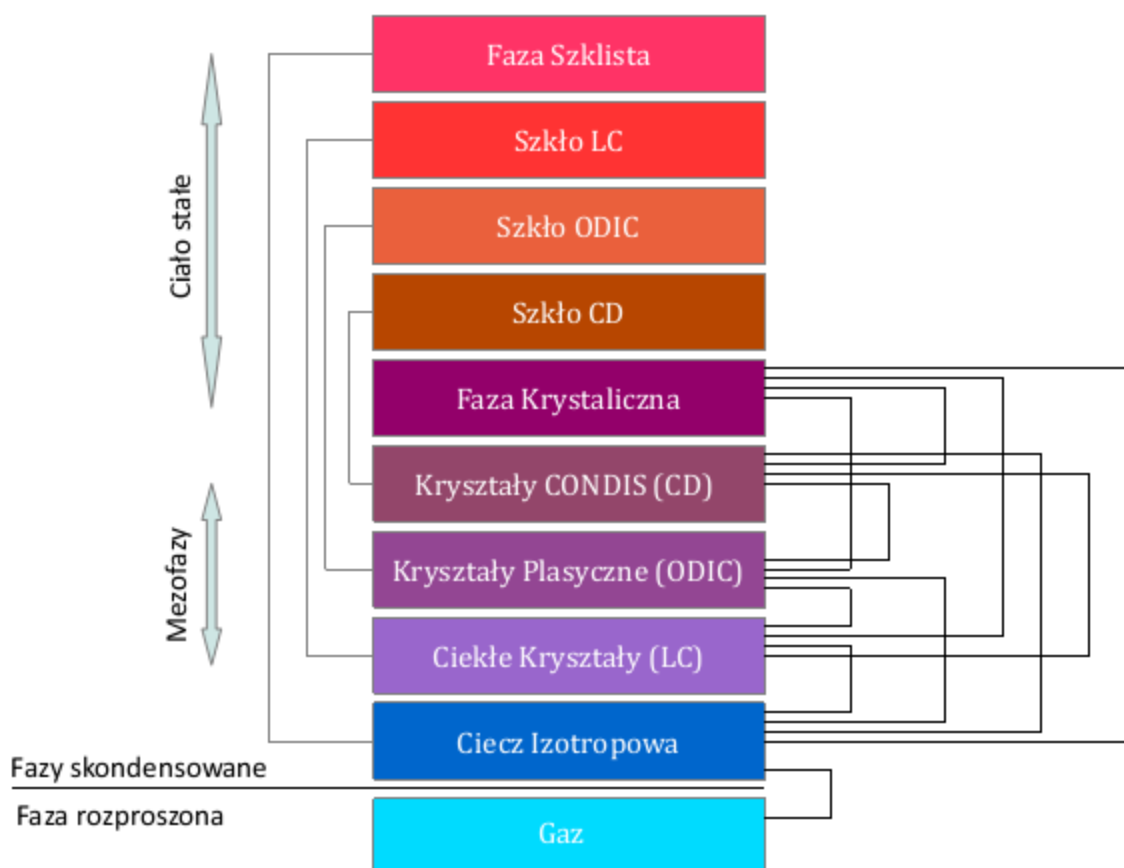
Struktura, dynamika molekularna i oddziaływania między molekularne są kluczowymi czynnikami wpływającymi na przemiany fazowe [5]. W każdej fazie istnieje bardzo delikatna równowaga między nimi, a gdy zostanie zachwiana obserwujemy przejście fazowe. Badanie czynników wpływających na przejście fazowe, nie jest więc łatwym zadaniem i niezbędne jest użycie do badań wielu metod komplementarnych. W celu zbadania struktury i dynamiki wybranych przeze mnie związków wykorzystałam następujące metody badawcze:

obserwacje za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, dyfrakcję promieni rentgenowskich, spektroskopię dielektryczną oraz spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni i obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Praca doktorska podzielona została na Wstęp, pięć rozdziałów oraz Podsumowanie, i zawiera dwa aneksy. W Rozdziale 1 zostały opisane i scharakteryzowane fazy mezoskopowe. Następne rozdziały zostały podzielone zgodnie z prezentowaną w nich metodą badawczą – każdy zawiera opis stosowanej metody, wyniki uzyskane dla wybranych zasad Schiffa oraz podsumowanie najważniejszych rezultatów. W Rozdziale 2 omawiane są wyniki obserwacji za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. W Rozdziale 3 zostały przedstawione wyniki badań dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Rozdział 4 zawiera informacje o wynikach pomiarów dielektrycznych. W Rozdziale 5 prezentowane są informacje na temat wyników spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni oraz dwuwymiarowej analizy korelacyjnej zmierzonych widm. W Podsumowaniu zostały zebrane, porównane i poddane dyskusji najważniejsze rezultaty uzyskane różnymi metodami badawczymi. W Aneksie 1 znajduje się treść kodu napisanego w języku Java, który umożliwia wyznaczenie parametrów komórki elementarnej w fazach smektycznych SmB i SmE. W Aneksie 2 przedstawiony jest kod napisany w środowisku obliczeniowym SciLab, umożliwiający przeprowadzenie dwuwymiarowej analizy korelacyjnej.

1. Podstawowe informacje o polimorfizmie materii

Materia występuje w następujących stanach skupienia: gazowym, ciekłym oraz stałym [6]. Ze względu na własności mechaniczne szkło również uważa się za stan stały. Pojawienie się danej fazy na diagramie fazowym jest zależne od kilku czynników: dynamiki molekularnej, struktury molekularnej oraz oddziaływań wewnątrz i między molekularnych [5]. Gdy równowaga między tymi czynnikami zostanie zachwiana obserwowane jest przejście fazowe. To jaka faza powstanie zależy też od czynników zewnętrznych takich jak tempo zmian temperatury i wielkość ciśnienia.

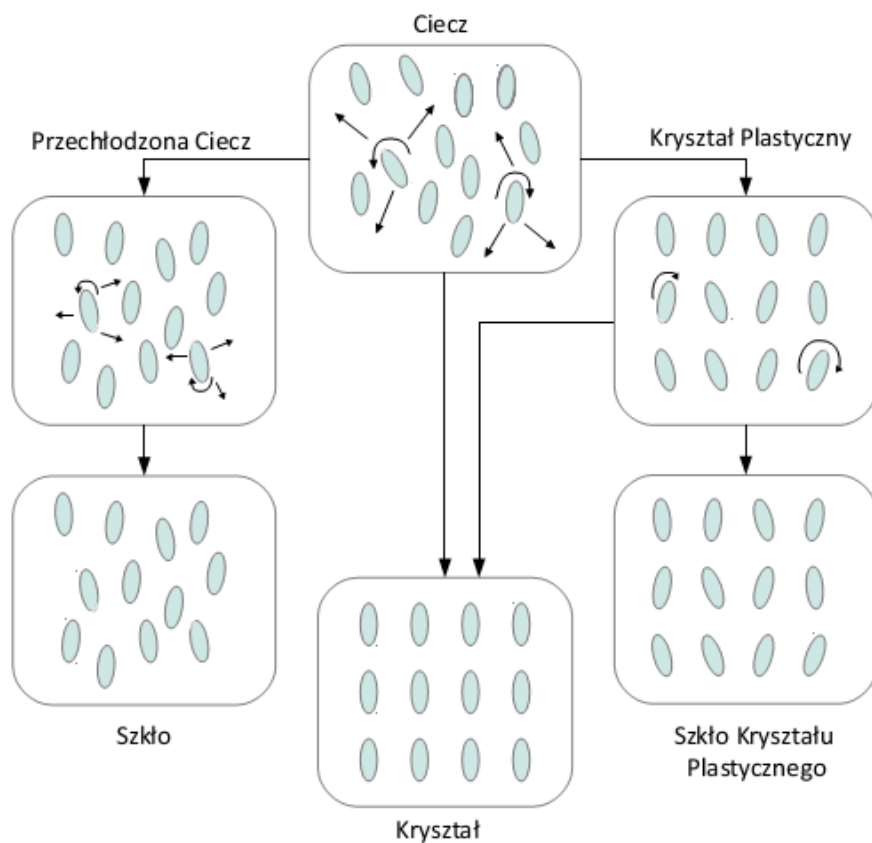


Rys. 1 Schemat klasyfikacji faz i mezofaz oraz możliwe przemiany fazowe między nimi

Główną różnicą między izotropową cieczą, a fazą stałą jest obecność lub brak wysokoamplitudowych ruchów molekuł - translacji, rotacji oraz ruchów konformacyjnych [7]. W latach pięćdziesiątych wykryto, że przejścia fazowe pomiędzy fazą krystaliczną a izotropową cieczą może być wielostopniowe. Przy ogrzewaniu w poszczególnych fazach uruchamiane są kolejne stopnie swobody ruchu molekuł. Fazy, które wykazują zachowanie pośrednie między cieczą izotropową, a fazą krystaliczną nazywane są mezofazami [8]. W przyrodzie występują różne rodzaje

mezofaz: 1) ciekłe kryształy (LC, orientacyjnie uporządkowane i mobilne ciecze), 2) kryształy z fazą rotacyjną (ODIC, kryształy wykazujące uporządkowanie pozycyjne, w których molekuly mają swobodę rotacji - dla substancji o molekułach sferycznych nazwane kryształami plastycznymi PC), 3) kryształy konformacyjnie nieuporządkowane (CONDIS, kryształy w których występuje pozycyjny i orientacyjny porządek oraz całkowity lub częściowy nieporządek konformacyjny). Rysunek 1 pokazuje przejścia fazowe jakie mogą się pojawić przy ochładzaniu i ogrzewaniu cieczy oraz poszczególnych mezofaz.

Szkło jest przechłodzoną fazą, która straciła możliwość płynięcia i swobodę rotacji molekuł [9]. Istnieje wiele sposobów uzyskania fazy szklistej [10]. Najczęściej stosowane jest ochładzanie fazy ciekłej. Cechą charakterystyczną przechłodzonej fazy zmierzającej do zeszklenia jest zmniejszająca się amplituda ruchów oraz gwałtowne spowolnienie translacji i rotacji. Poniżej temperatury zeszklenia T_g , obserwuje się zanik ruchów rotacyjnych i translacyjnych molekuł. Rysunek 2 przedstawia schemat zmian organizacji przestrzennej molekuł jakie mogą wystąpić przy ochładzaniu cieczy izotropowej. Istnieje wiele czynników, które wpływają na to, która faza będzie obserwowana (szkło, kryształ, szkło kryształu plastycznego). Najważniejszym jest budowa molekuł i oddziaływania między nimi, a także szybkość obniżania temperatury w czasie ochładzania substancji.



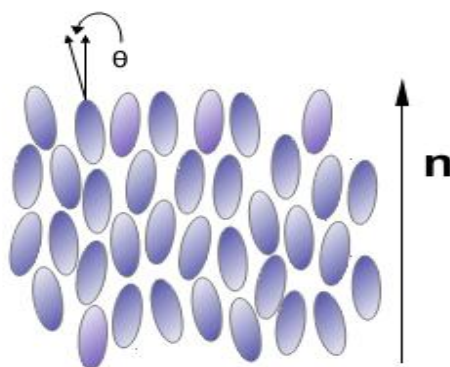
Rys. 2 Schemat wybranych przejść fazowych od cieczy do krystalizacji lub zeszklenia

1.1 Charakterystyka faz ciekłokrystalicznych

Anizotropowa ciecz, jaką jest faza ciekłokrystaliczna była obserwowana po raz pierwszy w 1888 roku przez austriackiego botanika Friedricha Reinitzera, który badał benzoosan cholesterolu [11]. Substancja ta zachowywała się nietypowo. Przy ogrzewaniu w temperaturze 145.5 °C topiła się i stawała się mętną cieczą, a następnie w temperaturze 178.5 °C stawała się cieczą przezroczystą [12, 13]. Zazwyczaj mętność substancji świadczy o jej zanieczyszczeniu, ale wielokrotnie oczyszczony benzoosan cholesterolu, w trakcie ogrzewania za każdym razem zachowywał się w taki sam sposób. Reinitzer przesłał próbki tej substancji niemieckiemu fizykowi Ottonowi Lehmannowi, który jako pierwszy stwierdził, że badana substancja ma nową, stabilną termodynamicznie fazę i zaproponował dla niej nazwę ciekły kryształ [14, 15]. Reinitzer obserwował zatem najpierw zjawisko topnienia do mętnej fazy ciekłokrystalicznej, a potem klarowanie do izotropowej cieczy.

Ciekłe kryształy dzielą się na liotropowe i termotropowe. Ciekłe kryształy liotropowe są to związki organiczne rozpuszczone w nieorganicznych rozpuszczalnikach. Ich właściwości mezogenne zmieniają się wraz ze stężeniem i temperaturą, w przeciwieństwie do ciekłych kryształów termotropowych będących czystymi substancjami, których właściwości zmieniają się tylko wraz z temperaturą lub ciśnieniem [16].

Wśród ciekłych kryształów termotropowych można wyróżnić różne rodzaje mezofaz, w zależności od kształtu tworzących je molekuł. Liczne mezofazy tworzą molekuły w kształcie: dysków (disc-like) [17], miseczek (bowl-like) [18] oraz bananów (banana-like) [19]. W literaturze spotkać można najczęściej wyniki badań właściwości faz tworzonych przez molekuły w kształcie sztywnego pręta (rod-like) [20]. Molekuły tego typu mogą tworzyć trzy podstawowe mezofazy: nematyki, smektyki i fazy kubiczne.



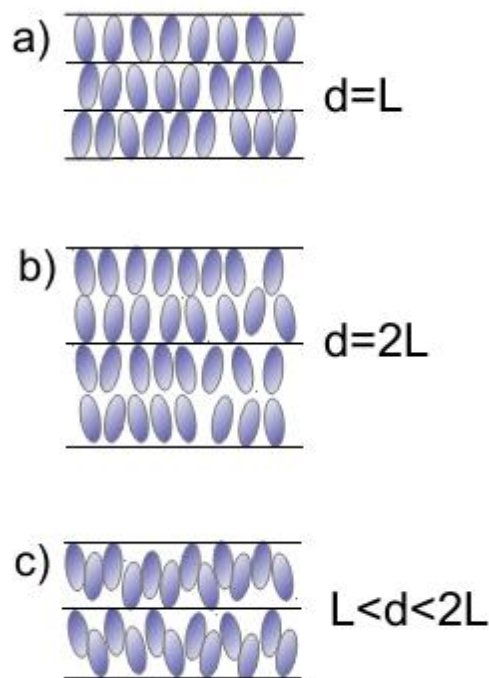
Rys. 3 Struktura fazy nematycznej.

Nematyki są jedną z najmniej uporządkowanych faz ciekłokrystalicznych. Ich główną cechą jest posiadanie dalekozasięgowego porządku orientacyjnego długich osi molekuł. Oznacza to, tendencję do równoległego ułożenia molekuł względem siebie (Rys. 3). W nieuporządkowanym nematyku ze względu na czynniki zewnętrzne tworzą się obszary gdzie długie osie molekuł odchylone są średnio o kąt $\theta \approx 26^\circ$ od wektora \mathbf{n} , który nazywany jest direktorem [21]. Uporządkowanie długich osi w nematyku określa się parametrem uporządkowania:

$$S = \langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \rangle$$

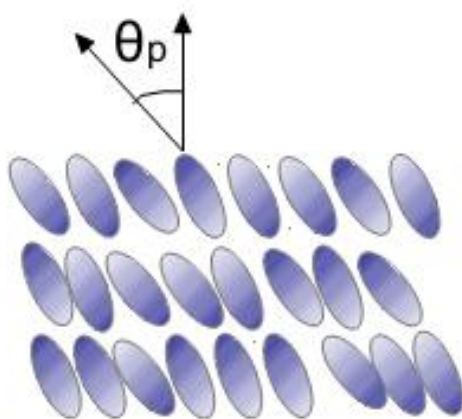
Środki ciężkości cząsteczek są rozmieszczone w przestrzeni w sposób przypadkowy. Odmianą fazy nematycznej jest faza cholesterolowa. Posiada ona taką samą budowę mikroskopową, ale nakłada się na nią spiralne ułożenie direktora w płaszczyznach sąsiadujących ze sobą molekuł ze względu na ich chiralność.

Smektyki są fazami, dla których poza porządkiem orientacyjnym molekuł zaobserwować można również porządek pozycyjny środków ciężkości molekuł, które ułożone są w warstwy. W przyrodzie występuje kilka faz smektycznych. Różnią się one sposobem ułożenia molekuł w warstwach smektycznych, co przedstawiono schematycznie na rysunkach 4-7. Fazy smektyczne zostały nazwane kolejnymi literami alfabetu łacińskiego, które odpowiadają kolejności odkrycia poszczególnych faz.

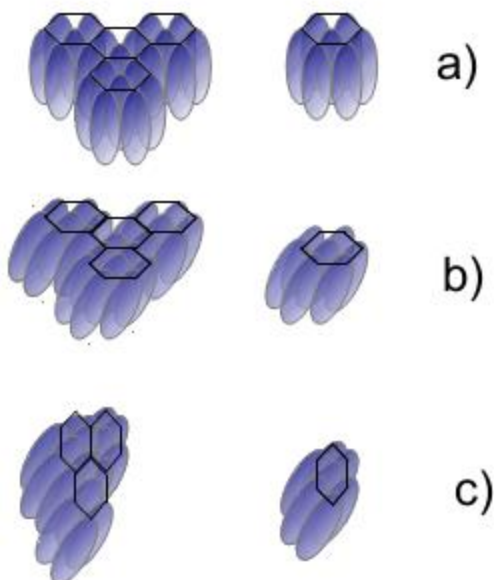


Rys. 4 Możliwe ułożenia molekuł w fazie smektycznej A, gdzie d - grubość warstwy, L – długość molekuły.

W fazie smektycznej A (SmA) dyrektor \mathbf{n} jest prostopadły do płaszczyzny warstwy smektycznej. Możliwe ułożenia molekuł w fazie SmA przedstawia rysunek 4. Bardzo podobną do fazy SmA jest faza smektyczna C (SmC). Różnica wynika z pochylenia dyrektora pod pewnym kątem θ_p do wektora normalnego do płaszczyzny warstwy smektycznej. Wartość kąta pochylenia θ_p zawiera się zazwyczaj w przedziale $25^\circ - 35^\circ$ (wartości $\theta_p > 45^\circ$ nie były obserwowane) [16].



Rys. 5 Struktura fazy smektycznej C.

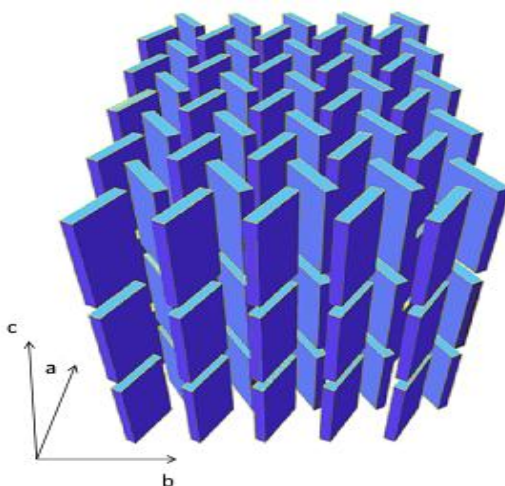


Rys. 6 Ułożenie molekuł w fazie a) SmB, b) SmI oraz c) SmF.

Fazy smektyczne B heksatyczna (SmB_{hex}), I (SmI) oraz F (SmF) wykazują daleko zasięgowy porządek orientacyjny, ale krótko zasięgowy porządek pozycyjny molekuł w warstwie smektycznej (Rys.6). Do tej grupy można również zaliczyć fazę smektyczną M (SmM). Średnie położenia

środków ciężkości molekuł tworzą heksagonalną sieć. Fazy SmF, SmI oraz SmM wykazują pochylenie direktora do płaszczyzny warstwy smektycznej. W przypadku fazy SmF molekuly pochylone są w warstwie smektycznej do wierzchołka graniastostupa o podstawie sześciokątnej, natomiast w fazie SmI molekuly pochylają się do krawędzi tej figury geometrycznej. Niewiele substancji wykazuje w swoim polimorfizmie fazę SmM i przez długi czas była jedynie przewidywana teoretycznie [22]. Nadal nie jest znany dokładny porządek orientacyjny dla tej fazy. Najprawdopodobniej molekuly pochylone są do płaszczyzny pomiędzy krawędzią, a wierzchołkiem graniastostupa o podstawie sześciokątnej.

Kolejne fazy smektyczne: B krystaliczna (SmB), J (SmJ) i G (SmG), mają podobne ułożenie molekuł jak fazy SmB_{hex}, SmI oraz SmF. Charakteryzują się jednak dodatkowo występowaniem daleko zasięgowego porządku pozycyjnego, co objawia się zwiększeniem korelacji położenia molekuł z sąsiednich warstw.



Rys. 7 Ułożenie molekuł typu „herringbone” w fazie SmE.

Wśród faz smektycznych wyróżnić można fazy, które wykazują ułożenie molekuł określane jako „herringbone” przedstawione na rysunku 7. Do grupy tej należą smektyki: E (SmE), K (SmK) oraz H (SmH), których molekuly mają symetrię prostokątnych płytek, a nie cylindrów. W przypadku fazy SmK molekuly są pochylone do boku a, natomiast w fazie SmH do boku b.

Wymienione fazy występują wraz z obniżaniem temperatury w określonej kolejności, którą zaproponował Ditrich Demus [16]:

Iso-N-SmA-SmC-SmB_{hex}-SmM-SmI-SmF-SmB-SmJ-SmG-SmE-SmK-SmH-Cr

Akronim Iso określa izotropową ciecz, natomiast Cr fazę krystaliczną. W przyrodzie nie została jeszcze zaobserwowana pojedyncza substancja, która w swoim polimorfizmie wykazywałaby

kolejno wszystkie wymienione fazy. Badania różnych substancji, o bogatym polimorfizmie faz ciekłokrystalicznych, potwierdzają poprawność zaproponowanej sekwencji faz. Charakterystyczne jest stopniowe zwiększanie się uporządkowania molekuł wraz z obniżaniem temperatury. Odstępstwem od zaproponowanej kolejności występowania przejść fazowych jest zjawisko określane mianem „re-entrant”. Polega ono na tym, że fazy o wyższej symetrii pojawiają się ponownie w wyższej temperaturze pomiędzy termodynamicznie stabilnymi fazami o niższej symetrii [23].

W zaproponowanym przez D. Demusa szeregu nie została uwzględniona faza kubiczna D (CubD), gdyż może się ona pojawiać pomiędzy różnymi fazami. Struktura fazy CubD przypomina micelarne agregacje molekuł, które często obserwowane są w liotropowych ciekłych kryształach. Faza ta jest izotropowa optycznie i jest to jej najbardziej charakterystyczna cecha fizyczna [24-27].

2. Identyfikacja faz ciekłokrystalicznych

Do identyfikacji faz ciekłokrystalicznych służą trzy metody: dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD), kryterium rozpuszczalności Sackmana oraz mikroskopia polaryzacyjna [14]. Metoda XRD dostarcza jednoznacznych wyników, gdyż dyfraktogram danej fazy jest unikalny i składa się z określonej liczby refleksów.

Kryterium rozpuszczalności Sackmana wykorzystuje zasadę „podobne rozpuszcza się w podobnym”. Polega ona na zmieszaniu ze sobą dwóch substancji, z których jedna ma fazę o znanej strukturze, a druga fazę, którą chcemy zidentyfikować. Gdy granica między fazami nie jest obserwowana, oznacza to że zmieszano ze sobą takie same fazy. Natomiast pojawienie się granicy między fazami świadczy o tym, że zmieszane fazy są różne. Kryterium rozpuszczalności Sackmana nie sprawdza się jednak przy badaniu różnych faz SmB, ale dla ich odróżnienia dobrze nadaje się metoda XRD. Krystaliczna i heksatyczna faza SmB różnią się daleko zasięgowym porządkiem orientacyjnym, jednak przy wymieszaniu ich ze sobą nie obserwuje się granicy fazowej między nimi. Interpretacja dyfraktogramów jest jedyną metodą umożliwiającą w sposób jednoznaczny określenie, która faza SmB jest badana. W tym celu porównuje się szerokości połówkowe refleksów na pozycji (100) oraz (011): jeśli są one tego samego rzędu wówczas faza SmB jest krystaliczna, w innym przypadku faza SmB jest heksatyczna [28 - 29].

Metodą najczęściej wykorzystywaną do identyfikacji faz ciekłokrystalicznych jest mikroskopia polaryzacyjna. Polega ona na obserwacji tekstur i porównaniu ich z teksturami substancji wzorcowych [11]. Dodatkowo umożliwia ona również wyznaczenie temperatury przejść fazowych. Trzeba jednak zaznaczyć, że identyfikacja faz tą metodą wymaga dużego doświadczenia, gdyż różne fazy mogą mieć podobny typ tekstur. Dlatego też pożądane jest korzystanie z kilku metod badawczych.

2.1 Mikroskop polaryzacyjny

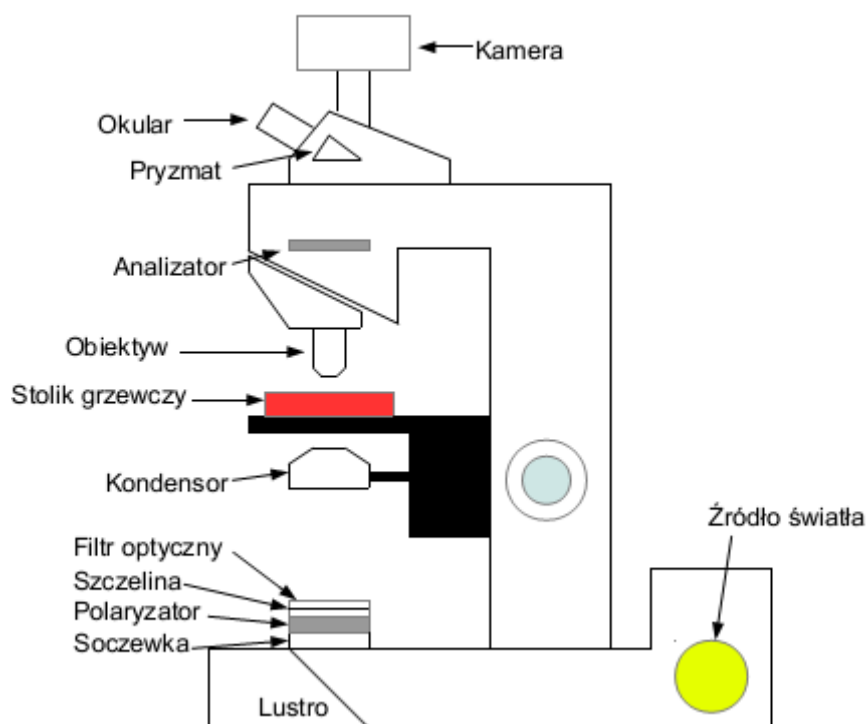
Budowa mikroskopu polaryzacyjnego została przedstawiona na Rysunku 8. W odróżnieniu od zwykłego mikroskopu optycznego, mikroskop polaryzacyjny jest układem

interferencyjno-polaryzacyjny. Składa się on ze źródła światła, które emituje światło białe, odbijane przez zwierciadło w kierunku obiektywu mikroskopu. Światło przechodzi przez polaryzator, który polaryzuje światło liniowo. Istnieje możliwość przymocowania do polaryzatora filtra, który przepuszcza światło o określonej długości fali. Światło przechodzi następnie przez przesłoną szczelinową, która wraz z kondensatorem tworzy kolimator. Układ tworzący skolimowaną wiązkę światła jest niezbędny do interferencji promieni w płaszczyźnie obrazowej mikroskopu. Taka wiązka światła przechodzi przez badaną próbkę, obiektyw, analizator, pryzmat dwójłomny i okular [30]. Badaną próbkę umieszczamy na stoliku grzewczym, który umożliwia regulację jej temperatury.

Zwykłe ciecze są izotropowe. Oznacza to, że wartość ich współczynnika załamania światła nie jest zależna od kierunku rozchodzenia się światła. W przypadku fazy krystalicznej obserwuje się anizotropię tej własności. Wartość współczynnika załamania światła zależy od kierunku rozchodzenia się światła. Podobną właściwość jak faza krystaliczna wykazuje faza ciekłokrystaliczna.

Ciekłe kryształy są substancjami dwójłomnymi. Światło przechodzące przez nie rozdziela się na dwie wiązki t.j. promień zwyczajny oraz nadzwyczajny. Promienie te rozchodzą się z różnymi prędkościami. W przypadku promienia zwyczajnego z szybkością c/n_o , natomiast w przypadku promienia nadzwyczajnego z szybkością c/n_e . Wielkości c , n_o , n_e odnoszą się odpowiednio do prędkości światła w próżni oraz do zwyczajnego i nadzwyczajnego współczynnika załamania światła. Pomiędzy obydwoma promieniami występuje przesunięcie fazowe ϕ , sprawia, że płaszczyzna polaryzacji światła w wiązce wychodzącej z badanej próbki jest skręcona w stosunku do płaszczyzny wiązki padającej na próbkę. Po przejściu światła białego przez badaną substancję dwójłomną, między promieniem zwyczajnym i nadzwyczajnym pojawia się przesunięcie fazowe [31]. W wyniku takiego opóźnienia, równego pewnej długości fali λ , w wiązce światła przechodzącej przez analizator będzie brakowało fali o długości λ' , odpowiadającej barwie dopełniającej do λ . Wartość natężenia światła, która trafia do okularu po przejściu przez układ polaryzator – ciekły kryształ – analizator, zależy od ułożenia w przestrzeni osi optycznych poszczególnych domen badanej próbki w stosunku do osi optycznych polaryzatora i analizatora. Jeśli dla badanej substancji nie zostało wymuszone określone uporządkowanie molekuł, na obszarze próbki występują często domeny o różnej aktywności optycznej. Przekłada się to na

obserwację pod mikroskopem polaryzacyjnym kolorowych tekstur, które pozwalają na identyfikację faz termodynamicznych substancji [31].



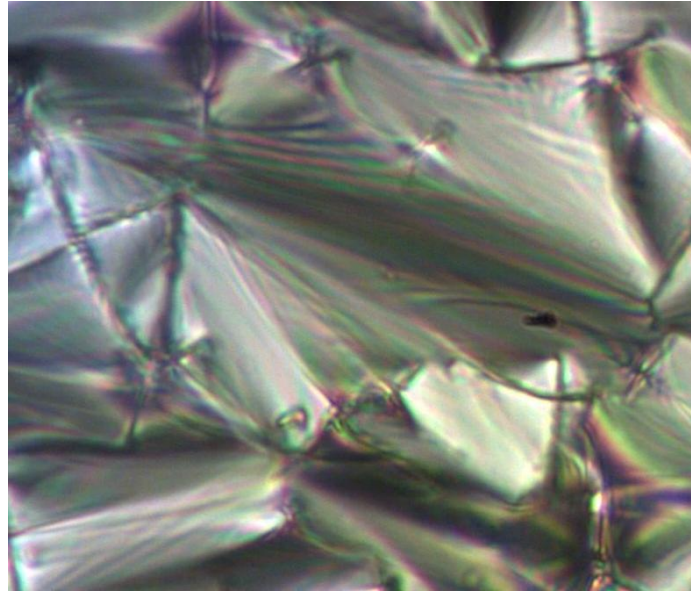
Rys. 8 Schemat budowy mikroskopu polaryzacyjnego

2.2 Analiza obserwowanych tekstur

W szeregu homologicznym 4-bromobenzylideno-4'-alkyloksyanilin (nBBAA) wystąpienie fazy SmB zaobserwowano począwszy od pochodnej z łańcuchem butyloksylowym aż do pochodnej z łańcuchem dodecyloksylowym. Dla pochodnych z dłuższym łańcuchem alkyloksylowym (od $n=6$) dodatkowo występuje faza SmA. Dla substancji, które w swoim polimorfizmie wykazują SmA i SmB, dla obu faz obserwowana była tekstura wachlarzowa (Rys. 10). Natomiast dla substancji, które posiadają jedynie fazę SmB, faza ta ma teksturę mozaikową (Rys. 12 a).

Tekstura wachlarzowa fazy SmA oraz SmB wydają się być identyczne. Jednak w trakcie przejścia fazowego SmA – SmB obserwuje się zmianę natężenia światła za pomocą metody termo-optyki [32], a ponadto na teksturze fazy SmB widoczne są poziome prążki,

tak zwane „transition bars” (Rys. 10). W przypadku ogrzewania próbki, dla fazy SmA można obserwować strukturę czystą lub z defektami „wishbones” [33]. Defekty te nie pojawiają się w przypadku fazy SmB. Mają one postać zmarszczeń na pewnych obszarach tekstury (Rys 9).



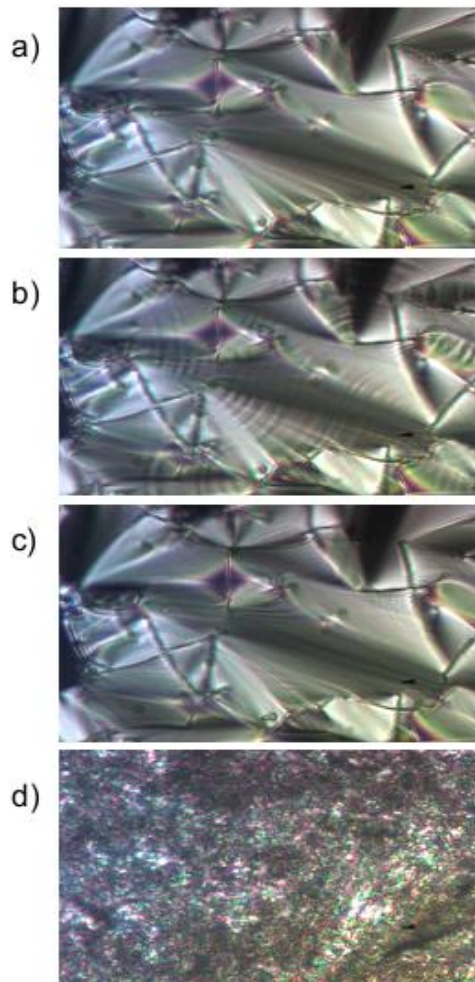
Rys. 9 Defekty „wishbones” na teksturze fazy SmA dla 7BBAA (fragment tekstury przedstawionej na Rys.10)

„Transition bars” niosą zazwyczaj informację o tym jakiego rodzaju jest faza SmB, czy heksatyczna, czy też krystaliczna [33]. Obserwowane mogą być następujące zjawiska:

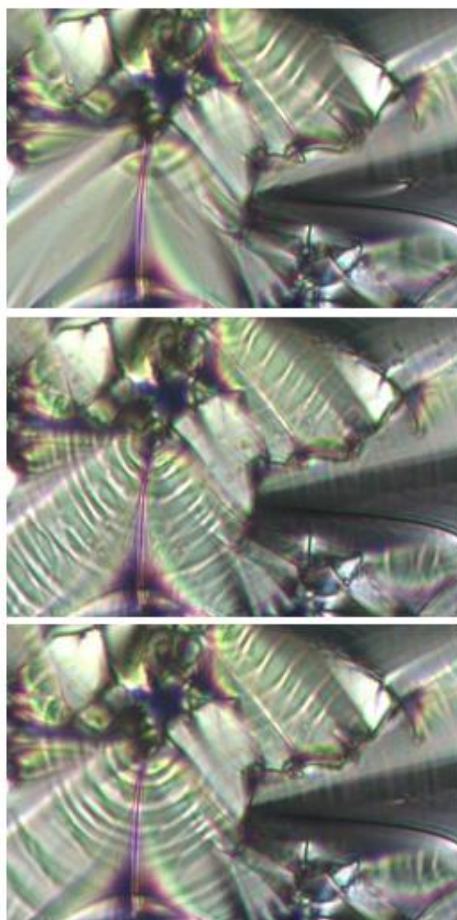
- 1) Prążki pojawiają się w temperaturze przejścia fazowego i szybko znikają gdy przejście fazowe się kończy. Takie zachowanie może być obserwowane zarówno w przypadku przejścia fazowego SmA-SmB_{hex} lub SmA-SmB.
- 2) Prążki pojawiają się na różnych obszarach tekstury i ulegają przesunięciu. Dany prążek znika gdy napotka inny prążek. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla fazy SmB krystalicznej (Rys. 11) .
- 3) W czasie ochładzania próbki, przy przejściu fazowym SmA-SmB obserwuje się „transition bars” na teksturze. Natomiast w czasie ogrzewania fazy SmB prążki nie pojawiają się, ale w fazie SmA pokazują się defekty „wishbones”. Takie zachowanie może wystąpić zarówno dla fazy krystalicznej jak i dla fazy heksatycznej.

- 4) Przy ochładzaniu fazy SmA następuje rozjaśnienie tekstury wachlarzowej, a końce domen ulegają przesunięciu. Przy ogrzewaniu fazy SmB obserwuje się defekty „wishbones” na teksturze fazy SmA. Przy wielokrotnych cyklach grzania i chłodzenia próbki, defekty w fazie SmA nie są już obserwowane. Takie zjawisko może być obserwowane dla obu typów fazy SmB.
- 5) Przy przejściu fazowym między fazą SmA i SmB nie obserwowane są żadne zmiany w teksturze. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla fazy SmB_{hex}.

W przypadku pochodnych nBBAA (n=6-12) obserwowane było drugie zjawisko. Obserwacje za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej przemawiają za tym, że faza SmB jest fazą krystaliczną (Rys. 10).

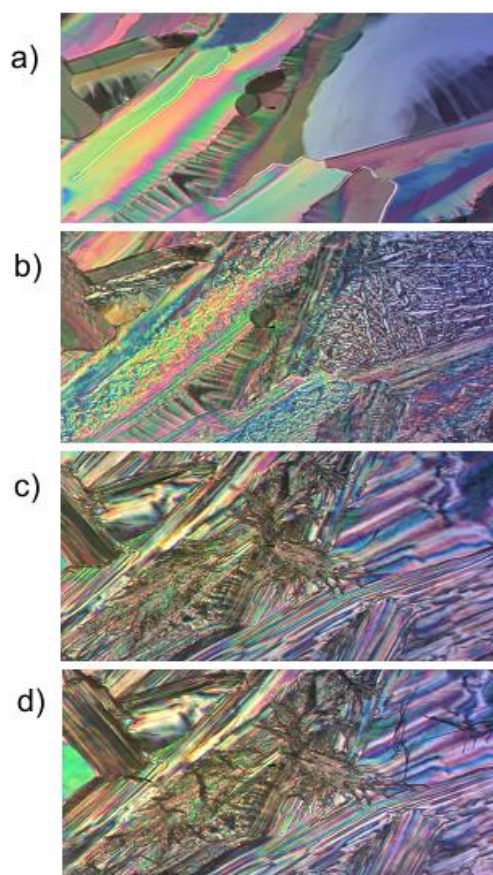


Rys. 10 Polimorfizm pochodnej 7BBAA: a) SmA, b) przejście fazowe SmA-SmB i pojawienie się „transition bars” na teksturze, c) SmB, d) faza krystaliczna



Rys. 11 Przebieg ewolucji obserwowanego zjawiska „transition bars” dla 6BBAA

Stwierdziłam, że substancja 5BBAA wykazuje zdecydowanie odmienny polimorfizm niż pozostałe substancje z szeregu homologicznego nBBAA. Jak pokazuje Rys. 12 przy ochładzaniu z fazy izotropowej cieczy pojawia się faza SmB, która następnie przechodzi do fazy SmE [32]. Przy dalszym ochładzaniu próbki obserwuje się proces krystalizacji dwóch faz krystalicznych, które współistnieją ze sobą. Następnie na teksturze można zaobserwować spękania pojawiające się w pewnych obszarach próbki. Za spękania mogą być odpowiedzialne naprężenia w układzie albo zeszklenie jednej lub obu faz, jeśli fazy krystaliczne są kryształami typu ODIC lub typu CONDIS. Dla szkła, obserwuje się, że w trakcie ogrzewania próbki liczba spękań maleje i w końcu znikają w tej samej temperaturze T_g [34]. W przypadku 5BBAA spękania znikają tuż przed przejściem do fazy SmB. Ponieważ zakres występowania fazy SmE jest wąski, sprawa pojawienia się fazy szklistej zostanie rozstrzygnięta w rozdziale poświęconym badaniom dielektrycznym.

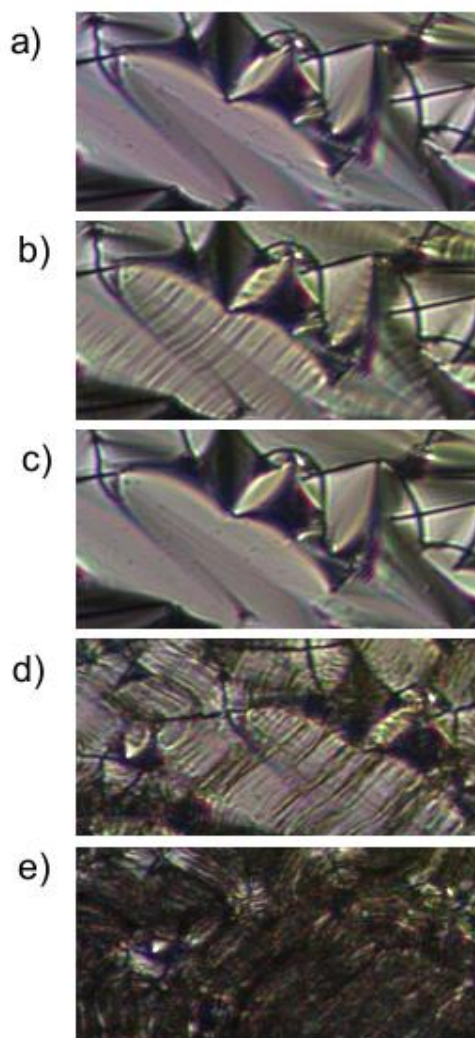


Rys. 12 Polimorfizm 5BBAA: a) SmB, b) SmE, c) współistnienie dwóch faz krystalicznych, d) spękania na teksturze przy ochładzaniu faz krystalicznych Cr1 i Cr2

Substancja 4BBAA wykazuje w swoim polimorfizmie jedynie fazę SmB, która ma tendencję do zeszklenia, gdy szybkość chłodzenia jest większa niż 20° C/min. Na teksturze pojawiają się charakterystyczne spękania, które w trakcie ogrzewania próbki znikają w tej samej temperaturze, w jakiej się pojawiły przy ochładzaniu.

W następnym badanym szeregu homologicznym 4-chlorobenzylideno-4'-alkyloksyanilin (nCBAA) dla pochodnych o $n=4-12$, między fazą krystaliczną i izotropową obserwuje się wystąpienie faz SmA i SmB. Dla obu faz obserwowane są tekstury wachlarzowe. Dla wszystkich badanych pochodnych tego szeregu stwierdzam pojawienie się prążków w czasie przejścia fazowego między fazami smektycznymi. Prążki przesuwają się wzdłuż tekstury i znikają gdy napotkały inny prążek. Takie zachowanie sugeruje, że obserwowana dla nCBAA faza SmB jest fazą krystaliczną.

Badany był też polimorfizm fazowy substancji, których molekuł wykazujących inwersję mostkowej grupy azometinowej w porównaniu do pochodnych nBBAA i nCBAA. Dla 4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzen (5BABB) zaobserwowałam tylko teksturę mozaikową fazy SmB, natomiast dla 4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-bromobenzenu (6BABB) polimorfizm okazał się bogatszy (Rys.13). Przy ochładzaniu tej substancji pojawia się tekstura wachlarzowa fazy SmA, która przechodzi w fazę SmB, a ta w SmE. Przy dalszym ochładzaniu fazy SmE rozpoczyna się proces krystalizacji. Pomiędzy fazą SmA i SmB obserwowane było pojawienie się prążków „transition bars”, które zachowywały się podobnie jak te obserwowane dla 6BBAA, co przemawia za tym, że SmB jest fazą krystaliczną.



Rys. 13 Polimorfizm 6BABB a) SmA, b) prążki „transition bars”, c) SmB, d) SmE, e) faza krystaliczna

Z kolei pochodne 4-pentyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen (5BACB) oraz 4-heksyloksybenzylidenoamino-4'-chlorobenzen (6BACB) zachowywały się bardzo podobnie jak substancje z szeregu homologicznego nCBAA. Obserwowana była faza SmA oraz SmB. Zachowanie się prążków „transition bars” sugeruje, że faza SmB jest fazą krystaliczną, a nie heksatyczną.

2.3 Wnioski końcowe

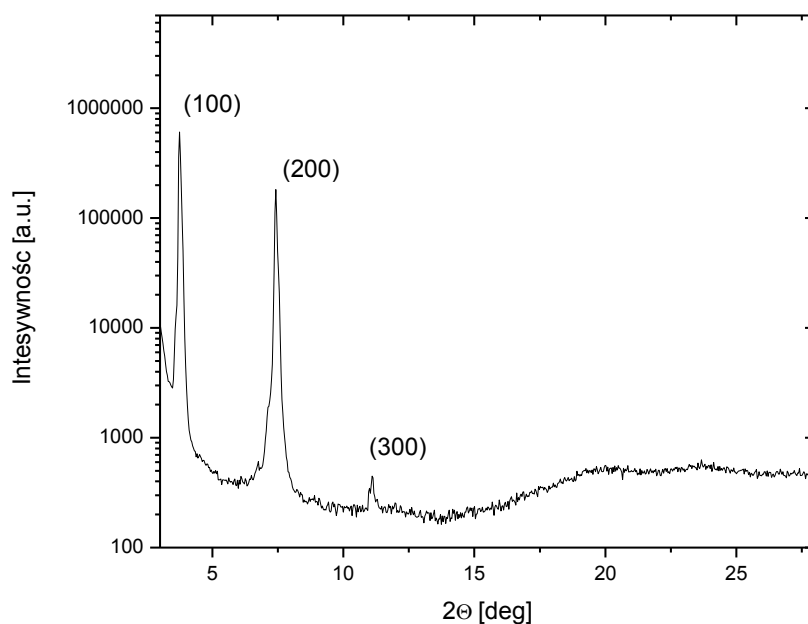
Tabela 2. Diagramy fazowe badanych substancji

Skrót	Diagram fazowy
4BBAA	Iso (374 K) SmB (363 K) Cr
5BBAA	Iso (387 K) SmB (343 K) SmE (340 K) CrI i CrII (285 K) CrI i gCrII
6BBAA	Iso (385 K) SmA (383 K) SmB (356 K) CrI
7BBAA	Iso (386 K) SmA (384 K) SmB (358 K) CrI
8BBAA	Iso (384 K) SmA (381 K) SmB (349 K) CrI
9BBAA	Iso (387 K) SmA (382 K) SmB (367 K) CrI
10BBAA	Iso (382 K) SmA (377 K) SmB (355 K) CrI
11BBAA	Iso (380 K) SmA (376 K) SmB (368 K) CrI
12BBAA	Iso (377 K) SmA (373 K) SmB (363 K) CrI
4CBAA	Iso (373 K) SmA (371 K) SmB (356 K) CrI
5CBAA	Iso (370 K) SmA (366 K) SmB (352 K) CrI
6CBAA	Iso (376 K) SmA (367 K) SmB (352 K) CrI
7CBAA	Iso (377 K) SmA (369 K) SmB (358 K) CrI
11CBAA	Iso (371 K) SmA (370 K) SmB (360 K) CrI
12CBAA	Iso (372 K) SmA (357 K) SmB (354 K) CrI
5BABB	Iso (374 K) SmA (370 K) SmB (332 K) CrI
6BABB	Iso (374 K) SmA (370 K) SmB (352 K) SmE (332 K) CrI
5BACB	Iso (364 K) SmA (361 K) SmB (291 K) CrI (238 K) CrII
6BACB	Iso (364 K) SmA (360 K) SmB (342 K) CrI

Mikroskopia polaryzacyjna jest metodą, która umożliwia identyfikację faz ciekłokrystalicznych. W wybranych substancjach najczęściej występuje faza SmA oraz SmB. Najciekawszy polimorfizm monotropowy wykazuje pochodna 5BBAA. Przy ochładzaniu obserwowane są fazy SmB i SmE, natomiast w czasie grzania tylko faza SmB. Bardzo nietypowe jest również obserwowanie dla tej pochodnej współistnienia dwóch faz krystalicznych. Zjawisko „transition bars” sugeruje, że faza SmB obserwowana przy przejściu fazowym SmA-SmB, we wszystkich badanych substancjach, jest fazą smektyczną B krystaliczną. Faza szklista obserwowana jest łatwiej dla pochodnych z krótszym łańcuchem alkoksylowym. Stwierdzono też, że inwersja grupy azometinowej w molekułe ma większy wpływ na polimorfizm substancji z mniej elektroujemnym halogenkiem terminalnym (bromem). W tabeli 2 zestawiono badane substancje i zidentyfikowany polimorfizm.

3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Smektyczne fazy ciekłokrystaliczne, podobnie jak uporządkowane fazy krystaliczne, załamują promieniowanie rentgenowskie. Metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dostarcza wielu cennych informacji o strukturze badanej fazy. Dyfraktogram danej fazy ciekłokrystalicznej jest dla niej cechą charakterystyczną.



Rys. 14 Dyfraktogram fazy SmA pochodnej 7BBAA (definicja kąta odbicia θ na Rys. 17)

W przypadku ciezopodobnej fazy SmA na dyfraktogramie obserwuje się pojawienie jednego refleksu bragowskiego (100) i jego harmonicznym w obszarze małych wartości 2θ (Rys. 14). Refleks (100) informuje o grubości $a = d$ warstwy smektycznej. W obszarze większych wartości kąta 2θ obserwuje się pojawienie „hallo” wywołane ruchami rotacyjnymi molekuł. Grubość warstwy smektycznej można porównać do długości molekuły L wyliczonej za pomocą metod kwantowo-chemicznych. Porównanie wartości d i L sugeruje w jaki sposób molekuły ułożone są w warstwie smektycznej (Rys.4).

Dyfraktogramy fazy SmB składają się zawsze z refleksów (100) oraz (011). Przykładowy dyfraktogram fazy SmB obrazuje Rys. 15. Odczytanie położenia refleksów na dyfraktogramie umożliwia określenie parametrów a oraz c heksagonalnej komórki

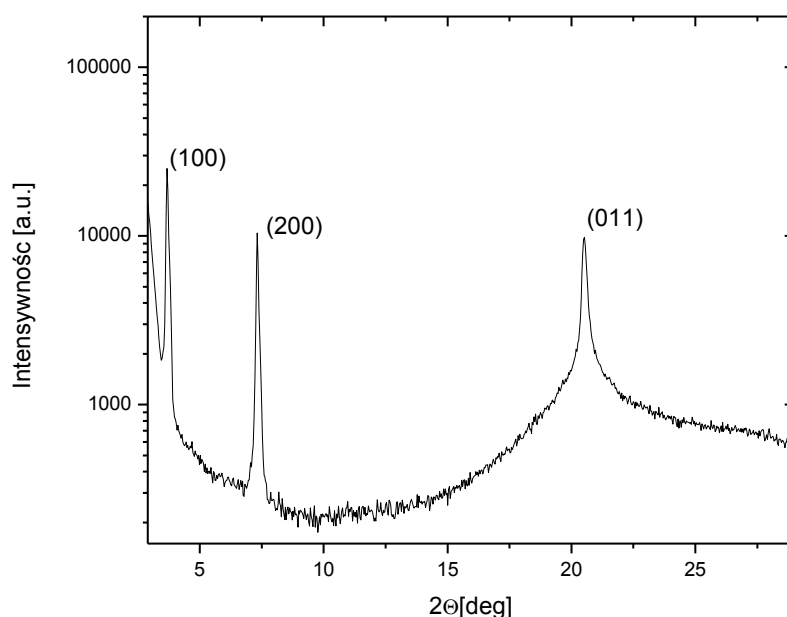
elementarnej dzięki wysokiej symetrii układu. Parametr a oznacza grubość warstwy smektycznej, natomiast c określa odległość między środkami mas dwóch sąsiednich molekuł [35-36]. Podobnie jak w fazie SmA refleks (100) daje informacje o grubości d warstwy smektycznej. Korzystając ze wzoru:

$$V_o = \frac{\sqrt{3}c^2 a}{2}$$

możliwe jest określenie objętości V_o komórki elementarnej, co ułatwia określenie parametru upakowania p . Parametr ten określa jak dużą część przestrzeni w komórce elementarnej zajmują molekuly zgodnie ze wzorem:

$$p = Z \frac{V_m}{V_o},$$

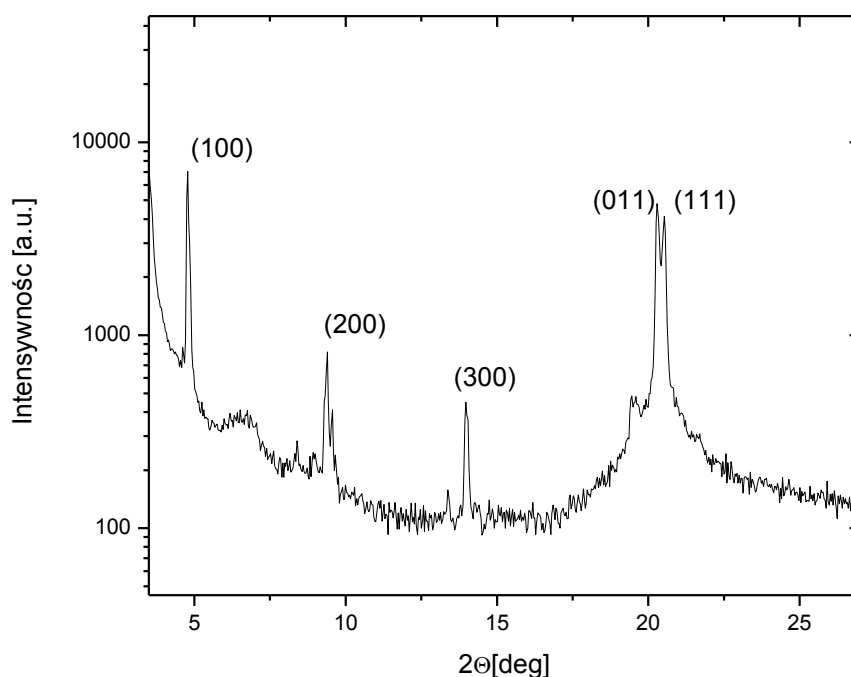
gdzie: Z – liczba molekuł w komórce elementarnej, V_m – objętość molekuly wyliczona metodami kwantowo-chemicznymi. Im większa jest wartość parametru upakowania, tym mniej miejsca mają molekuly do swobodnej rotacji. Informacje komplementarne do wartości parametru upakowania daje wartość stosunku c/L , czyli wartości parametru komórki elementarnej c do wyliczonej długości molekuly L . Wartość c/L umożliwia określenie jak duże są fluktuacje molekuł w warstwie smektycznej. Im większa jest wartość c/L tym bardziej prawdopodobne jest uzyskanie odpowiedniej przestrzeni do ruchów flip-flop molekuł, tj. reorientacji wokół osi krótkiej, w warstwie smektycznej [37-39].



Rys.15 Dyfraktogram fazy SmB pochodnej 10BBAA

Charakterystyczne dla fazy SmE jest pojawienie się na dyfraktogramie refleksów (100), (111) oraz (011) [40-41], a jej komórka elementarna należy do układu rombowego. Wyznaczane są dla niej parametry a , b oraz c , gdzie a określa grubość warstwy smektycznej, b promień cylindrycznej molekuly, natomiast c odległość między środkami mas dwóch sąsiednich molekuł. Podobnie jak dla fazy SmB możliwe jest wyznaczenie stosunku c/L , a także a/L oraz parametru upakowania. W przypadku układu rombowego objętość komórki elementarnej określa wzór:

$$V_o = abc.$$



Rys. 16 Dyfraktogram fazy SmE pochodnej 6BABB

3.1 Metoda proszkowa

Nie jest możliwe otrzymanie monokryształu substancji w fazie ciekłokrystalicznej, dlatego też w badaniach rentgenowskich tej fazy wykorzystywana jest głównie metoda proszkowa. Opiera się ona na założeniu, że jeśli próbkę substancji drobnokrystalicznej podda się naświetleniu promieniowaniem monochromatycznym, to wśród dużej liczby różnie

zorientowanych ziaren objętych wiązką znajdą się takie, które spełniają warunek interferencyjny Bragga. Warunek ten mówi, że wzmocnienie promieni odbitych w poszczególnych krystalitach od równoległych płaszczyzn, należących do tej samej rodziny (hkl), nastąpi wówczas gdy różnica ich dróg optycznych będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali na nie padającej [42]. W sposób matematyczny można to zapisać w następującej postaci:

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

gdzie: n – rząd refleksu przybiera wartości całkowite, λ – długość fali, θ – kąt między promieniem odbitym a płaszczyzną odbijającą, d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa płaszczyzn należących do tej samej rodziny (hkl). Ogólny wzór określający odległość d_{hkl} pomiędzy dwoma kolejnymi płaszczyznami (hkl) dla układów ukośnokątnych ma postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h}{a} \begin{bmatrix} \frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos\alpha \\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1 \end{bmatrix} + \frac{k}{b} \begin{bmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos\beta \\ \cos\gamma & \frac{k}{b} & \cos\alpha \\ \cos\beta & \frac{l}{c} & 1 \end{bmatrix} + \frac{l}{c} \begin{bmatrix} 1 & \cos\gamma & \frac{h}{a} \\ \cos\gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos\beta & \cos\alpha & \frac{l}{c} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{bmatrix}}$$

gdzie: a, b, c są wartościami parametrów komórki elementarnej, natomiast α, β, γ są wartościami kątów nachylenia ścian między płaszczyznami odbijającymi [43].

W przypadku układu heksagonalnego sieć ma dwa parametry swobodne: a oraz c . Przyjmując, że $c=b, \alpha=\beta=90^\circ$ oraz $\gamma=120^\circ$ wzór na odległości międzypłaszczyznowe uprasza się do postaci:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}.$$

Po wstawieniu wartości odległości międzypłaszczyznowych do równania Bragga otrzymuje się następującą postać tego równania:

$$\log \sin\theta = \log \frac{\lambda}{2a} + H(hkl, \frac{c}{a}),$$

zaś człon $H(hkl, \frac{c}{a})$ ma postać:

$$H(hkl, \frac{c}{a}) = \log n \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + (\frac{c}{a})^2 l^2}.$$

Równanie to umożliwia wyznaczenie parametrów komórki elementarnej układu heksagonalnego.

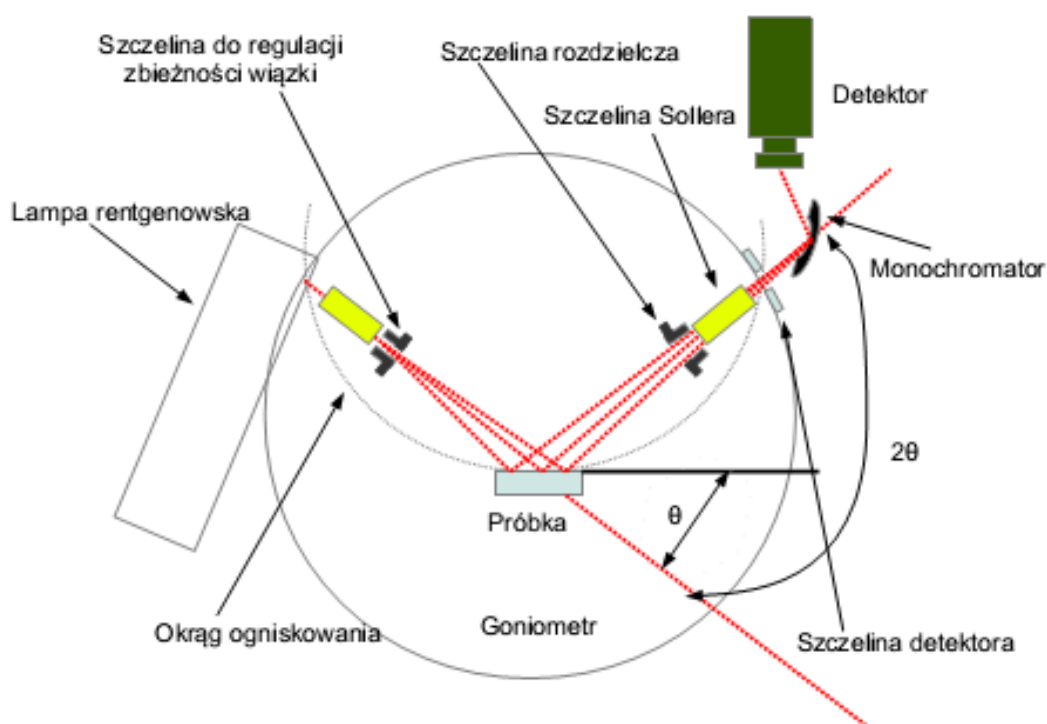
Dla układu rombowego przy założeniu, że $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ wyrażenie określające odległość międzypłaszczyznową ma postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

a wstawiając je do równania Bragga otrzymujemy:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Równanie to ma trzy niewiadome - są nimi parametry rombowej komórki elementarnej a, b oraz c, które najłatwiej wyznaczyć korzystając z programów komputerowych wykorzystujących metodę Monte-Carlo np. GSAS lub FullProf. Do wyznaczenia parametrów komórki elementarnej faz SmB i SmE badanych substancji został użyty program komputerowy. W Aneksie 1 jest przedstawiony kod, który przygotowałam do obliczeń parametrów struktury faz smektycznych.



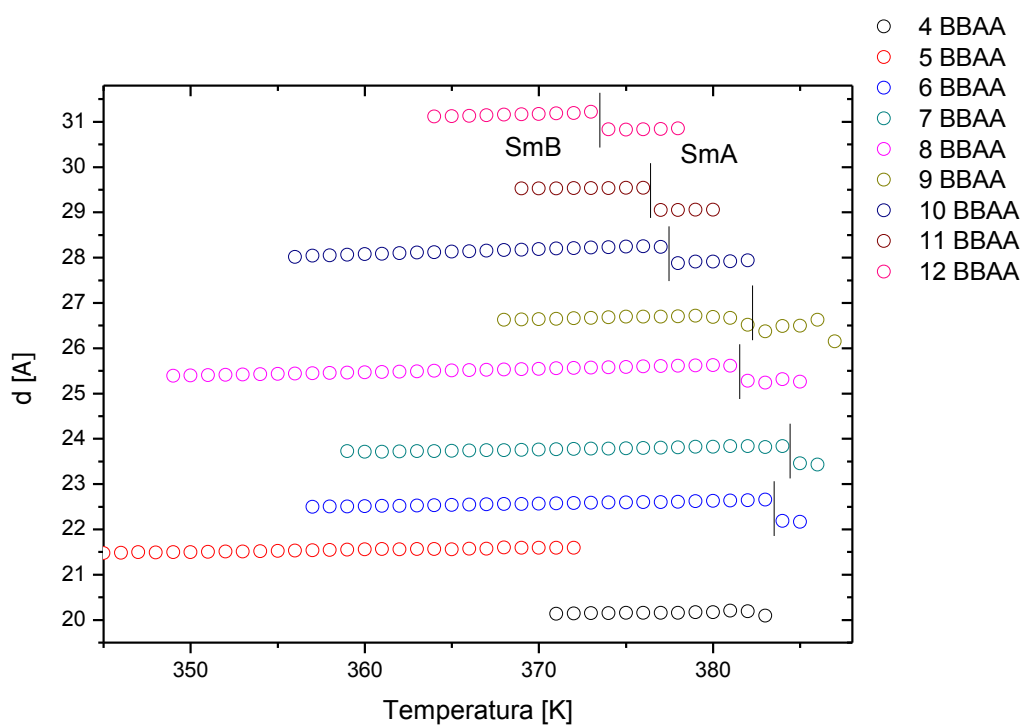
Rys. 17 Schemat budowy dyfraktometru o geometrii Bragga-Brentano

Dyfraktogramy badanych substancji zostały uzyskane za pomocą dyfraktometru X'PERT PRO firmy Panalytical. Dyfraktometr skonstruowany jest w oparciu o geometrię Bragga-Brentano (Rys. 17). Regulacja temperatury możliwa jest dzięki przystawce

temperaturowej TTK 450 firmy Anton Paar. Pomiary były przeprowadzane z krokiem temperaturowym równym 1°C . Badana substancja umieszczana jest w miedzianym naczyniu pomiarowym pokrytym niklem o wymiarach $18 \times 19 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Substancja przed pomiarem jest podgrzewana powyżej temperatury izotropizacji, a następnie ochładzana do fazy krystalicznej. Próbki badane są po uprzednim pokruszeniu ich w fazie stałej.

3.2 Wyniki pomiarów XRD

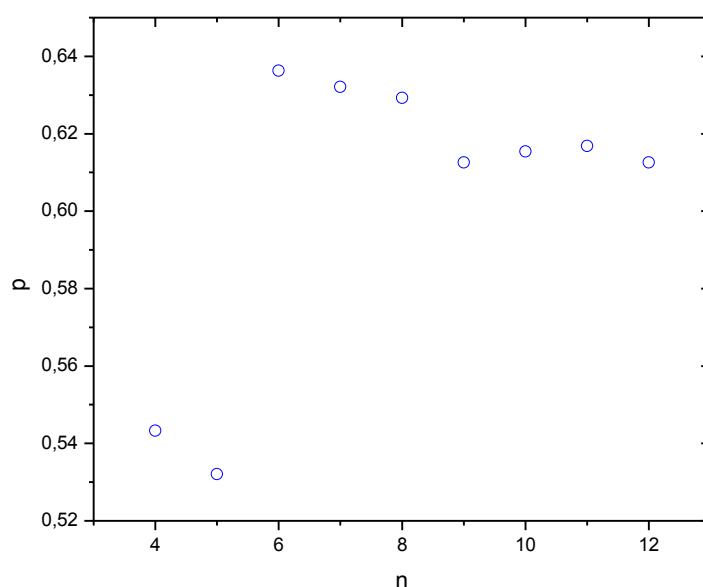
3.2.1 Szereg homologiczny nBBAA



Rys. 18 Wartość grubości warstwy smektycznej d w funkcji temperatury dla pochodnych szeregu homologicznego nBBAA

Rysunek 18 przedstawia zależność grubości warstwy smektycznej d w funkcji temperatury dla wybranych pochodnych szeregu homologicznego nBBAA (niepewność wyznaczenia tej wartości wynosiła około 0.2%). Przy przejściu fazowym pomiędzy fazą SmA i SmB, dla substancji nBBAA o $n > 5$ obserwuje się zwiększenie wartości d . Wynik ten jest dosyć nietypowy, gdyż zazwyczaj przy przejściu między nisko uporządkowaną cieczopodobną fazą

smeptyczną, a wysoko uporządkowaną kryształopodobną fazą smeptyczną obserwuje się odwrotną zależność. Rozważałam dwie możliwe przyczyny obserwowanego zjawiska. Po pierwsze, może być ono wywołane poprzez zmianę konfiguracji łańcucha alkoksylogowego. Przy przejściu między konfiguracją all-trans i konfiguracją gauche następuje zmniejszenie się długości łańcucha alkoksylogowego, a więc i całej molekuly. Kolejnym możliwym zjawiskiem, które tłumaczyłoby obserwowaną zależność jest przesunięcie się molekuł względem siebie w warstwie smeptycznej podczas przejścia fazowego SmA-SmB. Weryfikacja obu tych przypuszczeń zostanie dokonana w Rozdziale 5.

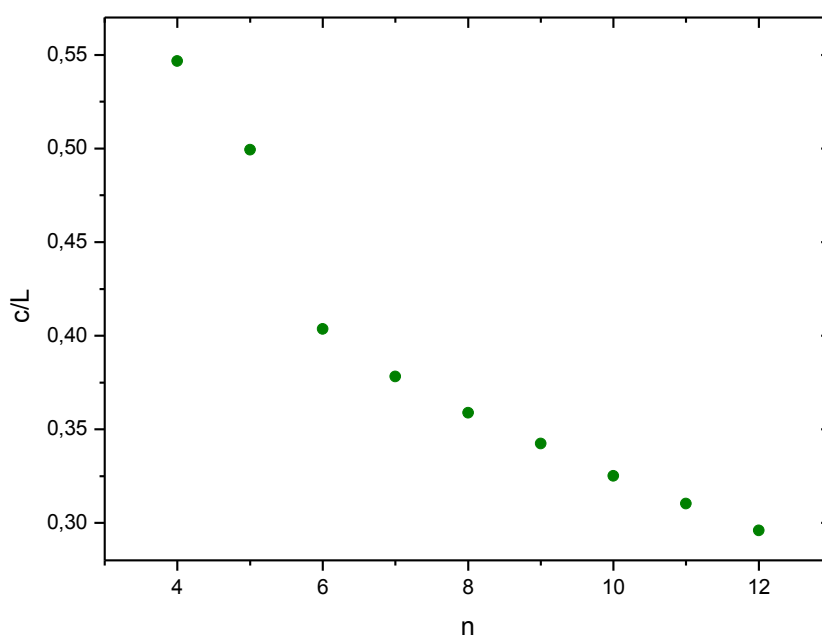


Rys. 19 Średnia wartość parametru upakowania p w funkcji długości łańcucha alkoksylogowego n w fazie SmB

Dla pochodnej 5BBAA nie obserwuje się zmiany grubości warstwy smeptycznej przy przejściu między fazami SmB i SmE, zaś dla 4BBAA między fazą izotropową i krystaliczną występuje tylko faza SmB.

Wartości parametru upakowania p w fazie SmB dla pochodnych nBBAA przedstawione są na Rys. 19 (niepewność wyznaczenia tej wartości wynosiła około 0.9%). Dla pochodnych, które w swoim polimorfizmie wykazują fazę SmA wartość tego parametru waha się od 0.64 do 0.61. Oznacza to, że w komórce elementarnej około 35% przestrzeni znajduje się pomiędzy molekułami nBBAA. Dla mniejszej ilości wolnej przestrzeni, gdy wartość

parametru upakowania jest wyższa niż 0.65, ruchy wokół krótkiej osi ulegają zahamowaniu [38]. Dla pochodnych 4BBAA i 5BBAA, które przy ochładzaniu przechodzą z fazy izotropowej do SmB, obserwuje się dużo niższe wartości parametru p , odpowiednio około 0.54 i 0.53. Tak duża różnica wartości p pomiędzy grupą substancji o dłuższych molekułach a 4BBAA i 5BBAA może wynikać z większej liczby defektów w fazie SmB, gdy powstaje ona bezpośrednio z fazy izotropowej, a faza SmA nie występuje. W przypadku pochodnych $n=6-12$, molekuły najprawdopodobniej porządkują się wstępnie w fazie SmA.



Rys. 20 Średnia wartość stosunku c/L parametru c komórki elementarnej fazy SmB do długości molekuły L w funkcji długości łańcucha alkoksylogowego n dla substancji n BBA.

Wielkość c/L , komplementarna do parametru upakowania, została przedstawiona na Rys. 20 (niepewność przy wyznaczeniu tej wartości nie była większa niż 0.4%). Widać silną korelację długości łańcucha alkoksylogowego z wartością c/L . Dla pochodnych n BBA z długim łańcuchem alkoksylogowym c/L ma niższą wartość niż dla pochodnych z krótkim łańcuchem alkoksylogowym. Oznacza to, że wraz z wydłużaniem się łańcucha alkoksylogowego maleje wielkość fluktuacji molekuł z położeń równowagowych w heksagonalnej strukturze fazy SmB, umożliwiając reorientację molekuł.

W fazie SmE pochodnej 5BBAA wartość c/L stosunku parametru c komórki elementarnej do długości molekuly wynosi 0.45, a wartości parametru upakowania jest równa 0.63. Oznacza to, że reorientacje molekuł w fazie SmE są nadal możliwe, chociaż są bardziej utrudnione niż w fazie SmB. Molekuły w fazie SmE są lepiej uporządkowane w warstwie smektycznej niż w fazie SmB.

Tabela 3. Stosunek grubości warstwy smektycznej d do teoretycznie obliczonej długości molekuly L w fazie SmA, SmB i SmE dla substancji nBBAA

n	SmA	SmB	SmE
4	-	1.12	-
5	-	1.11	1.11
6	1.08	1.10	-
7	1.07	1.09	-
8	1.09	1.10	-
9	1.07	1.09	-
10	1.08	1.09	-
11	1.07	1.09	-
12	1.09	1.10	-

Tabela 4. Wartość szerokości połówkowej dla refleksu (100) oraz (011) w fazie SmB dla pochodnych nBBAA

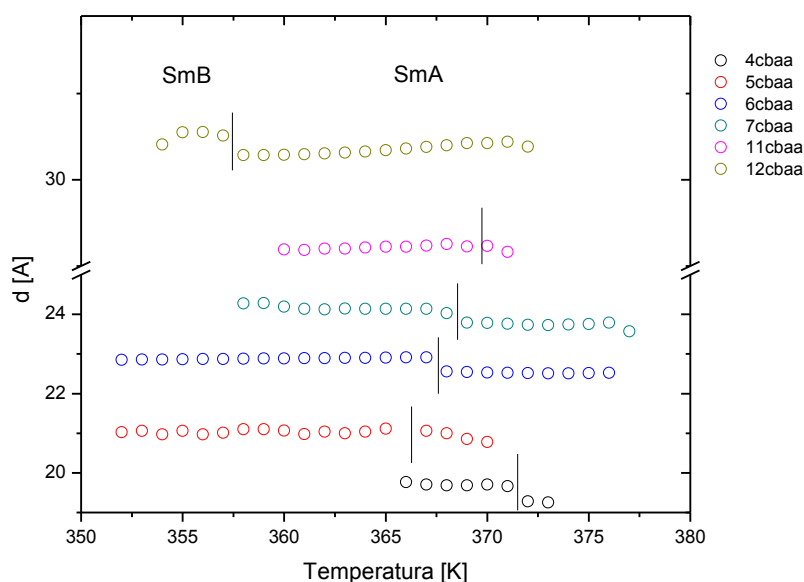
n	FWHM (100) [deg]	FWHM (011) [deg]
4	0.1948	0.1624
5	0.1299	0.1299
6	0.1948	0.1624
7	0.1299	0.1624
8	0.1299	0.1948
9	0.1299	0.1624
10	0.1299	0.1948
11	0.1299	0.1299
12	0.1299	0.1624

W Tabeli 3 zostały zestawione wartości d/L stosunku grubości warstwy smektycznej do teoretycznie obliczonej długości molekuly w konfiguracji all-trans. Długość molekuly została obliczona za pomocą programu Gaussian 09 [44]. We wszystkich fazach smektycznych wartość d grubości warstwy smektycznej jest o około 10% większa niż długość L molekuly. Oznacza to, że molekuly w warstwie smektycznej ułożone są tak jak na Rys. 4c.

Wyniki pomiarów rentgenograficznych pozwalają określić rodzaj badanej fazy SmB. W Tabeli 4 zestawione zostały wartości szerokości połówek dla refleksów (100) i (011) w fazie SmB. Zebrane dane są tego samego rzędu dla obu refleksów. Sugeruje to, że badana faza SmB jest fazą SmB krystaliczną, a nie heksatyczną.

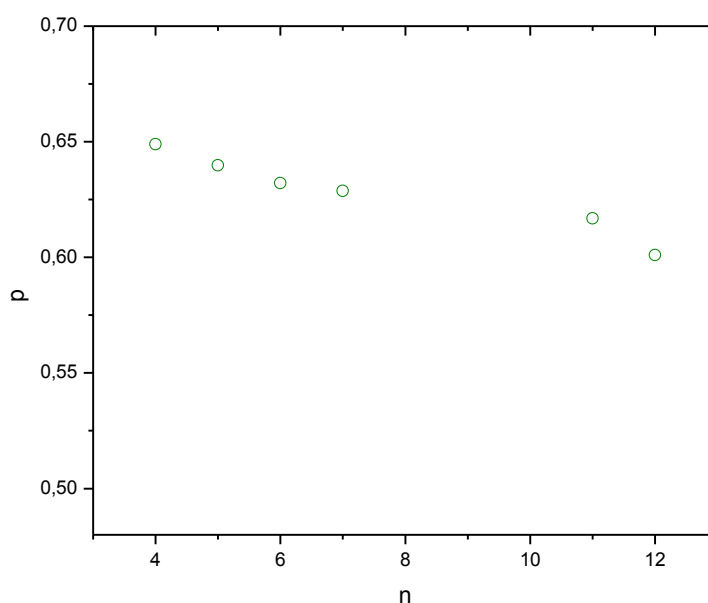
3.2.2 Szereg homologiczny nCBAA

Dla substancji szeregu homologicznego nCBAA grubość warstwy smektycznej przy przejściu między fazą SmA i SmB wykazuje podobną zależność jak dla pochodnych szeregu homologicznego nBBAA, czyli zwiększenie wartości d (Rys. 21).



Rys. 21 Wartość grubości warstwy smektycznej d w funkcji temperatury dla wybranych pochodnych szeregu homologicznego nCBAA (niepewność nie przekraczała 1% wyznaczonej wartości)

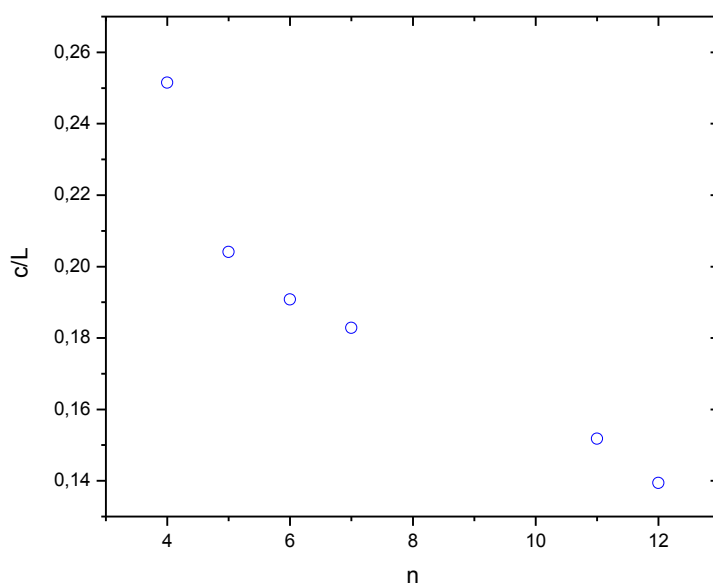
Wartość parametru upakowania wyliczona dla fazy SmB zawiera się w przedziale od 0.65 do 0.60 i została przedstawiona na Rys. 22. Wartości te są zbliżone do wartości parametru p obserwowanych dla szeregu homologicznego nBBAA, dla $n > 5$. Widoczny jest monotoniczny spadek wartości parametru p wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoksylowego. Pochodne z krótszym łańcuchem alkoksylowym mają mniej wolnej przestrzeni w komórce elementarnej niż pochodne z dłuższym łańcuchem alkoksylowym. Można oczekiwać, że wartość entalpii aktywacji ruchów wokół krótkiej osi molekuł z $n=4$ oraz $n=5$ będzie większa niż dla molekuł $n=11-12$. Mniejsza wartość parametru upakowania dla molekuł z dłuższym łańcuchem alkoksylowym, może wynikać z ich większego nieporządku konformacyjnego w porównaniu do molekuł z krótszym łańcuchem alkoksylowym.



Rys. 22 Wartość parametru upakowania p w funkcji liczby atomów węgla w łańcuchu alkoksylowym n w fazie SmB dla wybranych pochodnych szeregu homologicznego nCBAA (niepewność nie przekracza 0.6% wyznaczonej wartości)

Wartość stosunku c/L również zależy od długości molekuly (Rys. 23). Pochodne z dłuższym łańcuchem alkoksylowym mają mniejszą wartość tego stosunku niż pochodne z krótszym łańcuchem alkoksylowym. A to oznacza, że ruchy flip-flop dla pochodnych z

większą wartością n są bardziej utrudnione niż dla molekuł z mniejszą wartością n . Dla dłuższych molekuł uzyskanie odpowiedniej ilości miejsca jest trudniejsze w porównaniu do molekuł o krótszej długości. W pomiarach dielektrycznych zostanie to przebadane (patrz Rozdział 4). Stosunek c/L ma mniejszą wartość dla szeregu homologicznego n CBAA niż dla n BBAA. Sugeruje to, że wartości entalpii reorientacji wokół osi krótkiej będą większe dla pochodnych n CBAA.



Rys. 23 Średnia wartość stosunku c/L parametru c komórki elementarnej fazy S_mB do długości molekuły w funkcji długości łańcucha alkoksylogowego n dla substancji n CBAA (niepewność nie przekracza 0.3% wyznaczonej wartości)

Tabela 5. Wartość szerokości połówkowej dla refleksu (100) oraz (011) w fazie S_mB dla pochodnych n CBAA

n	FWHM (100) [deg]	FWHM (011) [deg]
4	0.1299	0.3897
5	0.1299	0.1299
6	0.1948	0.1624
7	0.1974	0.1948
11	0.1974	0.1948
12	0.1974	0.1974

W Tabeli 5 zostały zestawione wartości szerokości połówkowej dla refleksów (100) oraz (011). Wyniki sugerują, że badana faza SmB jest fazą SmB krystaliczną podobnie jak w przypadku szeregu homologicznego nBBAA. W przypadku 4CBAA szerokość połówkowa refleksu (011) jest trzykrotnie większa niż wartość szerokości połówkowej refleksu (100), ale wartości te są tego samego rzędu co oznacza, że w pochodnej 4CBAA również występuje faza SmB krystaliczna.

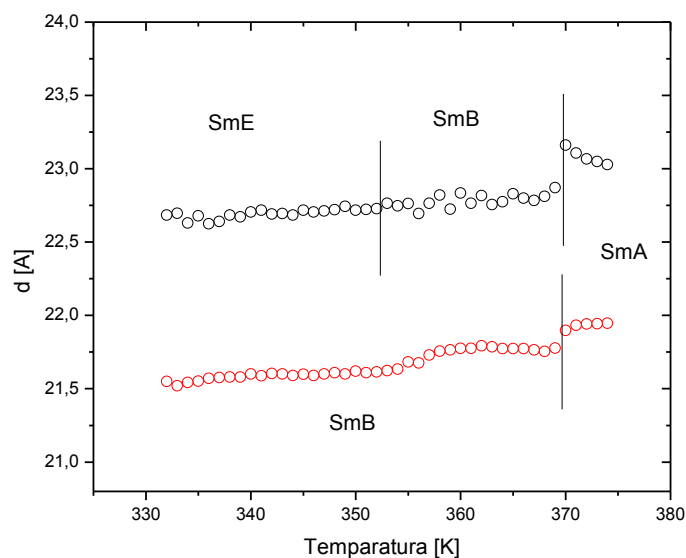
Tabela 6. Stosunek grubości warstwy smektycznej d do teoretycznie obliczonej długości molekuly L w fazie SmA i SmB dla substancji nCBAA

n	SmA	SmB
4	1.09	1.12
5	1.12	1.13
6	1.11	1.13
7	1.09	1.11
11	1.05	1.07
12	1.04	1.06

Tabela 6 przedstawia wartości d/L stosunku grubości warstwy smektycznej do teoretycznie obliczonej długości molekuly. Podobnie jak w przypadku pochodnych nBBAA w fazie SmB wartość d jest o około 10% większa od wartości L . Świadczy to, o przesunięciu molekuł w warstwie smektycznej względem siebie zgodnie z Rys 4 c.

3.2.3 Wyniki pomiarów XRD dla 6BABB oraz 5BABB

Zmiana grubości d warstwy smektycznej dla substancji 6BABB i 5BABB przy przejściu fazowym SmA-SmB wygląda odmiennie niż dla pochodnych szeregu nBBAA i nCBAA. Na rysunku 24 widoczny jest znaczny spadek wartości d przy przejściu między fazą SmA i SmB. W przypadku pochodnej 6BABB zmiana wartości d przy przejściu między fazą SmB i SmE nie była obserwowana.



Rys.24 Wartość grubości warstwy smektycznej d w funkcji temperatury dla pochodnych 5BABB (czerwone punkty) i 6BABB (czarne punkty) (niepewność nie przekracza 2% wyznaczonej wartości)

Tabela 7. Wartość szerokości połówkowej dla refleksu (100) oraz (011) w fazie SmB dla pochodnych nBABB

n	FWHM (100) [deg]	FWHM (011) [deg]
5	0.0974	0.1299
6	0.0974	0.2237

Tabela 8. Stosunek d/L grubości warstwy smektycznej d do teoretycznie obliczonej długości molekuly L w fazie SmA, SmB i SmE dla pochodnych nBABB

n	SmA	SmB	SmE
5	1.18	1.16	-
6	1.17	1.12	1.11

Wartości szerokości połówkowej dla refleksów (100) oraz (011) znajdują się w Tabeli 7. Dla obu substancji w przypadku refleksów (100) wartość FWHM jest mniejsza niż w przypadku refleksów (011), jednak wartość stosunku szerokości połówkowej refleksu (011) do wartości szerokości połówkowej refleksu (100) nie przekracza 10. Sugeruje to, że dla substancji 5BABB oraz 6BABB badana faza SmB jest fazą smektyczną B krystaliczną.

Stosunek grubości d warstwy smektycznej do teoretycznie obliczonej długości L molekuly waha się pomiędzy wartościami 1.2-1.1 (Tabela 8). Oznacza to, iż molekuly w warstwie smektycznej są przesunięte między sobą podobnie jak dla wcześniej omawianych substancji.

Tabela 9. Wartości parametru upakowania p (niepewność nie przekracza 0.3% wyznaczonej wartości) oraz średnia wartość stosunku c/L (niepewność nie przekracza 0.9% wyznaczonej wartości) parametru c komórki elementarnej fazy SmB i SmE do długości molekuly L dla pochodnych nBABB

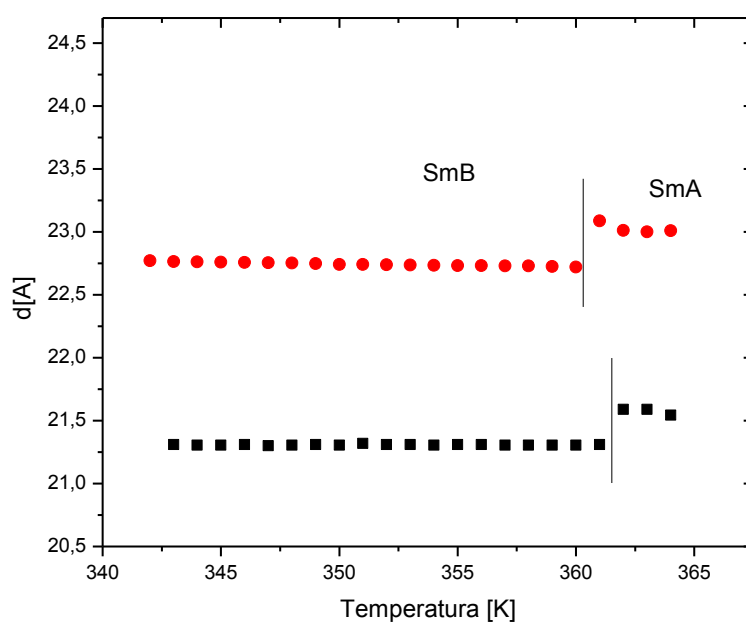
n		p	c/L
5	SmB	0.6465	0.2018
6	SmB	0.6394	0.1964
	SmE	0.6328	0.1911

Parametr upakowania w fazach SmB i SmE dla substancji nBABB jest mniejszy niż 0.65, co sugeruje, że reorientacje molekuł wokół krótkiej osi są w tych fazach możliwe. Stosunek c/L wartości parametru c komórki elementarnej w fazie SmB do długości L molekuly (Tabela 9) wykazuje podobną tendencję jak we wcześniej badanych substancjach i maleje wraz z wydłużaniem się łańcucha alkoksylowego.

3.2.4 Wyniki pomiarów XRD dla 6BACB i 5BACB

Grubość d warstwy smektycznej dla pochodnych 6BACB i 5BACB wykazuje takie samo zachowanie w funkcji temperatury jak dla substancji 6BABB i 5BABB. Przy przejściu między fazą SmA i SmB obserwuje się zmniejszenie jej wartości.

Szerokości połówkowe refleksów (100) i (011) są tego samego rzędu co w badanych dotąd substancjach (Tabela 10). Oznacza to, że występująca w 6BACB i 5BACB faza SmB jest fazą smektyczną B krystaliczną. Zarówno stosunek grubości d warstwy smektycznej do długości L molekuly jak i wartość stosunku c/L wykazuje podobne wartości jak dla poprzednio badanych substancji (Tabela 11 i 12). Jedynie parametr upakowania ma większą wartość niż dla substancji z szeregów homologicznych nBBAA, nCBAA i nBABB. Wynosi on około 0.65, co jest graniczną wartością, powyżej której nie oczekuje się występowania reorientacji wokół krótkiej osi molekuly.



Rys.25 Wartość grubości warstwy smektycznej d w funkcji temperatury dla pochodnych 6BACB (czerwone punkty) i 5BACB (czarne punkty) (niepewność nie przekracza 0.2% wyznaczonej wartości)

Tabela 10. Wartość szerokości połówkowej dla refleksu (100) oraz (011) w fazie SmB dla pochodnych nBACB

n	FWHM (100) [deg]	FWHM (011) [deg]
5	0.1299	0.3247
6	0.1624	0.1948

Tabela 11. Stosunek grubości warstwy smektycznej d do teoretycznie obliczonej długości molekuly L w fazie SmA i SmB dla pochodnych $nBACB$

n	SmA	SmB
5	1.23	1.22
6	1.06	1.04

Tabela 12. Wartości parametru upakowania p (niepewność nie przekracza 0.3% wyznaczonej wartości) oraz średnia wartość stosunku c/L (niepewność nie przekracza 0.7% wyznaczonej wartości) parametru c komórki elementarnej fazy SmB do długości molekuly L dla pochodnych $nBACB$

n	p	c/L
5	0.6504	0.2046
6	0.6496	0.1921

3.3 Wnioski końcowe

W badaniach rentgenowskich substancji z szeregu homologicznego $nBBAA$ i $nCBAA$ obserwowane było zwiększanie się grubości warstwy smektycznej przy przejściu fazowym między fazą SmA i SmB . Jest to dosyć nietypowe zachowanie, gdyż zazwyczaj w przejściu pomiędzy fazą nisko uporządkowaną a fazą wysoko uporządkowaną następuje zmniejszanie grubości warstwy smektycznej, jak to obserwowałam dla pochodnych $5BACB$, $6BACB$, $6BABB$ oraz $5BABB$. W przypadku przejścia między fazami SmE i SmB zmiana grubości warstwy smektycznej nie była obserwowana w żadnej z badanych substancji.

Wzrost grubości warstwy smektycznej może być wywołany zmianą konfiguracji łańcucha alkoksylogowego lub przesunięciem się molekuł względem siebie w warstwie smektycznej. Druga z podanych hipotez jest bardziej prawdopodobna, zwłaszcza gdy porównamy wartości stosunku grubości warstwy smektycznej d do teoretycznie obliczonych długości molekuł L . Wartości d dla badanych substancji $nBBAA$ oraz $nCBAA$ są od 5% do 20% większe niż wartości L . Sugeruje to, że w warstwie smektycznej molekuly przesunięte są

miedzy sobą. Jest więc bardziej prawdopodobne, że wzrost grubości warstwy smektycznej w fazie SmB wynika raczej ze zmiany przesunięcia się molekuł miedzy sobą, niż ze zmiany konfiguracji łańcucha alkoksylogowego. Jednoznaczną odpowiedź co do przyczyny obserwowanego zjawiska dadzą wyniki badań spektroskopii w podczerwieni przedstawione w Rozdziale 5.

Wartości szerokości połówkowych refleksów (100) oraz (011) sugerują, że we wszystkich badanych substancjach występuje faza SmB krystaliczna. Wartości parametrów d i L zestawione w Tabeli 13 pokazują pełną korelację pomiędzy grubością warstwy a długością molekuly dla wybranych substancji o liczbie $n = 5$ węgli w łańcuchu alkoksylogowym.

Tabela 13. Porównanie parametru upakowania p , grubości warstwy smektycznej d , długości molekuly L oraz stosunku c/L dla wybranych pochodnych o molekułach z pięcioma atomami węgla w łańcuchu

substancja	p	d	L	c/L
5BBAA	0.53	21.57	19.43	0.49
5CBAA	0.63	21.09	18.96	0.20
5BAB	0.64	21.75	19.75	0.20
5BACB	0.65	21.31	19.27	0.20

Wartości parametru upakowania p , a także stosunku c/L parametru c komórki elementarnej do długości L molekuly wykazują korelację z liczbą atomów węgla w łańcuchu alkoksylogowym. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkoksylogowego wartość parametru upakowania oraz c/L maleje. Wyjątkiem są pochodne 4BBAA i 5BBAA (Tabela 11). Dla tych substancji wartości parametru upakowania są znacznie mniejsze niż dla pozostałych pochodnych w tym szeregu homologicznym. Wytłumaczeniem może być zwiększona liczba defektów w warstwie smektycznej, gdyż dla 5BBAA i 4BBAA nie obserwuje się fazy SmA, a faza SmB pojawia się zaraz po fazie izotropowej. Wartości stosunku c/L dla tych substancji wykazują taką samą tendencję jak dla pozostałych substancji.

Analiza wartości parametru upakowania, sugeruje że dla wszystkich badanych substancji reorientacja molekuł wokół krótkich osi powinna być obserwowana we wszystkich fazach smektycznych.

4. Spektroskopia dielektryczna

Faza ciekłokrystaliczna jest układem, który charakteryzuje się bogatą dynamiką molekuł. Substancje tworzące fazy mezogenne mają na ogół złożoną budowę. Wyróżnić można sztywny rdzeń molekuly oraz labilne łańcuchy alkilowe lub alkoksyłowe podatne do tworzenia układów polikonformacyjnych [45]. Z tego powodu w fazach ciekłokrystalicznych obserwowana jest duża liczba ruchów molekularnych takich jak: przeskoki między różnymi konformacjami molekularnych fragmentów, translacyjne i reorientacyjne ruchy molekuł jako całości oraz mody oscylacyjne drgań normalnych.

Badanie wszystkich wymienionych ruchów molekularnych za pomocą jednej metody oczywiście nie jest możliwe. Różne metody eksperymentalne są czułe w sposób selektywny na poszczególne typy ruchów, podlegających badaniu. Spektroskopia dielektryczna jest metodą, która umożliwia opisanie w dokładny sposób dynamiki rotacyjnej molekuł, które posiadają stały moment dipolowy.

W eksperymencie dielektrycznym mierzona jest przede wszystkim względna przenikalność elektryczna ϵ . Wyraża ją następujący wzór:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0},$$

gdzie C jest pojemnością kondensatora wypełnionego dielektrykiem, a C_0 jest pojemnością pustego kondensatora. Przenikalność elektryczna ϵ' , jest spowodowana polaryzacją dielektryka pod wpływem działania zewnętrznego pola elektrycznego E . Relację pomiędzy zewnętrznym polem E , a wektorem polaryzacji P przedstawia wzór:

$$P = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E = \epsilon_0\chi E,$$

gdzie ϵ_0 i χ , i ϵ_s są odpowiednio: przenikalnością elektryczną próżni, podatnością elektryczną substancji oraz statyczną przenikalnością elektryczną ϵ_s , zwaną również stałą dielektryczną.

Sposób oddziaływania dielektryka z polem elektrycznym zależy od wielu czynników. Należą do nich między innymi: dipolowa struktura molekuly, symetria danej fazy, dynamika molekuł oraz takie czynniki zewnętrzne jak temperatura i ciśnienie czy stężenie. Badania zmian przenikalności elektrycznej wraz z temperaturą T prowadzone są w funkcji częstotliwości zmian natężenia pola elektrycznego, w zakresie porównywalnym do częstotliwości relaksacji charakterystycznych dla procesów związanych z reorientacjami

molekuł w badanym układzie [46]. Polaryzacja dielektryka jest wypadkową trzech zjawisk [47] takich jak:

1. Polaryzacja elektronowa, wywołana sprężystą deformacją powłok elektronowych w atomach tworzących molekuły (największy udział przypada na powłoki walencyjne).
2. Polaryzacja atomowa, spowodowana sprężystą deformacją wiązań międzyatomowych w molekułach. Polaryzacja ta jest znacznie mniejsza od elektronowej, ze względu na duże objętości atomów i grup atomów w porównaniu z objętością elektronu.
3. Polaryzacja orientacyjna, powstająca pod wpływem porządkującego działania pola na polarne molekuły, które mają swobodę rotacji.

W eksperymencie prowadzonym metodą spektroskopii dielektrycznej wykorzystywane jest sinusoidalnie zmienne pole elektryczne o częstości kątowej $\omega=2\pi\nu$, które umożliwia wyznaczenie impedancji $Z(\omega)$ odpowiadającej zespolonej przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega),$$

gdzie wartości $\varepsilon''(\omega)$ nazywane są stratami dielektrycznymi. Kondensator wypełniony dielektrykiem można traktować jako połączony szeregowo kondensator o pojemności C oraz opornik o oporze R . Impedancję takiego układu przedstawia wzór:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}$$

Relacje pomiędzy pojemnością kondensatora wypełnionego dielektrykiem C oraz pojemnością pustego kondensatora C_0 i tangens kąta strat $tg\delta$ umożliwiają wyznaczenie składowych zespolonej przenikalności elektrycznej ε' i ε'' [48]:

$$tg\delta = \frac{1}{\omega RC} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Wyniki pomiarów dielektrycznych dla badanych przez mnie substancji zostały uzyskane za pomocą szerokopasmowego spektrometru firmy Novocontrol (na Uniwersytecie Jagiellońskim oraz Politechnice Rzeszowskiej). Kontrola temperatury uzyskiwana była poprzez układ złożony z kriostatu próżniowego chłodzonego ciekłym azotem oraz kontrolera temperatury Quatro [49]. Układ ten umożliwia dokonanie pomiarów w szerokim zakresie temperatury od 90 K do 673 K. Widma dielektryczne były otrzymywane w zakresie częstości od 10^{-1} Hz do 10^7 Hz. Próbkę w czasie eksperymentu umieszczona była w kondensatorze

składającym się z dwóch mosiężnych elektrod o średnicy 2.5 cm pokrytych warstwą złota, oddzielonych za pomocą wydrążonej przekładki z taśmy teflonowej o grubości 50 μm . W czasie przeprowadzania eksperymentu kondensator znajdował się w głowicy pomiarowej połączonej z analizatorem impedancji.

4.1 Relaksacja dielektryczna

Gdy wzrasta częstość pola elektrycznego przyłożonego do dielektryka polarnego, następuje opóźnienie wektora polaryzacji \mathbf{P} w stosunku do wektora pola elektrycznego \mathbf{E} . Spowodowane jest ono dochodzeniem do równowagi zaburzonego polem układu dipoli molekularnych gdy zmiana wartości i kierunku orientującego pola zewnętrznego następuje zbyt szybko w porównaniu z charakterystycznym tempem zmian orientacji dipoli, które nie nadążają [50]. Wpływają na to m. in. siły oddziaływania między molekułami i bariery aktywacyjne utrudniające zmiany orientacji. Część energii pola jest absorbowana, a polaryzacja i przenikalność dielektryczna stają się wielkościami zespolonymi.

Obserwowane zjawisko opóźnienia reakcji układu na zmianę pola zewnętrznego jest nazywane relaksacją dielektryczną i opisywane funkcją relaksacji $\Phi(t)$. Przy założeniu skokowej zmiany pola \mathbf{E} (włączenie lub jego wyłączenie) w chwili $t=0$, funkcja relaksacji przyjmuje postać:

$$\Phi(t) = \frac{\langle P(0)P(t) \rangle}{P^2(0)},$$

gdzie $P(0)$ odpowiada wartości polaryzacji układu przed zmianą pola, zaś $P(t)$ po zmianie pola, $\langle \dots \rangle$ określa średniowanie po zespole statystycznym molekuł. Zespolona przenikalność dielektryczna jest związana z funkcją relaksacji następującym wyrażeniem:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] dt.$$

Dużą część zjawisk relaksacji dielektrycznej dobrze opisuje eksponencjalna funkcja relaksacji:

$$\Phi(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau_D}}$$

gdzie stała czasowa τ_D jest nazywana makroskopowym czasem relaksacji dielektrycznej. Wstawiając tę zależność do wzoru łączącego zespoloną przenikalność elektryczną z funkcją relaksacji otrzymujemy równanie Debye'a:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D},$$

gdzie ε_{∞} jest wartością przenikalności w granicy wysokich częstotliwości.

Równanie Debye'a nie zawsze pozwala opisać wyniki eksperymentu w poprawny sposób. Procesy związane z reorientacją wokół osi krótkiej molekuly w fazie nematycznej są na ogół opisane równaniami Debye'a dość dobrze. Natomiast w przypadku procesów wysokoczęstotliwościowych, związanych z reorientacją molekul wokół osi długich lub rotacją wewnątrz-molekularną, widmo relaksacyjne nie pokrywa się z krzywą opisaną równaniem Debye'a. Przyczyna tego może tkwić w oddziaływaniach pomiędzy dipolowymi molekulami lub w anizotropii reorientujących molekul o niesymetrycznej budowie. W celu uzyskania zgodności między wynikiem eksperymentu a teoretyczną funkcją, równanie Debye'a poddano modyfikacjom. Jako pierwsi fenomenologiczną postać uogólnionego równania Debye'a zaproponowali R. Cole i K. Cole [51-53]. Wprowadzili oni parametr β , który opisuje symetryczny rozkład czasów relaksacji wokół wartości τ_D :

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)^{1-\beta}}$$

Kolejną modyfikacją było wprowadzenie przez R. Cole i D. Davidona [54] parametru α , który charakteryzuje niesymetryczny rozkład czasów relaksacji:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)^{\alpha}}$$

Parametry α i β zawierają się w przedziale wartości $0 < \alpha \leq 1$ oraz $0 \leq \beta < 1$. W przypadku, gdy $\alpha=1$ oraz $\beta=0$, oba równania przyjmują postać równania Debye'a.

W wielu przypadkach wprowadzenie tylko jednego dodatkowego parametru do równania Debye'a nie pozwala na dokładne opisanie zmian przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości ω . Havriliak i Negami [55], analizując dużą liczbę wyników eksperymentów dielektrycznych, zaproponowali wprowadzenie do równania Debye'a równocześnie dwóch parametrów α i β :

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_D)^{1-\beta}]^{\alpha}}$$

Gdy w powyższym równaniu przyjmiemy $\alpha=1$ staje się ono równaniem Cole-Cole, jeśli $\beta=0$ przyjmuje ono postać równania Cole-Davidson, a gdy $\alpha=1$ i $\beta=0$ otrzymuje się równanie Debye'a.

Głównym celem badań procesów relaksacji dielektrycznej jest wyznaczenie czasu relaksacji dielektrycznej τ_D . Charakteryzuje on dynamiczne własności makroskopowego układu molekuł polarnych. Związany jest on z mikroskopowym czasem korelacji τ_μ , jednak dokładne określenie związku między czasem korelacji i czasem relaksacji dielektrycznej wymaga znajomości pola lokalnego, które działa na molekułę w badanym układzie [56]. W rzeczywistości, wiedza na temat pola lokalnego jest trudna do uzyskania, co powoduje, że τ_D często utożsamia się z τ_μ .

Z powodu oddziaływania molekuły, o pewnym tensorze momentu bezwładności, z otaczającym ośrodkiem jaki stanowią inne molekuły, polaryzacja orientacyjna nie nadąża za szybkimi zmianami pola elektrycznego. Jeśli badany układ znajduje się w stanie ciekłym, to między rotującą cząsteczką a otaczającym ją ośrodkiem następuje pewien rodzaj tarcia, obserwowanego jako lepkość. Czas relaksacji dielektrycznej można interpretować jako czas potrzebny molekułce na obrót o kąt rzędu π . W przypadku ciał stałych, w wyniku anizotropii oddziaływań pomiędzy sąsiednimi molekułami zajmującymi węzły sieci, można rozważać pewien dyskretny rozkład potencjału wokół molekuły. Czas relaksacji może być interpretowany jako czas oczekiwania molekuły na impuls energii pozwalający jej pokonać barierę potencjału [57].

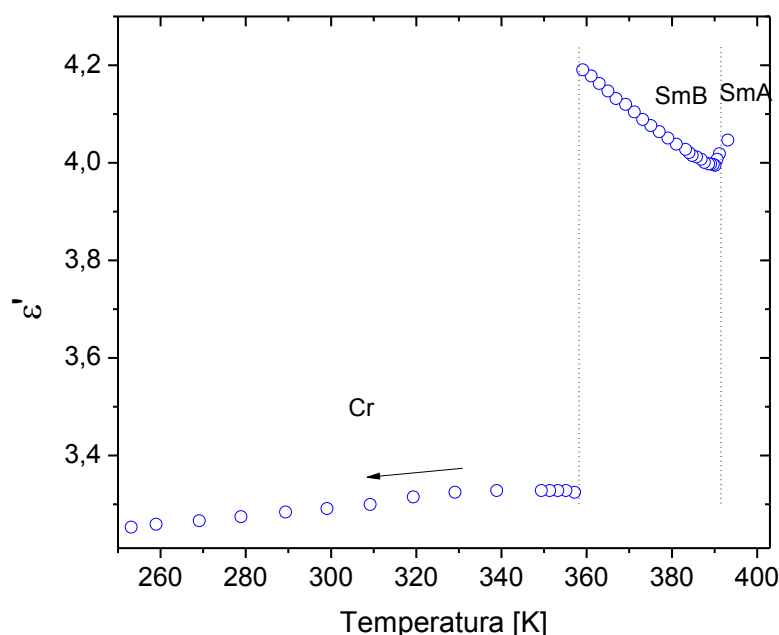
Czas relaksacji silnie zależy od temperatury, co wyraża wzór Arrheniusa:

$$\tau_D = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

gdzie τ_0 – stała niezależna od temperatury, R – stała gazowa, ΔH – entalpia aktywacji. Czas relaksacji jest czułym parametrem zmian zachodzących w układach molekularnych, na przykład podczas przejścia fazowego [58]. W temperaturze przejścia fazowego można zaobserwować dwa rodzaje zmian dotyczących czasu relaksacji. Możliwa jest skokowa zmiana wartości τ_D lub/i zmiana nachylenia wykresu aktywacyjnego $\delta(\ln\tau_D)/\delta(1/T)$ wynikająca z innej wartości bariery aktywacji hamującej reorientację molekuł w poszczególnych fazach różniących się strukturą.

4.2 Wyniki badań spektroskopii dielektrycznej

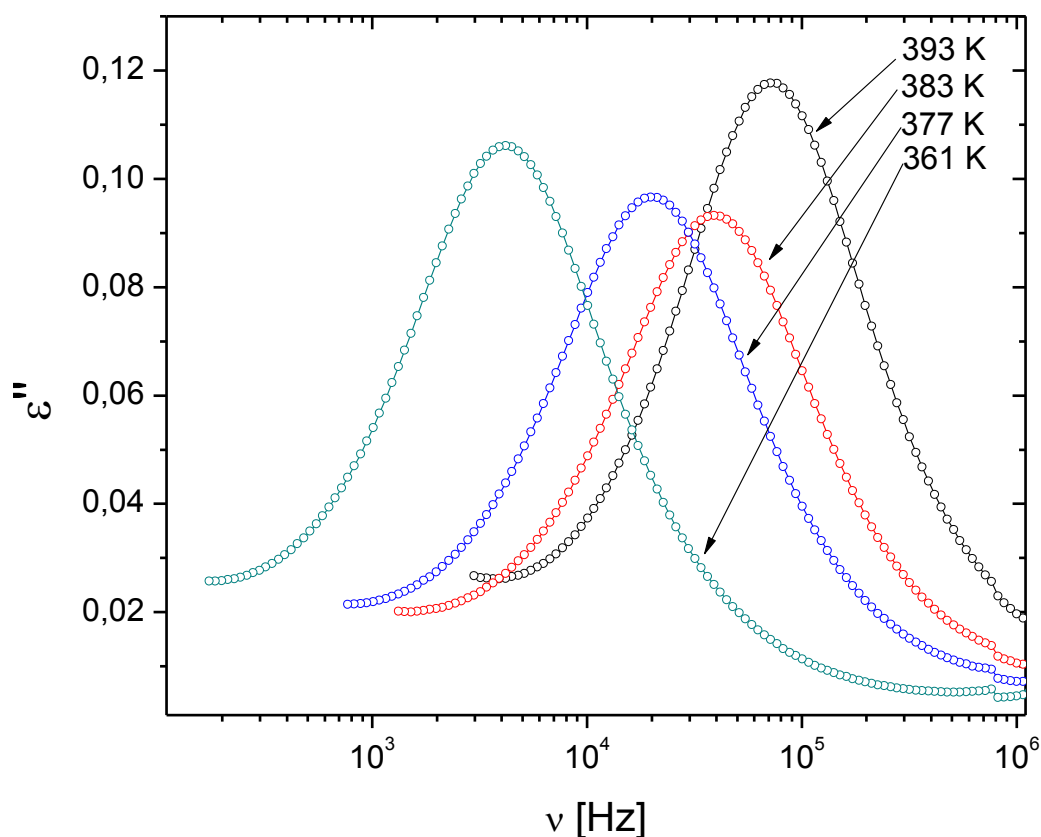
4.2.1 Wyniki badań dielektrycznych dla szeregu homologicznego nBBAA



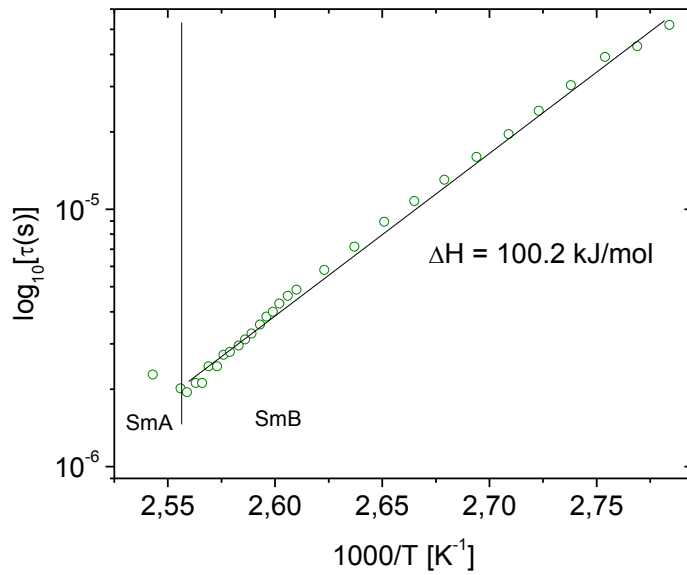
Rysunek 26. Zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury dla pochodnej 6BBAA

Dla pochodnych szeregu homologicznego nBBAA w przypadku n od 6 do 12 zaobserwować można podobną charakterystykę wyników pomiarów spektroskopii dielektrycznej. Rysunek 26 przedstawia wartość rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury otrzymanej przy częstotliwości 1 kHz w trakcie ochładzania próbki 6BBAA. Wartości te w fazie SmA i SmB są znacznie większe niż w fazie krystalicznej, Wynik ten sugeruje, że zarówno w fazie SmA jak i SmB występuje pewien rodzaj dynamiki molekuł, ale również wartości ϵ' w fazie Cr, świadczą, że nie jest to uporządkowany kryształ. Z kolei na widmach absorpcji dielektrycznej w fazie SmA i SmB maksima pojawiają się w obszarze charakterystycznym dla rotacji wokół krótkiej osi molekuły, co pokazuje rysunek 27. Czasy relaksacji τ dla tych ruchów, nazywanych również flip-flop, zostały wyznaczone poprzez dopasowanie równania Havriliaka-Negami do krzywych na wykresach absorpcji dielektrycznej. Z nachylenia krzywej zależności $\log_{10}(\tau)$ od $1000/T$ (T - temperatura podana w

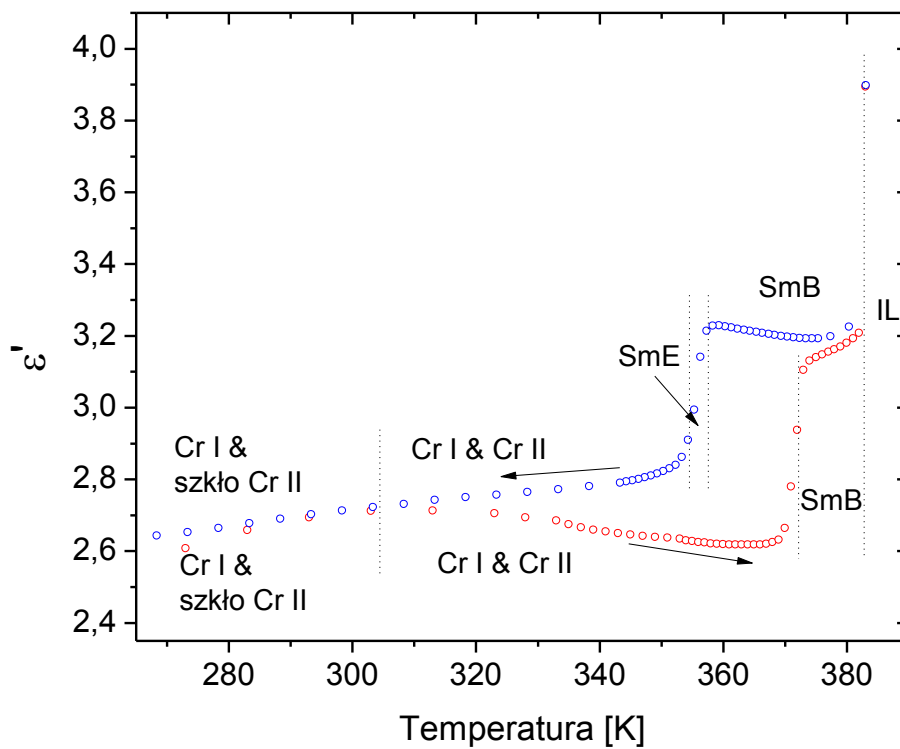
K) możliwe było wyznaczenie entalpii rotacji molekuł wokół osi krótkiej dla fazy SmB. Czasy relaksacji dla fazy SmB spełniają równanie Arrheniusa, a bariera aktywacji hamująca te ruchy wynosi, $\Delta H = 100.2 \text{ kJ/mol}$ (Rys.28), co jest typową wartością obserwowaną dla tej fazy. Zazwyczaj wartości te mieszczą się w przedziale 50-100 kJ/mol [59]. Pochodna 6BBAA ma bardzo wąski zakres temperaturowy występowania fazy SmA, więc wyznaczona entalpia rotacji molekuł w tej fazie obarczona byłaby bardzo dużym błędem. Obserwowane procesy są typu debayowskiego zarówno w fazie SmB jak i SmA, gdyż otrzymałam parametry $\alpha \approx 0$ i $\beta \approx 1$ [60]. Podczas chłodzenia 6BBAA przy przejściu fazowym SmA-SmB zaobserwować można przyśpieszenie dynamiki ruchów molekuł (Rys.28). W fazie SmB dalekozasięgowa korelacja ruchów molekuł w warstwie smektycznej umożliwia utworzenie odpowiedniej ilości miejsca do reorientacji molekuł wokół osi krótkiej, co potwierdziły badania dyfrakcyjne [35].



Rysunek 27. Wykresy absorpcji dielektrycznej dla fazy SmA i SmB substancji 6BBAA

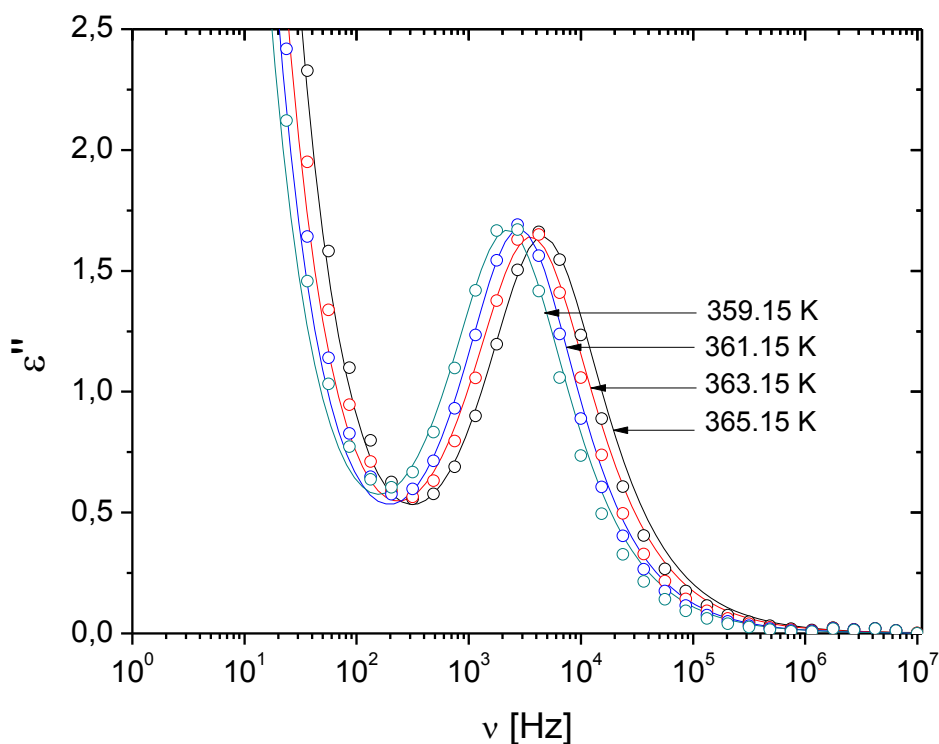


Rysunek 28. Wykres Arrheniusa dla 6BBAA (niepewność wyznaczonego czasu relaksacji τ nie przekracza 3% wartości)

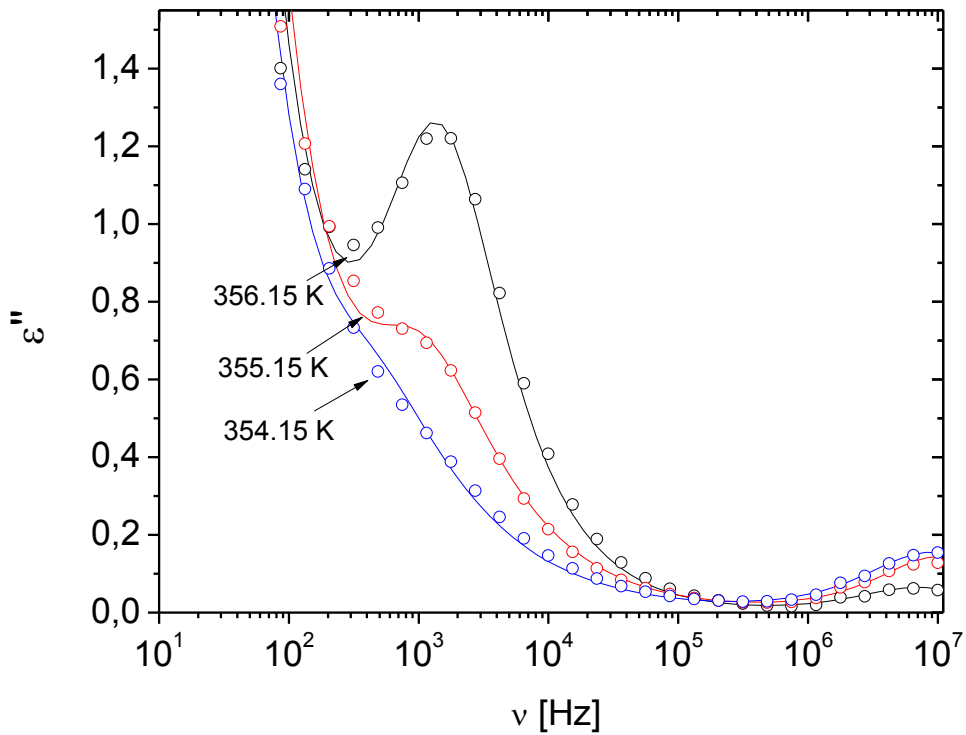


Rysunek 29. Zależność rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla pochodnej 5BBAA

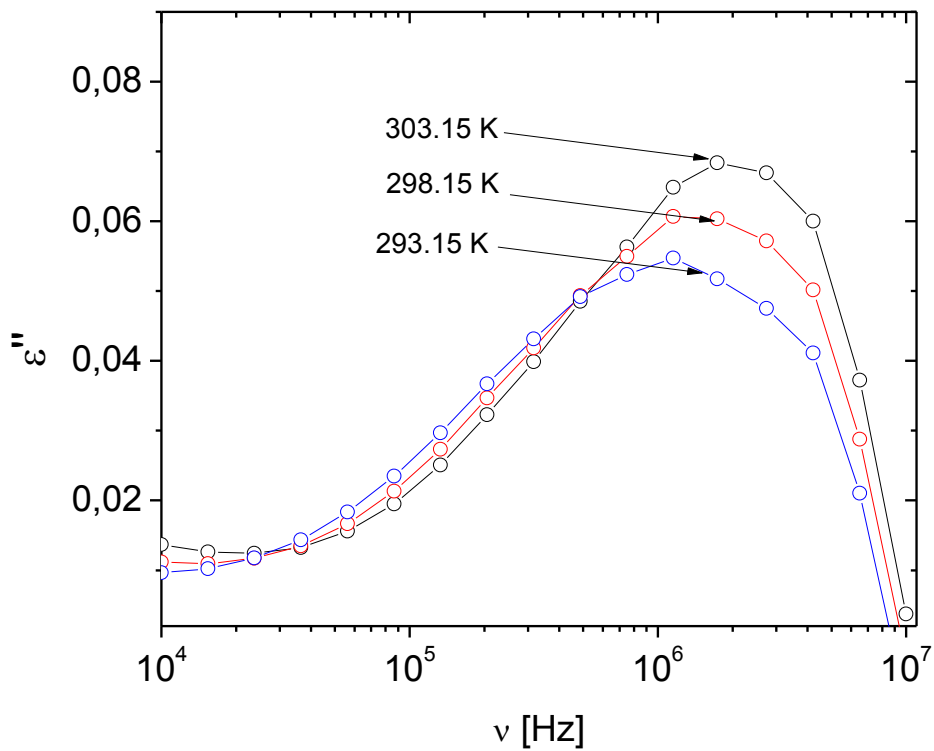
Wartości rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej dla pochodnej 5BBAA sugerują, że we wszystkich fazach będzie możliwa obserwacja procesów relaksacyjnych (Rys. 29). Wartości te, podobnie jak w przypadku 6BBAA, były mierzone dla częstotliwości 1kHz. W fazie SmB pochodnej 5BBAA obserwowany był jeden proces, który odpowiada reorientacji molekuly wokół osi krótkiej (Rys. 30). Natomiast w fazie SmE obserwowane były dwa procesy (Rys. 31) jeden w zakresie charakterystycznym dla reorientacji molekuł wokół osi krótkiej, a drugi w wyższym zakresie częstotliwości, które odpowiadają ruchom konformacyjnym łańcucha alkoksylogowego. Przy dalszym ochładzaniu substancji pojawiają się dwie fazy krystaliczne, dla których obserwowany był jeden proces relaksacji dielektrycznej w zakresie wyższych wartości częstotliwości. Zeszlenie jednej z faz krystalicznych rejestrowane w badaniach POM, jest widoczne na wykresie absorpcji dielektrycznej jako obniżenie intensywności maksimum (Rys. 32) wywołane redukcją liczby rotujących łańcuchów alkoksylogowych. Procesy obserwowane w fazie SmB i SmE w zakresie częstotliwości charakterystycznym dla rotacji molekuł wokół osi krótkiej są typu debajowskiego. Wartości parametrów α i β tych procesów mają wartości bliskie odpowiednio 0 i 1. Procesy, w fazie SmE oraz w fazach krystalicznych, którym odpowiadają maksima przy wyższych wartościach częstotliwości, silnie odbiegają od typu debajowskiego. Parametry α oraz β są w tych fazach bliskie wartościom 0.3 oraz 0.7.



Rysunek 30. Wykres absorpcji dielektrycznej w fazie SmB dla 5BBAA

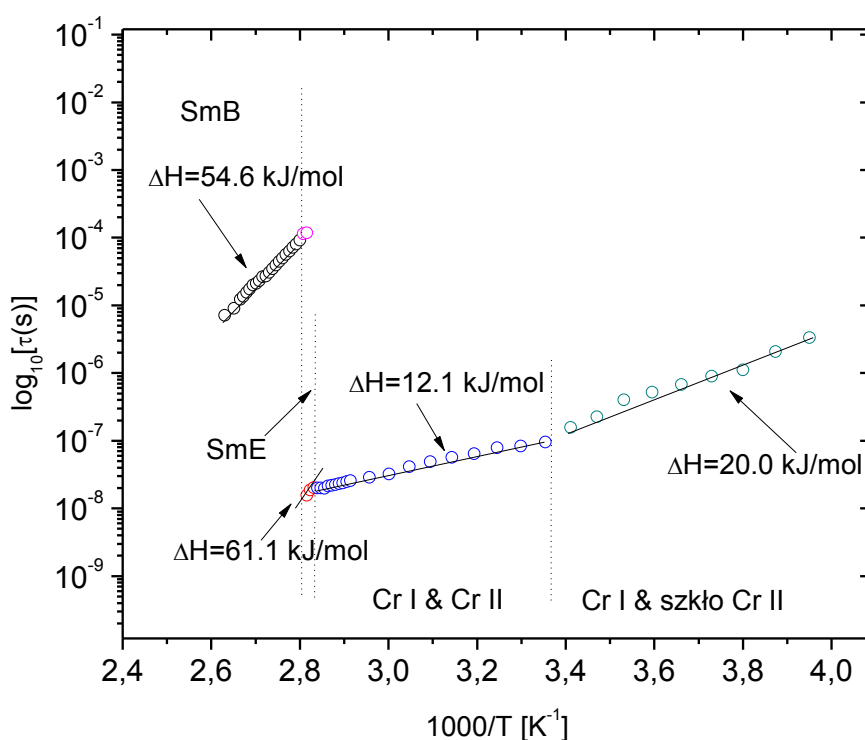


Rysunek 31. Wykres absorpcji dielektrycznej w fazie SmE dla 5BBAA



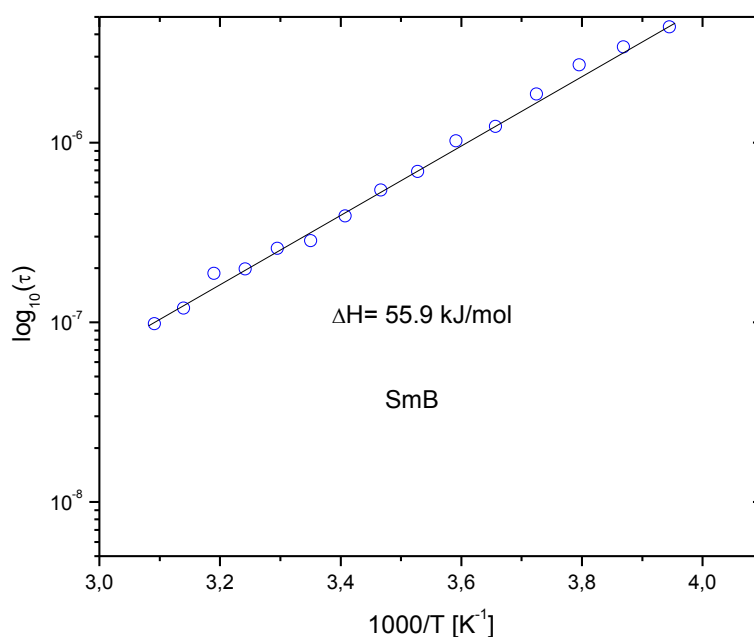
Rysunek 32. Wykres absorpcji dielektrycznej w fazach krystalicznych dla 5BBAA

Rysunek 33 przedstawia czasy relaksacji dla 5BBAA w funkcji odwrotności temperatury. Dla fazy SmB wartość bariery aktywacji wynosi 54.6 kJ/mol, co mieści się w dolnym zakresie wartości otrzymywanych dla ruchów flip-flop w tej fazie. W komórce elementarnej, ze względu na niską wartość parametru upakowania oraz częste fluktuacje molekuł z położenia równowagi, znajduje się odpowiednio dużo miejsca na ruchy flip-flop, które jak na wysoko uporządkowaną fazę są dość szybkie. Podobnie jest w fazie SmE, gdzie bariera na rotację molekuł nie ulega zmianie. Jednak upakowanie „herringbone” powoduje, że widać dodatkowe ruchy konformacyjne o cztery rzędy wielkości wolniejsze, które są hamowane barierą 61.1 kJ/mol. W fazach krystalicznych ruchy molekuł są hamowane przez znacznie niższą barierę aktywacji. Wartości te są charakterystyczne dla ruchów łańcuchów molekularnych w kryształach typu CONDIS [61]. W temperaturze odpowiadającej zeszkleniu jednej z faz krystalicznych widoczna jest znaczna zmiana nachylenia krzywej. Część molekuł w fazie CrII ulega zamrożeniu, co utrudnia ruchy molekuł w fazie Cr I. Przejawia się to w zwiększeniu wartości entalpii aktywacji.



Rysunek 33. Wykres Arrheniusa dla 5BBAA (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.2%)

Okazało, się, że pochodna 4BBAA wykazuje w fazie SmB jedynie ruchy związane z rotacją molekuł wokół ich osi krótkiej. Wartość entalpii aktywacji (Rys. 34) tych ruchów mieści się, podobnie jak w przypadku 5BBAA, w dolnym przedziale wartości zazwyczaj otrzymywanych dla tej fazy. Obserwowane zjawisko związane jest z niską wartością parametru upakowania wyliczonego z rezultatów pomiarów dyfrakcji promieni rentgenowskich, a jego geneza jest taka sama jak w przypadku 5BBAA.

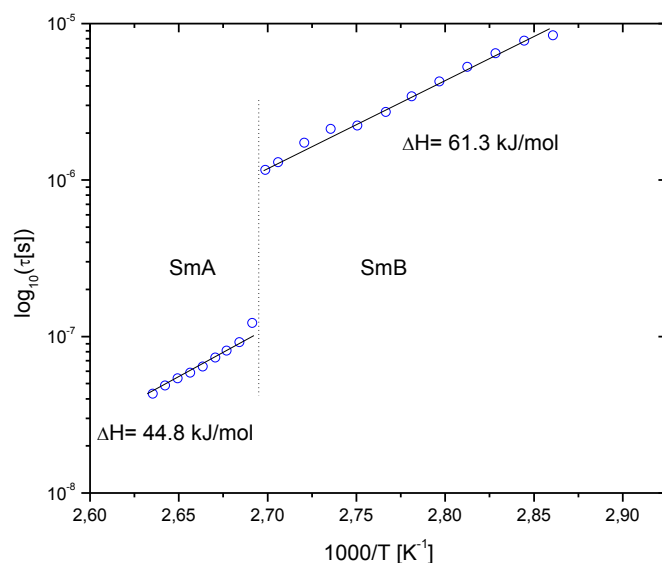


Rysunek 34. Wykres Arrheniusa dla 4BBAA w fazie SmB (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.8%)

4.2.2 Wyniki badań dielektrycznych dla szeregu homologicznego nCBAA

Wszystkie przebadane substancje z szeregu homologicznego nCBAA (n=4,5,6,7,11,12), wykazują podobne zachowanie, a przykładowy wynik badań spektroskopii dielektrycznej dla 7CBAA został przedstawiony na Rys 35. Zarówno w fazie SmA jak i w fazie SmB obserwowany był jeden proces związany z rotacją molekuł wokół osi krótkiej. Entalpia aktywacji ruchów wokół osi krótkiej molekuł w cieczopodobnej fazie SmA jest niższa niż

entalpia aktywacji w kryształopodobnej fazie SmB. Różnica ta wynika ze struktury fazy, w której reorientują molekuly. W fazie SmA molekuly ułożone są w warstwy, które można uważać za dwuwymiarową ciecz przypadkowo rozłożonych molekuł. W fazie SmB warstwy tworzą zwartą strukturę heksagonalną, a rotacja molekuł możliwa jest dzięki ich przypadkowym fluktuacjom z położeń równowagi. Przy ochładzaniu próbki w przejściu fazowym SmB-SmA następuje przyśpieszenie ruchu o jeden rząd wielkości.

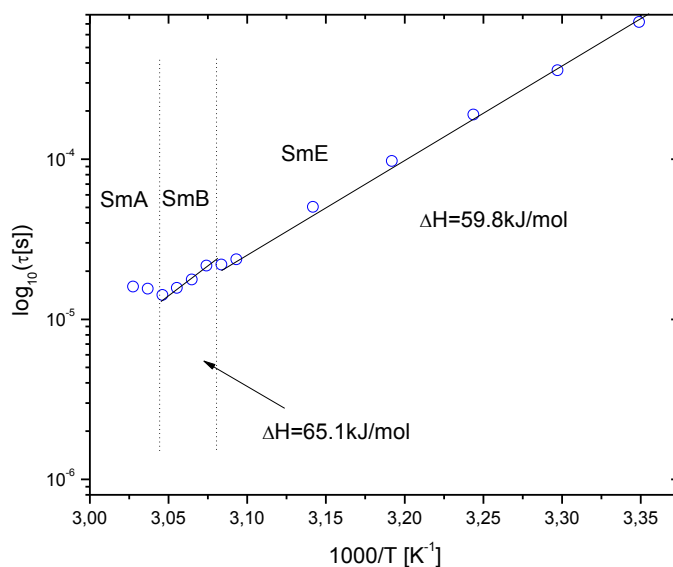


Rysunek 35. Wykres Arrheniusa dla 7CBA (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.4%)

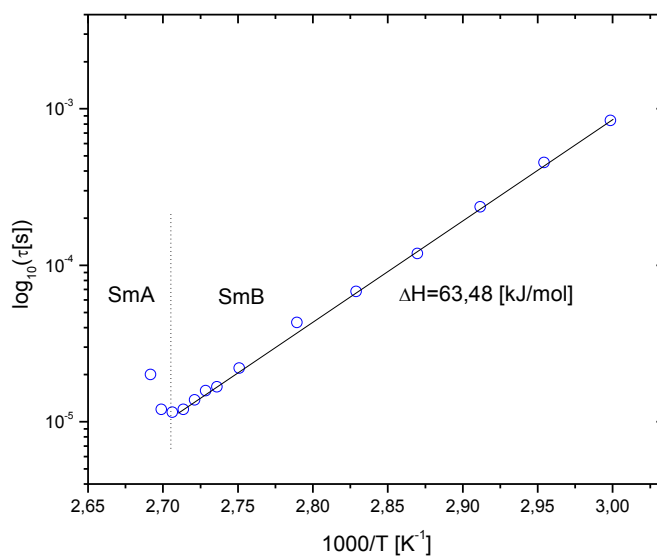
4.2.3 Wyniki badań dielektrycznych dla 6BABB i 5BABB

Czasy relaksacji dla substancji 6BABB zostały przedstawione na Rys. 36 i odnoszą się one do rotacji molekuł wokół osi krótkiej. Faza SmA ma zbyt wąski zakres temperaturowy, aby możliwe było określenie entalpii aktywacji. Na wykresie widoczny jest skok wartości czasu relaksacji przy przejściu między fazą SmB i SmE. W fazie SmB obserwowana jest wyższa wartość entalpii aktywacji dla ruchów molekuł niż w fazie SmE. Wyniki te są zgodne z danymi uzyskanymi z pomiarów XRD. Pochodna 6BABB wykazuje większą wartość parametru upakowania oraz stosunku c/L w fazie SmB niż w fazie SmE. Oznacza to, że w fazie SmB

molekuły mają mniej miejsca do swobodnej rotacji niż w fazie SmE, gdzie uzyskanie odpowiedniej ilości miejsca do rotacji molekuly wokół osi krótkiej poprzez przypadkowe fluktuacje molekuł w warstwie smektycznej jest bardziej prawdopodobne.



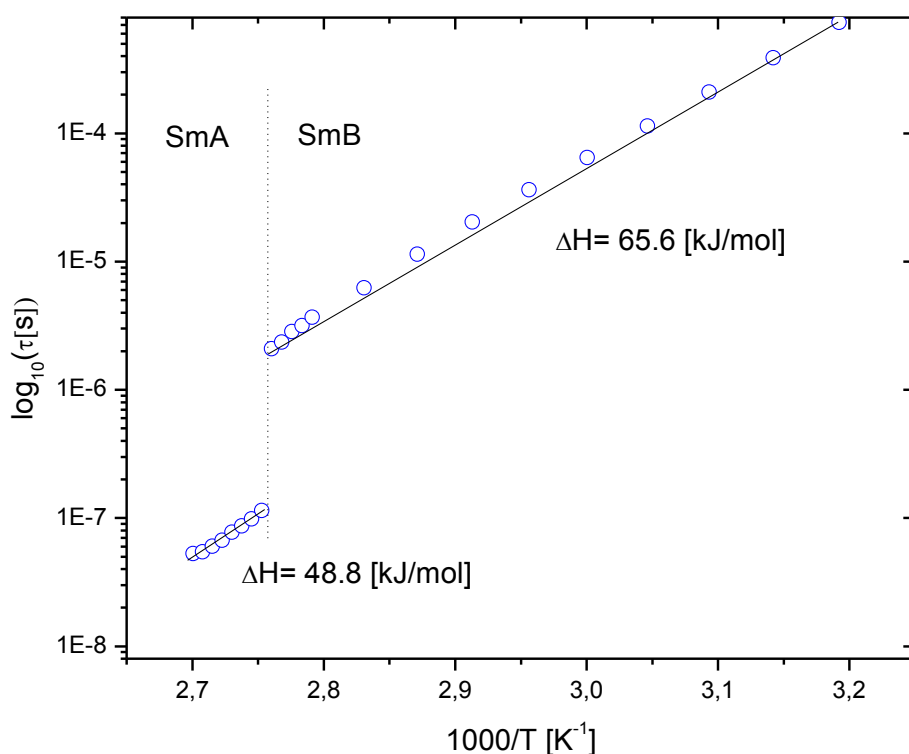
Rysunek 36. Wykres Arrheniusa dla 6BABB (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.4%)



Rysunek 37. Wykres Arrheniusa dla 5BABB (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.2%)

Wykres Arrheniusa dla 5BABB jest bardzo podobny jak wykres Arrheniusa dla 6BBAA. W fazie SmB różnią się one wartością entalpii aktywacji dla rotacji molekuł wokół osi krótkiej, która dla 5BABB ma dwukrotnie niższą wartość.

4.2.4 Wyniki badań dielektrycznych dla 6BACB i 5BACB

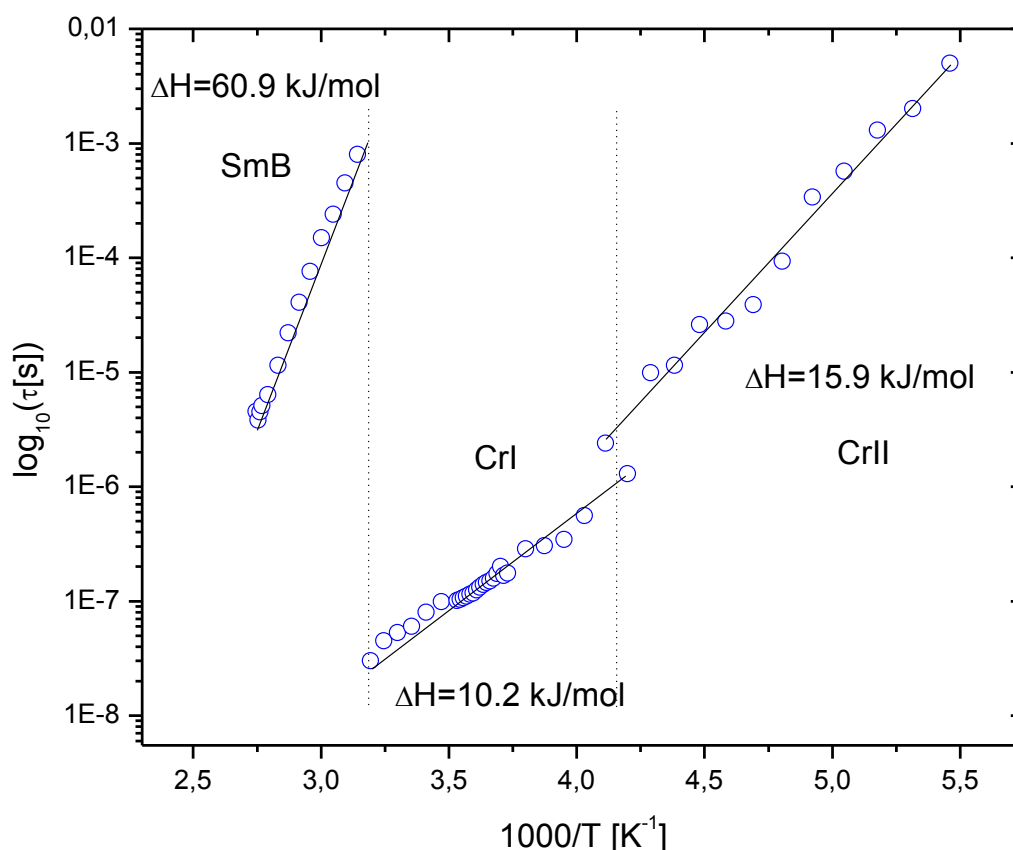


Rysunek 38. Wykres Arrheniusa dla 6BACB (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 0.6%)

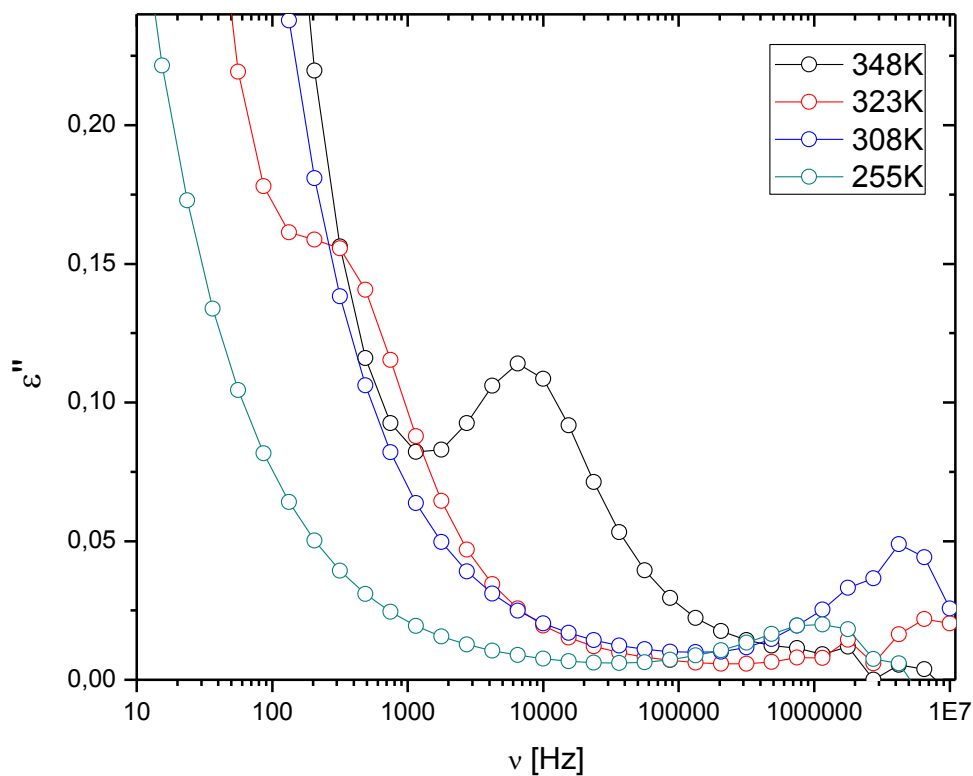
Wykres Arrheniusa dla 6BACB (Rys. 38) przedstawia typową zależność czasów relaksacji dla substancji, która w swoim polimorfizmie zawiera fazę SmA i SmB. Podobna zależność była już obserwowana dla substancji z szeregu homologicznego nCBAA (Rys. 35).

Natomiast 5BACB poza fazą SmB wykazuje dwie fazy krystaliczne (CrI i CrII), co widoczne jest na wykresie Arrheniusa (Rys.39). Na wykresie absorpcji dielektrycznej (Rys. 40) w zakresie temperaturowym fazy SmB widoczne jest maksimum odpowiadające rotacji

molekuł wokół osi krótkiej. Przy obniżaniu temperatury obserwowane było typowe przesuwanie maksimum w kierunku mniejszych wartości częstotliwości. W przejściu fazowym SmB-CrI, maksimum to jest przesłaniane przez przewodnictwo elektryczne, natomiast w obszarze większych wartości częstotliwości pojawia się kolejne maksimum związane najprawdopodobniej z ruchami konformacyjnymi łańcucha alkoksyłowego w fazie krystalicznej. Wartość entalpii aktywacji dla tej fazy oraz zakres częstotliwości, w którym obserwowana jest dynamika sugerują, że kryształ CrI jest kryształem typu CONDIS. Przy dalszym obniżaniu temperatury maksimum przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości. Na wykresie Arrheniusa widoczny jest skok wartości czasu relaksacji, a wartość entalpii aktywacji uległa zwiększeniu. Kryształ CrII również jest kryształem z fazą rotacyjną typu CONDIS.



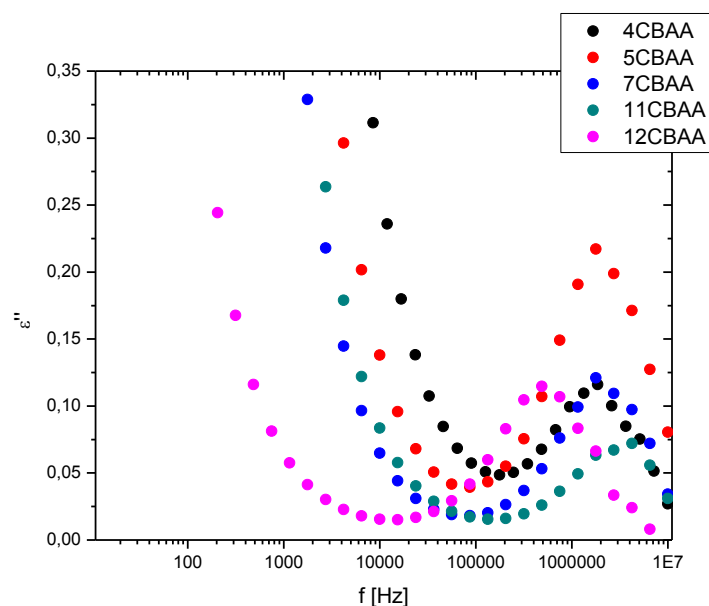
Rysunek 39. Wykres Arrheniusa 5BACB (niepewności wyznaczonych entalpii ΔH nie przekraczały 1%)



Rysunek 40. Wykres absorpcji dielektrycznej dla 5BACB

4.3 Wnioski końcowe.

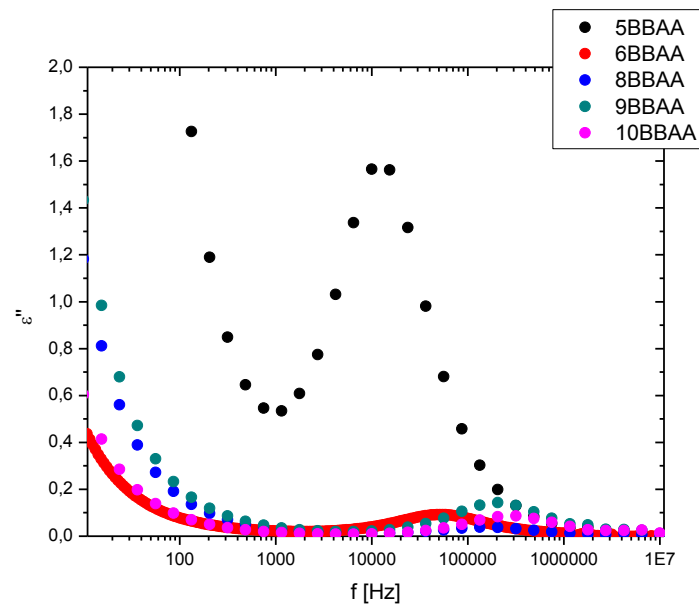
Spektroskopia dielektryczna umożliwiła badania dynamiki dla wybranych pochodnych z szeregu homologicznego nBBAA i nCBAA oraz dla substancji 5BABB, 6BABB, 5BACB i 6BACB. W fazach smektycznych badanych substancji obserwowane były głównie ruchy rotacyjne molekuł wokół ich osi krótkiej (Rys.41-43) oraz dodatkowo ruchy konformacyjne łańcuchów alkoksyłowych w fazie SmE dla 5BBAA. Ruchy łańcuchów zostały zidentyfikowane również w metastabilnych fazach krystalicznych w przypadku substancji 5BBAA i 5BACB. Większość badanych substancji wykazuje typowe Arrheniusowskie zależności czasu relaksacji od temperatury dla fazy SmA, SmB i SmE. Wyniki spektroskopii dielektrycznej dobrze odzwierciedlają wyniki dyfrakcji promieni rentgenowskich. Wartości entalpii aktywacji dla 5BACB i 5BBAA w fazach krystalicznych są charakterystyczne dla kryształów typu CONDIS.



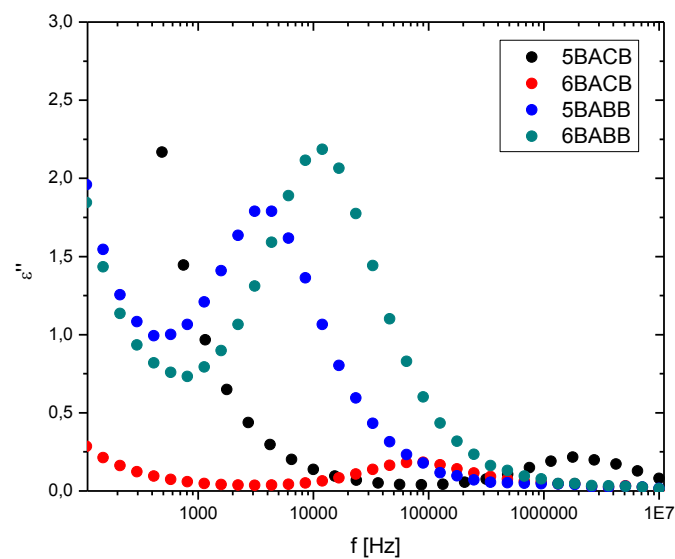
Rys. 41 Wykres absorpcji dielektrycznej dla wybranych pochodnych szeregu homologicznego nCBAA w fazie SmB

Na rysunkach 41, 42 oraz 43 zestawiono krzywe absorpcji zmierzone dla poszczególnych substancji w temperaturze ze środka zakresu występowania fazy smektycznej B. Dla każdej substancji zarejestrowane zjawisko relaksacji dielektrycznej związane jest z ruchami typu flip-flop molekuł - maksima krzywych są względem siebie przesunięte ze względu na inny zakres temperaturowy występowania SmB w poszczególnych substancjach (patrz Tabela 2). Wartości absorpcji dielektrycznej w fazie SmB mają niską wartość zarówno w przypadku pochodnych z szeregu homologicznego nCBAA z chlorem (Rys. 41) jak i dla substancji szeregu homologicznego nBBAA z bromem (Rys.42). Wyjątkiem jest pochodna 5BBAA, której wartość absorpcji w fazie SmB jest znacząco wyższa. Dla tej substancji stwierdzono niską barierę aktywacji ΔH na ruchy i mały współczynnik upakowania p molekuł w fazie SmB oraz znacząco większą wartość c/L niż dla innych substancji (poza 4BBAA). Jak pokazuje Tabela 1, substancje o molekułach z inwersją grupy azometinowej mają znacznie większe wartości wyliczonego efektywnego momentu dipolowego μ . Niemniej jedynie dla 5BABB i 6BABB z podstawnikiem bromowym stwierdzono wartość absorpcji porównywalną z 5BBAA, natomiast dla 5BACB i 6BACB z podstawnikiem chlorowym absorpcja jest mała. Cztery substancje o molekułach z inwersją grupy azometinowej mają podobne wartości ΔH , p i c/L . W porównaniu z 5BBAA wartości ΔH oraz p są dla nich nieco

większe, zaś c/L jest ponad dwukrotnie mniejsza (zestawienie tych parametrów jest podane w Tabeli 14 w Podsumowaniu pracy). Wyjaśnienie mechanizmu prowadzącego do tak różnej odpowiedzi dielektrycznej próbek o podobnej budowie molekularnej wymagać będzie dalszych badań.



Rys. 42 Wykres absorpcji dielektrycznej dla wybranych pochodnych szeregu homologicznego nCBAA w fazie SmB



Rys. 43 Wykres absorpcji dielektrycznej dla wybranych substancji posiadających inwersję mostka azometinowego

5. Spektroskopia w podczerwieni FT-IR.

Spektroskopia w podczerwieni FT-IR jest metodą badawczą, która pozwala na określenie oddziaływań wewnątrz- i międzymolekularnych w dokładny sposób. Widma spektroskopii w podczerwieni są wynikiem oddziaływania fali elektromagnetycznej z materią. Promieniowanie elektromagnetyczne może ulec absorpcji, emisji lub ramanowskiemu rozpraszaniu fotonów przez układ molekularny [62]. Energia promieniowania elektromagnetycznego z zakresu środkowej i dalekiej podczerwieni odpowiada rotacyjnym i oscylacyjnym wzbudzeniom molekuł oraz drganiom sieci krystalicznej. W przypadku spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) badana jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez poziomy energetyczny badanego układu molekularnego. W wyniku tego oddziaływania w eksperymencie FT-IR uzyskiwane jest widmo z charakterystycznym dla danej substancji rozkładem pasm o różnych szerokościach połówkowych oraz intensywnościach, z maksimami przy częstościach odpowiadających różnicy energii pomiędzy poszczególnymi poziomami wibracyjnymi. Istnieje wiele czynników, które mają wpływ na strukturę widma w podczerwieni. Należą do nich m. in. rodzaj i liczba poziomów energetycznych, ich energia, degeneracja i obsadzenia, symetria badanego układu (symetria jego funkcji falowych) oraz reguły wyboru dopuszczające odpowiednie przejścia energetyczne. W spektroskopii w podczerwieni, aby nastąpiło przejście między poziomami energetycznymi układu muszą być spełnione trzy reguły wyboru [63, 64]:

1. Fotony promieniowania muszą mieć energię równą różnicy energii wibracyjnych poziomów energetycznych.
2. Zmiana kwantowej liczby oscylacyjnej następuje co 1, 2, 3 itd.
3. W czasie drgania zmienia się moment dipolowy molekuly.

Kształt pasma, czyli jego szerokość i intensywność są związane z występowaniem stochastycznych ruchów molekuł. Oznacza to, że poszerzenie niektórych pasm oraz zmiana ich intensywności jest związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z molekułami mającymi pewien rozkład wartości energii kinetycznej.

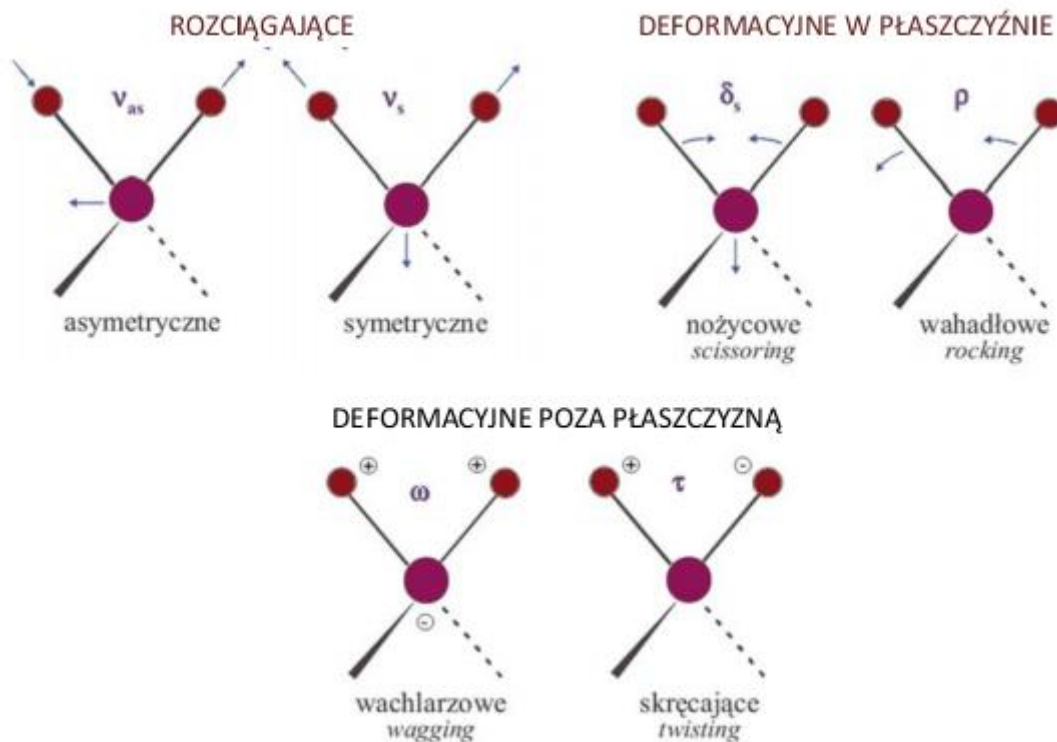
Podczas drgań może nastąpić zmiana kąta pomiędzy wiązaniami molekuly lub odległości między atomami tworzącymi wiązanie. Pierwsza grupa drgań nazywana jest deformacyjnymi, a druga walencyjnymi lub rozciągającymi [63]. W zależności od symetrii i

zmiany geometrii molekuł, zarówno drgania rozciągające jak i deformacyjne można rozdzielić na podtypy, co ilustruje Rysunek 44.

Przedstawione w tej pracy wyniki badań widm spektroskopii IR zostały uzyskane za pomocą spektrometru FT-IR Bruker 66/s. Składa się on z dwóch komór tj. komory próbki oraz komory interferometru. Wiązka promieniowania ciągłego emitowana ze źródła, którym jest globar (węgiel krzemu), przechodzi przez przegrodę Jacquinota i rozdzielacze wiązki w komorze interferometru. Po rozdzieleniu na dwie wiązki, jedna z nich zostaje skierowana na próbkę, gdzie po absorpcji części promieniowania znów trafia do komory interferometru. Po interferencji obu wiązek, sygnał pada na detektor. W celu uzyskania zależności natężenia promieniowania od liczby falowej, czyli widma IR, należy za pomocą transformacji Fouriera przekształcić zmierzony interferogram zgodnie ze wzorem [65]:

$$I(\nu) = 4 \int_0^{\infty} [S(\Delta) - \frac{1}{2}S(0)] \cdot \cos(2\pi\nu\Delta) d\Delta$$

gdzie: $S(\Delta)$ -zależność natężenia od różnicy dróg optycznych, $S(0)$ -natężenie przy zerowej różnicy dróg optycznych zaś Δ - różnica dróg optycznych.



Rys.44 Rodzaje drgań normalnych dla grupy CH₂.

5.1 Dwuwymiarowa korelacyjna analiza widm w podczerwieni 2D IR

Widma absorpcyjne IR związków organicznych są bardzo skomplikowane. Składają się z pasm tonów podstawowych, nadtonów oraz tonów złożonych. Dodatkową komplikację wprowadzają takie zjawiska jak rezonans Fermiego oraz rozszczepienie Davidova. Rezonans Fermiego pojawia się wówczas gdy, częstości tonu podstawowego oraz nadtonu lub tonu złożonego różnych oscylatorów, na które można rozłożyć drgającą molekułę, zbliżone są do siebie i dodatkowo występują pomiędzy nimi sprzężenia mechaniczne. Objawia się on wzrostem intensywności pasma nadtonu lub tonu złożonego, kosztem intensywności pasma tonu podstawowego [63]. Sprzężenia mechaniczne dotyczą drgań o tej samej symetrii i zbliżonej częstości. Rozszczepienie Davidova nazywane jest rozszczepieniem pola korelacyjnego i jest obserwowane w kryształach, w wyniku wzajemnego oddziaływania molekuł w komórce elementarnej [66].

Z tego powodu na widmie IR rzadko obserwowane są pojedyncze, dobrze rozdzielone pasma i bardzo istotne jest dokonanie analizy danych np. metodami chemometrii [67-69]. Ponieważ dla wszystkich badanych substancji przeprowadzane były pomiary $I(\nu)$ w funkcji temperatury, do analizy widm używałam dwuwymiarowej analizy korelacyjnej (2D IR).

Idea dwuwymiarowej spektroskopii wywodzi się z techniki jądrowego rezonansu magnetycznego, gdzie w wyniku eksperymentu uzyskuje się tzw. FID, po czym przeprowadza się podwójną transformatę Fouriera. Idea ta wydaje się być bardzo prosta, jednak częstości drgania molekularnego obserwowanego w spektroskopii IR są rzędu pikosekund, natomiast te obserwowane w NMR rzędu milisekund. Pojawił się pomysł żeby zastąpić sekwencję pulsujących częstości stosowaną w 2DNMR, sekwencją widm powstałych w odpowiedzi na jakieś zewnętrzne zaburzenie. Zaburzenie to może być natury mechanicznej, optycznej, chemicznej, magnetycznej bądź termicznej, gdzie widmo jest rejestrowane w funkcji temperatury. Takie podejście umożliwiło uzyskanie nie tylko dwuwymiarowych widm w podczerwieni, ale także w spektroskopii Ramana, UV, fluorescencji, otrzymywanie dwuwymiarowych dyfraktogramów, a także mieszanie różnych technik między sobą [70].

W wyniku eksperymentu IR uzyskuje się zbiór intensywności pasm w funkcji jakiejś zmiennej spektralnej, zmieniających się pod wpływem przyłożonego zaburzenia. Zmienna spektralna może być dowolną wielkością stosowaną w spektroskopii: liczbą falową,

przesunięciem Ramana, długością fali. Zaburzenie w trakcie eksperymentu ulega zmianie od jakiejś wartości minimalnej do maksymalnej [71].

Dwuwymiarowa analiza korelacyjna wprowadza pojęcie widma dynamicznego $\tilde{y}(v, t)$, które wyraża się następującym wzorem:

$$\tilde{y}(v, t) = \begin{cases} y(v, t) - \bar{y}(v), & \text{dla } T_{max} \leq t \leq T_{min} \\ 0 & \text{w innym wypadku} \end{cases}$$

gdzie $y(v, t)$ jest zbiorem intensywności pasm zależnych od zmiennej spektralnej v dla danego zaburzenia zewnętrznego o zadanej wartości t , natomiast $\bar{y}(v)$ jest widmem odniesienia. Może być ono widmem uzyskanym przy najmniejszej lub największej wartości zaburzenia, można przyjąć je za równe zero, lecz najczęściej jest to widmo średnie, które przedstawia następujący wzór:

$$\bar{y}(v) = \frac{1}{T_{max} - T_{min}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} y(v, t) dt.$$

Dwuwymiarowe widmo korelacyjne $X(v_1, v_2)$ wyraża następujący wzór:

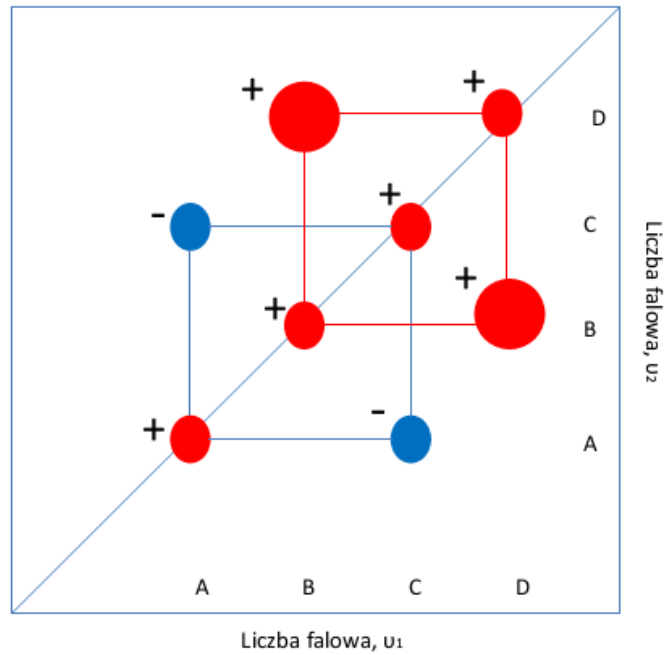
$$X(v_1, v_2) = \langle \tilde{y}(v_1, t) \cdot \tilde{y}(v_2, t') \rangle$$

Intensywności dwuwymiarowego widma korelacyjnego pozwalają na jakościowe porównanie podobieństw oraz różnic widm dynamicznych $\tilde{y}(v, t)$ dla dwóch wybranych zmiennych spektralnych v_1 i v_2 . Dwuwymiarowe widmo korelacyjne może być traktowane jako funkcja zespolona:

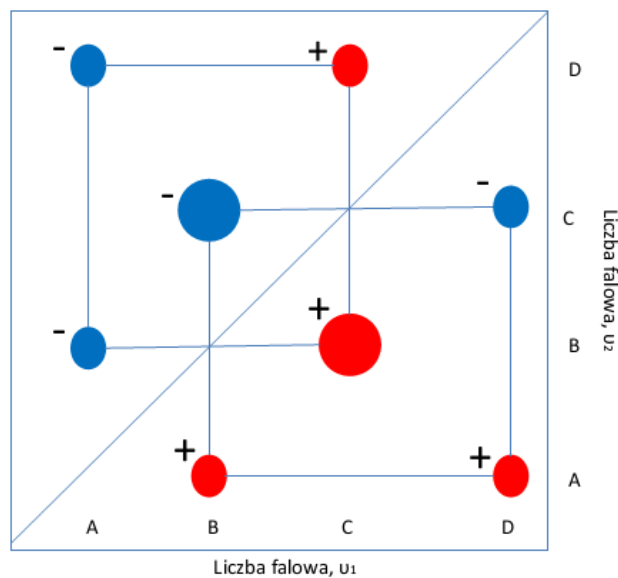
$$X(v_1, v_2) = \phi(v_1, v_2) + i\psi(v_1, v_2),$$

gdzie część rzeczywista nazywana jest widmem synchronicznym, natomiast część urojona widmem asynchronicznym [72].

Na Rysunku 45 znajduje się wyidealizowane widmo synchroniczne. Składa się ono z pików na przekątnej oraz poza nią. Piki na przekątnej mają zawsze wartości dodatnie, nazywane są autopikami. Piki poza przekątną mają wartości dodatnie oraz ujemne i nazywane są cross pikami. Autopiki powstają wtedy, gdy pod wpływem zewnętrznego zaburzenia następuje zmiana intensywności pasma. Gdy zmiana pasma nie następuje lub jest niewielka, autopik nie pojawia się. Jeśli pod wpływem zewnętrznego zaburzenia, intensywności dwóch pasm ulegają równocześnie wzrostowi lub zmniejszeniu na widmie synchronicznym widoczne są cross piki dodatnie. W przypadku, gdy intensywność jednego pasma rośnie a drugiego maleje na widmie synchronicznym widoczne są cross piki ujemne [73].



Rys. 45 Przykładowe widmo synchroniczne.



Rys. 46 Przykładowe widmo asynchroniczne.

Na widmie synchronicznym mogą pojawić się piki powstające pod wpływem przypadkowych prawidłowości. Wady tej pozbawione jest widmo asynchroniczne. Przykładowe widmo asynchroniczne przedstawia Rys. 46. Na widmie tym nie występują autopiki, a jedynie cross piki. Podobnie jak w przypadku widma synchronicznego mają one wartości zarówno dodatnie jak i ujemne. Cross pik dodatni o współrzędnych (v_1, v_2) pojawia

się wtedy, gdy zmiana intensywności pasma o maksimum dla zmiennej spektralnej ν_1 pojawia się w przeważającym stopniu przed zmianą intensywności pasma o maksimum dla zmiennej spektralnej w ν_2 . W przeciwnym przypadku pojawia się cross pik ujemny.

Dwuwymiarowa analiza korelacyjna pozwala na analizowanie zmian w widmach jedynie w zadanym przedziale wartości zaburzenia. Informacja o tym jaka wartość zaburzenia spowodowała zmiany w widmie, jest niemożliwa do uzyskania poprzez analizowanie jedynie widm synchronicznych i asynchronicznych. Z tego powodu zaproponowano tzw. analizę „moving-window”. Składa się ona z następujących etapów [74]:

1. Widma uzyskane z eksperymentu zbierane są w macierz A, której kolumny stanowią zbiór intensywności pasm dla danej liczby falowej dla różnych wartości zaburzeń, a wiersze są zbiorem intensywności pasm dla zadanej wartości zaburzenia dla różnych wartości liczb falowych.
2. Macierz A dzielona jest na podmacierze A', które składają się z trzech kolejno po sobie następujących wierszy macierzy A.
3. Dla każdej z podmacierzy A' przeprowadzana jest analiza korelacyjna.
4. Dla każdego uzyskanego widma synchronicznego odczytywane są wartości położenia autopików.

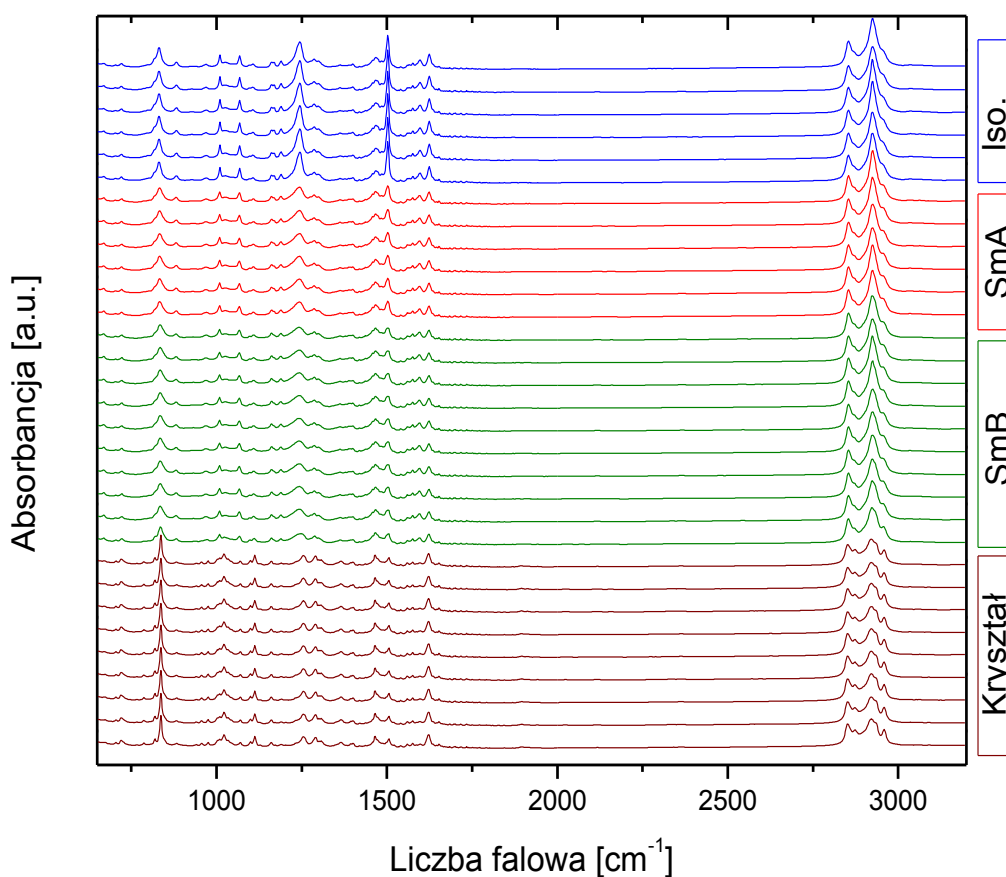
W wyniku analizy „moving-window” uzyskuje się wykres, którego odciętą stanowi liczba falowa, a rzędną średnia wartość zaburzenia (tu temperatura) wyznaczana dla każdej z podmacierzy A'.

5.2 Wyniki spektroskopii w podczerwieni dla badanych substancji

Do przeprowadzenia pomiarów spektroskopii w podczerwieni zainspirowały mnie wyniki dyfrakcji rentgenowskiej uzyskane dla pochodnych nBBAA i nCBAA. Zwiększanie się grubości warstwy smektycznej przy przejściu od fazy nisko uporządkowanej do wysoko uporządkowanej jest bardzo nietypowym zjawiskiem. Natura takiego zachowania może być w bardzo prosty sposób wytłumaczona poprzez badania spektroskopii w podczerwieni. Jeśli obserwowane zjawisko związane jest ze zmianami konformacyjnymi łańcucha alkoksylogowego, dla widm w fazach SmA i SmB powinno być widoczne przesunięcie się pasm związanych z drganiami atomów łańcucha alkoksylogowego przy przejściu fazowym [75]. Jeśli

obserwowane zachowanie wynika z przesunięcia się całych molekuł między sobą w trakcie przejścia fazowego, na widmie IR nie powinny być widoczne zmiany w drganiach atomów związanych z łańcuchem alkoksylowym dla faz SmA i SmB.

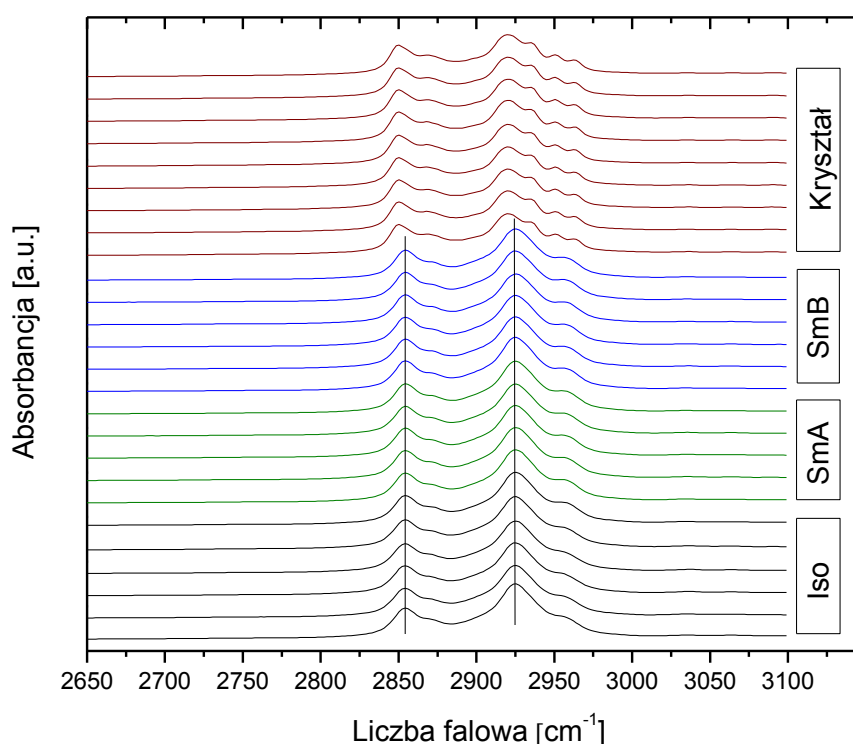
Na rysunku 47 widoczny jest zestaw widm zmierzonych co 1K dla substancji 12BBAA, obrazujący w jaki sposób zmieniają się jego szczegóły w trakcie kolejnych przejść fazowych. Tabela 13 przedstawia przypisanie pasm do drgań molekularnych. Jedynie drgania rozciągające CH w łańcuchach alkoksylowych są w taki sposób oddzielone od pozostałych pasm, że możliwa jest ich analiza bez dodatkowych matematycznych zabiegów.



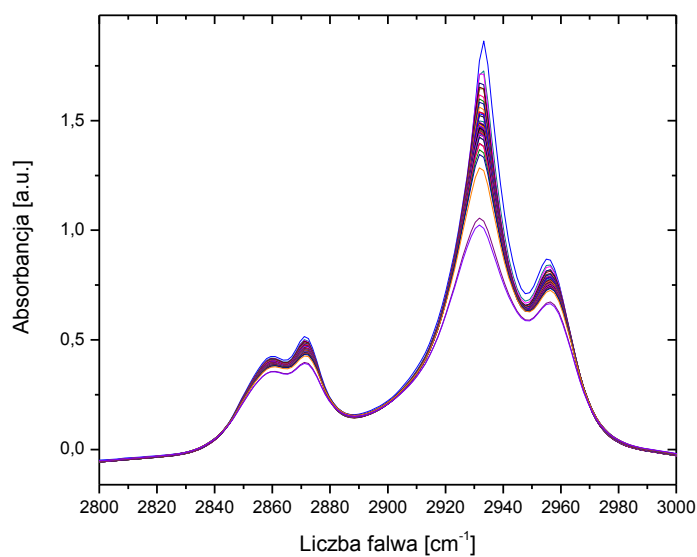
Rys. 47 Zbiór widm IR dla pochodnej 12BBAA dla różnych temperatur fazy izotropowej, SmA, SmB oraz krystalicznej. Widma w kolejnych temperaturach są przesunięte względem siebie.

Dla żadnej z badanych substancji nie obserwowałam przesunięcia się pasm rozciągających CH₂ przy przejściu między fazą SmA i SmB (Rys. 48). Oznacza to, że obserwowana w eksperymencie rentgenowskim zmiana grubości warstwy smektycznej przy

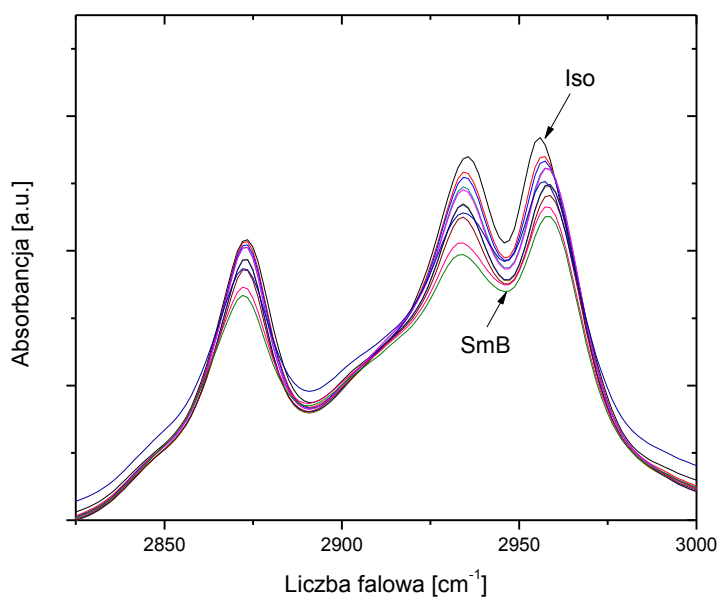
przejściu między wysoko uporządkowaną fazą SmB i nisko uporządkowaną fazą SmA wynika z przesunięcia się molekuł między sobą w trakcie przejścia fazowego. Również, gdy porównujemy widma związane z fazą izotropową, SmA i SmB, przesunięcia tych pasm nie są widoczne. Wiadomo, że w fazie izotropowej łańcuch alkoksylowy jest całkowicie stopiony, co oznacza występowanie stochastycznych zmian pomiędzy konformacjami gauche i all-trans. Zatem brak przesunięć między pasmami związanymi z drganiami rozciągającymi CH₂ sugeruje, że również w fazie SmA i SmB łańcuch alkoksylowy jest całkowicie stopiony [5, 76]. Dopiero w fazie krystalicznej pojawiają się rozszczepienia Davidowa powstałe na skutek oddziaływań molekuł w komórce elementarnej. Podobne zachowanie było obserwowane dla 6BABB. Substancja ta wykazuje w swoim polimorfizmie nie tylko wysoko uporządkowaną fazę SmB, ale również fazę SmE. Dla 6BABB (Rys. 49) obserwujemy brak przesunięcia się pasm w zakresie drgań rozciągających CH₂ na widmach zarejestrowanych w fazie izotropowej, SmA, SmB oraz SmE. Obserwacja ta wskazuje na to, że zarówno w fazie izotropowej jak i w fazach smektycznych łańcuch alkoksylowy jest całkowicie stopiony.



Rys. 48 Widmo IR pochodnej 11BBAA w zakresie drgań rozciągających CH₂, zmierzone dla kolejnych temperatur fazy izotropowej, SmA, SmB i fazy krystalicznej.



Rys. 49 Widmo IR pochodnej 6BABB w zakresie drgań rozciągających CH_2 dla fazy izotropowej oraz trzech faz smektycznych.



Rys. 50 Widmo IR dla 5BBAA w zakresie drgań rozciągających CH_2 zarejestrowane w kilku temperaturach fazy izotropowej oraz SmB.

Jedynie substancja 5BBAA przedstawia odmienne zachowanie od zależności obserwowanej dla innych pochodnych nBBAA ($n = 4, 6-12$). Przy przejściu między fazą izotropową i SmB w 5BBAA obserwujemy przesunięcie się pasm związanych z drganiami

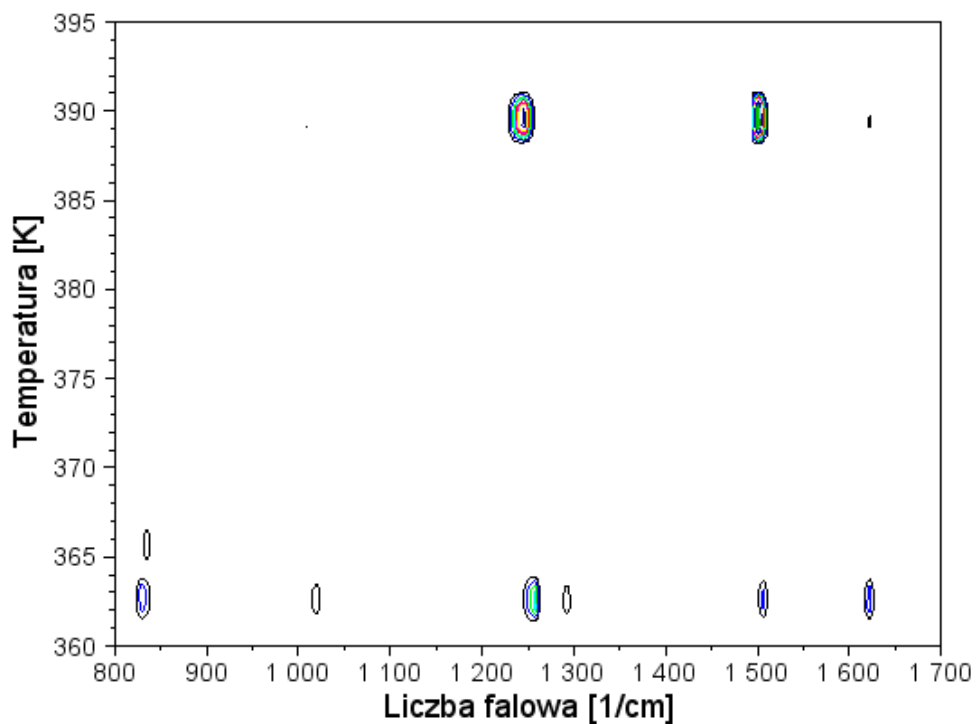
rozciągającymi CH₂ łańcucha alkoksylogowego (Rys. 50). Oznacza to, że łańcuch alkoksylogowy w fazie SmB i izotropowej nie są w takim samym stopniu stopione. Przesunięcie się pasm w kierunku większych wartości liczby falowej obserwowane pomiędzy fazą izotropową a SmB sugeruje, że w fazie SmB prawdopodobieństwo przebywania łańcucha alkoksylogowego w konfiguracji gauche jest większe [77].

Tabela 13. Przypisanie pasm na widmach IR do drgań wibracyjnych substancji 4BBAA w oparciu o obliczenia DFT przeprowadzone za pomocą programu Gaussian z biblioteką B3LYP/6-311.

4BBAA							
B3lyp /6-311G**	Rodzaj drgania B3lyp /6-311G**	Polozenie pasma na widmie IR		B3lyp /6-311G**	Rodzaj drgania B3lyp /6-311G**	Polozenie pasma na widmie IR	
Liczba falowa [cm ⁻¹]		Iso	SmB	Liczba falowa [cm ⁻¹]		Iso	SmB
719.9	ω [CC] ArI + ω [CC] ArI	721	722	3204.1	ν_{sym} [CH] ArI		
739.8	ω [CC] ArII			3193.6	ν_{as} [CH] ArI		
750.6	ρ [CH]			3192.9	ν_{sym} [CH] ArII		
799.6	δ [CO] + δ [CN]	795		3185.4	ν_{as} [CH] ArII		
815.4	ω [CH] ArII	818	818	3174.1	ν_{as} [CH] ArII		
829.0	ρ [CH]			3164.0	ν_{as} [CH] ArI		
832.1	$\delta_{\text{out of plane}}$ [CH] NCH + ω [CH] ArI	834	835	3090.5	ν_{as} [CH]		
846.3	ω [CH] ArI + ArII			3086.4	ν_{as} [CH]		
850.1	ω [CH] ArI + ArII			3070.2	ν_{as} [CH]	3068	3069
856.6	δ_s [CC] ArI + ArII			3031.0	ν_{as} [CH]	3032	3030
894.9	δ_s [CN]			3029.7	ν_{sym} [CH]		
916.6	δ_s [CC]			3023.0	ν_{as} [CH]		
954.0	τ [CH] ArII			3022.4	ν_{sym} [CH]		
961.1	τ [CH] ArI			3008.1	ν_{sym} [CH]		
961.8	ρ [CH]			3005.2	ν [CH] NCH		
967.0	τ [CH] ArII ρ [CH]	969	969	2987.3	ν_{sym} [CH]	2958	2959
992.1	$\delta_{\text{out of plane}}$ [CH] NCH + τ [CH] ArI			1684.8	ν [NC]	1683	1684
1003.4	$\delta_{\text{out of plane}}$ [CH] NCH			1643.5	ν [C-C] ArI + ArII		
1020.2	ν_{as} [CC] + δ [CC] ArII			1623.8	ν [C-C] ArI	1624	1624
1023.5	ν_{as} [CC]			1604.1	ν [C-C] ArII		
1023.9	δ [CC] ArI	1024	1024	1599.7	ν [C-C] ArI	1597	1596
1056.4	ν [CO] + ν_{as} [CC]			1537.7	δ_s [CH]		

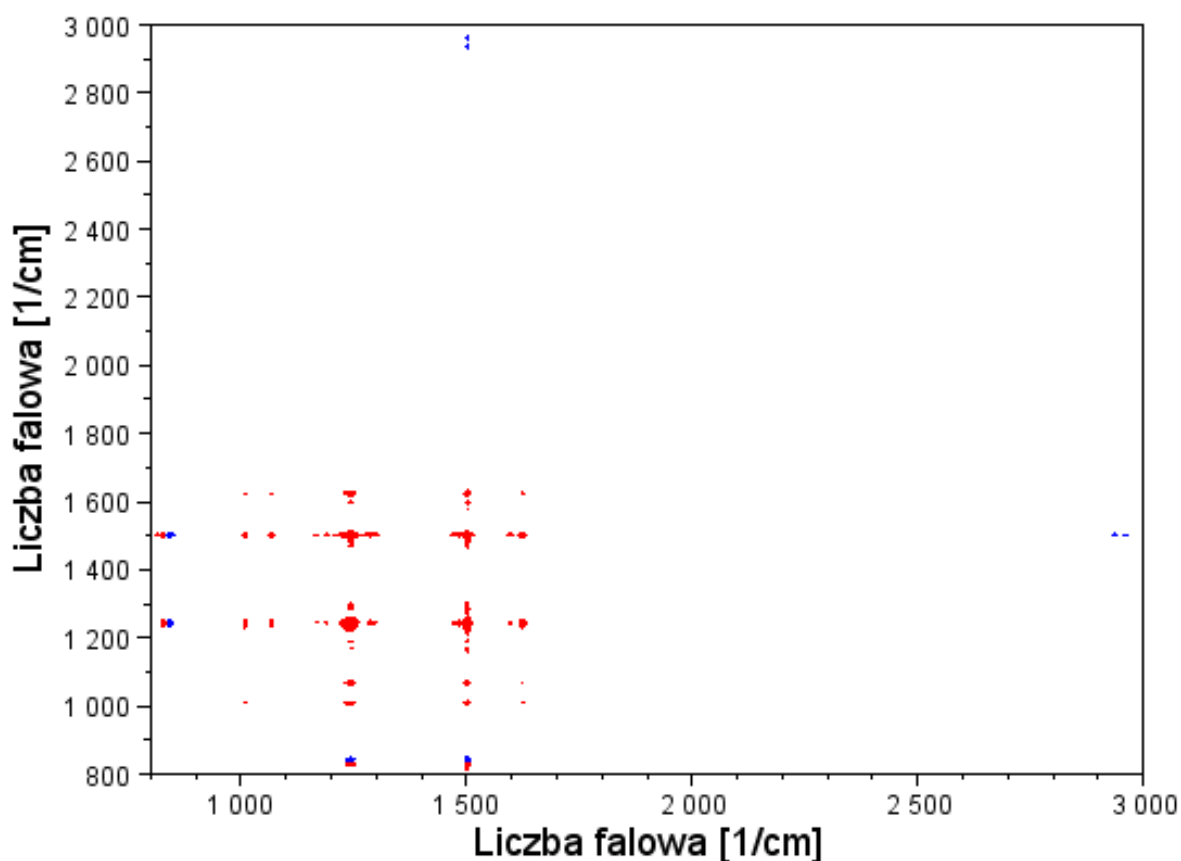
1070.2	$v_{as}[\text{CC}]$	1069	1069	1522.9	$\delta_s [\text{CH}]$		
1079.5	$\delta [\text{CC}] \text{ ArI}$			1514.7	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI}$		
1126.5	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI}$	1125	1125	1511.4	$\delta_s [\text{CH}]$		
1132.6	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArII}$			1501.3	$\delta_s [\text{CH}]$	1502	1502
1142.8	$v_{sym} [\text{CC}]$	1143	1143	1499.6	$\delta_s [\text{CH}]$		
1179.4	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArII}$			1493.5	$\delta_s [\text{CH}]$		
1188.6	$\rho [\text{CH}]$			1453.5	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArII} + \delta_{in \text{ plane}} [\text{CH}] \text{ NCH}$		
1191.6	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI}$	1190	1189	1432.5	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI} + \delta_{in \text{ plane}} [\text{CH}] \text{ NCH}$	1434	1432
1216.2	$v [\text{NC}]$	1217	1216	1430.9	$\omega [\text{CH}]$		
1252.6	$\tau [\text{CH}]$			1415.7	$\omega [\text{CH}]$		
1264.1	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI} + \text{ArII} + \delta_{in \text{ plane}} [\text{CH}] \text{ NCH}$			1399.2	$\delta_{in \text{ plane}} [\text{CH}] \text{ NCH}$	1399	1400
1276.8	$v [\text{C-O}]$			1389.4	$\omega [\text{CH}]$		
1299.4	$\omega [\text{CH}]$	1299	1299	1331.8	$v [\text{C-C}] \text{ ArII} + \text{ArI}$		
1313.6	$v [\text{C-C}] \text{ ArI} + \text{ArII} + \delta_{in \text{ plane}} [\text{CH}] \text{ NCH}$			1329.4	$\tau [\text{CH}]$		
1318.7	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArI}$			1326.9	$\delta_s [\text{CH}] \text{ ArII}$		
1321.9	$\tau [\text{CH}]$						

5.3 Wyniki dwuwymiarowej analizy korelacyjnej widm w podczerwieni



Rys. 51 Wynik analizy „moving-window” dla 5BBAA.

Dwuwymiarowa analiza korelacyjna jest bardzo potężnym narzędziem pozwalającym uzyskać informacje o dynamice wibracyjnej w zakresie złożonej struktury widma IR. Jednak wykonanie jej na całym zbiorze uzyskanych widm dałoby uśredniony wynik w całym zakresie temperatur, w którym pojawiają się poszczególne fazy danej substancji. Dlatego aby wyznaczyć zakres temperaturowy danej fazy została przeprowadzona analiza „moving-window”. Przykładowy wykres uzyskiwany w wyniku analizy „moving-window” znajduje się na Rys. 51 i przedstawia rezultat analizy dla substancji 5BBAA. Dla wykresu „moving-window” charakterystyczne jest pojawienie się sekwencji pików (w formie pasów) w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Piki znajdujące się w okolicy temperatur 390 K, 366K oraz 363K odpowiadają kolejnym przejściom fazowym: Izo-SmB, SmB-SmE oraz SmE-CrI&CrII. (Pośrednie przejście fazowe SmE-CrI, wspomniane w rozdziale 2, następowało tak szybko, że nie było w tej metodzie widoczne.)



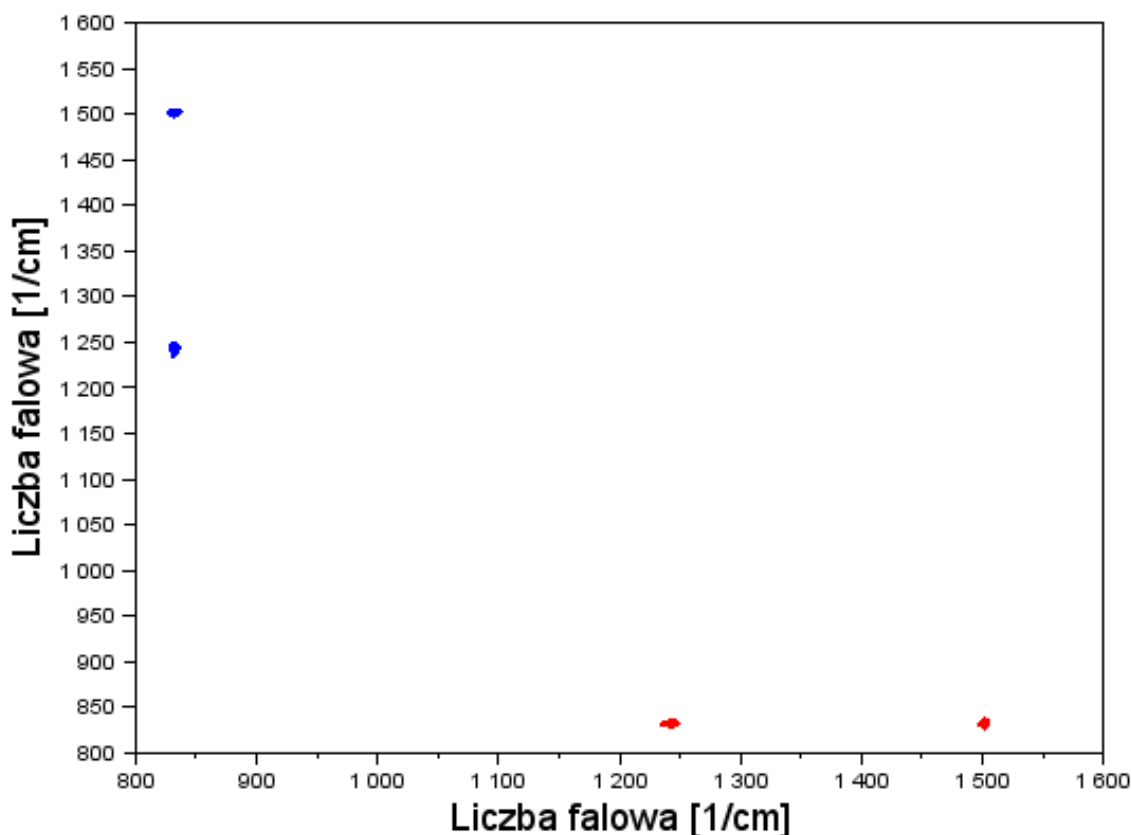
Rys. 52 Widmo synchroniczne pochodnej 5BBAA. Dane zebrane dla przedziału temperaturowego przejścia faza izotropowa – SmB.

Dla widm zarejestrowanych wokół każdego przejścia fazowego została przeprowadzona analiza korelacyjna. W jej wyniku uzyskane zostało widmo synchroniczne i asynchroniczne. Piki na widmie synchronicznym dają informację w jaki sposób następują zmiany intensywności pasm w wyniku zewnętrznego zaburzenia, natomiast piki widma asynchronicznego pokazują w jaki sposób następują zmiany intensywności pomiędzy pasmami. Analizując wyniki analizy korelacyjnej należy pamiętać o naturze oddziaływania promieniowania z materią. Przy przejściu między fazą izotropową a fazą uporządkowaną widoczna jest znaczna zmiana transparencji materiału dla promieniowania elektromagnetycznego. Przejawia się to w zmianie intensywności pasm: przy przejściu z fazy izotropowej, poprzez fazy smektyczne, aż do krystalicznej zmniejsza się transmitancja dla badanego materiału. Dlatego też cenniejsze informacje daje analiza widma asynchronicznego niż synchronicznego.

Uzyskane wyniki powtarzały się w przedziale danego przejścia fazowego: faza izotropowa – SmB, SmB – SmE, faza izotropowa – SmA, SmA- SmB. Umożliwia to określenie w jaki sposób następowała zmiana dynamiki wibracyjnej oraz co można na jej podstawie powiedzieć na temat zachowania się molekuł podczas przejścia fazowego.

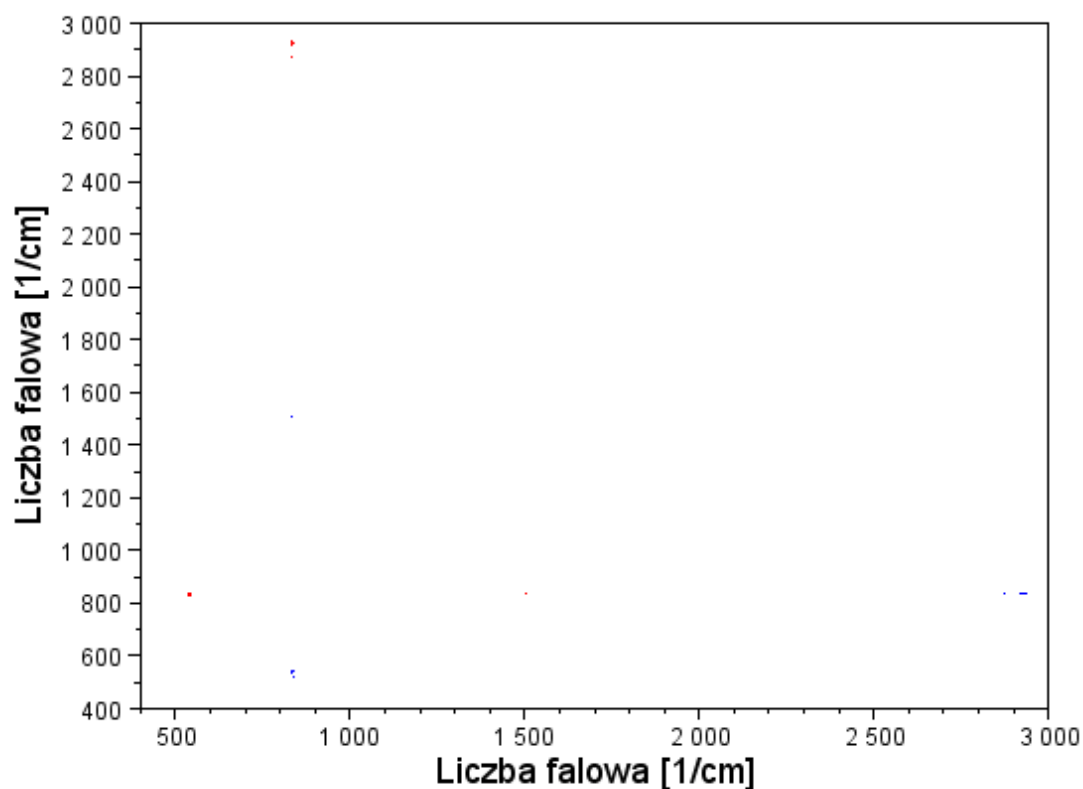
Do przedstawienia sytuacji jaka zachodzi podczas przemian fazowych faza izotropowa – SmB oraz SmB – SmE wybrana została pochodna 5BBAA. Na rysunku 52 znajduje się widmo synchroniczne. Charakterystyczne dla niego jest pojawienie się na przekątnej autopików oraz cross pików poza nią. Piki o wartości dodatniej zostały zaznaczone kolorem czerwonym, natomiast cross piki o wartości ujemnej zostały zaznaczone kolorem niebieskim. Główną przyczyną pojawienia się pików na widmie synchronicznym jest zmiana transmitancji substancji podczas przejścia fazowego faza izotropowa – SmA.

Istotnych informacji dostarcza widmo asynchroniczne, gdzie cross piki informują o jakościowej zmianie intensywności pomiędzy pasmami, która wynika z ich dynamiki wibracyjnej (Rys. 53). Korzystając z reguły Nody, która odnosi się do cross piku o wartości ujemnej, na widmie asynchronicznym można określić jaka część molekuly rozpoczyna reorganizację podczas przejścia fazowego. Reguła ta głosi, że cross piki o współrzędnych (a,b) i wartości ujemnej pojawiają się na widmie asynchronicznym wówczas gdy intensywność pasma o położeniu maksimum przy liczbie falowej b zmienia się w przeważającym stopniu przed zmianą intensywności pasma, którego maksimum położone jest przy liczbie falowej a [78].



Rys. 53 Widmo asynchroniczne pochodnej 5BBAA. Dane zebrane dla przedziału temperaturowego przejścia faz izotropowa – SmB.

Na widmie asynchronicznym dla pochodnej 5BBAA otrzymanej w wyniku analizy korelacyjnej widm IR otrzymanych w przedziale temperaturowym fazy izotropowej i SmB (Rys. 53) znajdują się dwa cross piki dodatnie (punkty czerwone) i dwa piki ujemne (punkty niebieskie) położone symetrycznie względem diagonalnej. Piki ujemne mają współrzędne (1502 cm⁻¹, 832 cm⁻¹) oraz (1244 cm⁻¹, 832 cm⁻¹). Pasma o maksimum przy liczbach falowych 1502 cm⁻¹ oraz 1244 cm⁻¹ są związane z drganiami deformacyjnymi łańcucha alkoksyłowego, natomiast pasmo o maksimum przy 832 cm⁻¹ związane jest z drganiami deformacyjnymi pierścieni fenyłowych, czyli sztywnej części molekuly. Współrzędne cross pików ujemnych sugerują, że przejście fazowe z fazy izotropowej do fazy SmB zachodzi poprzez zmiany reorientacyjne najpierw sztywnej części molekuly, a potem łańcuchów alkoksyłowych.

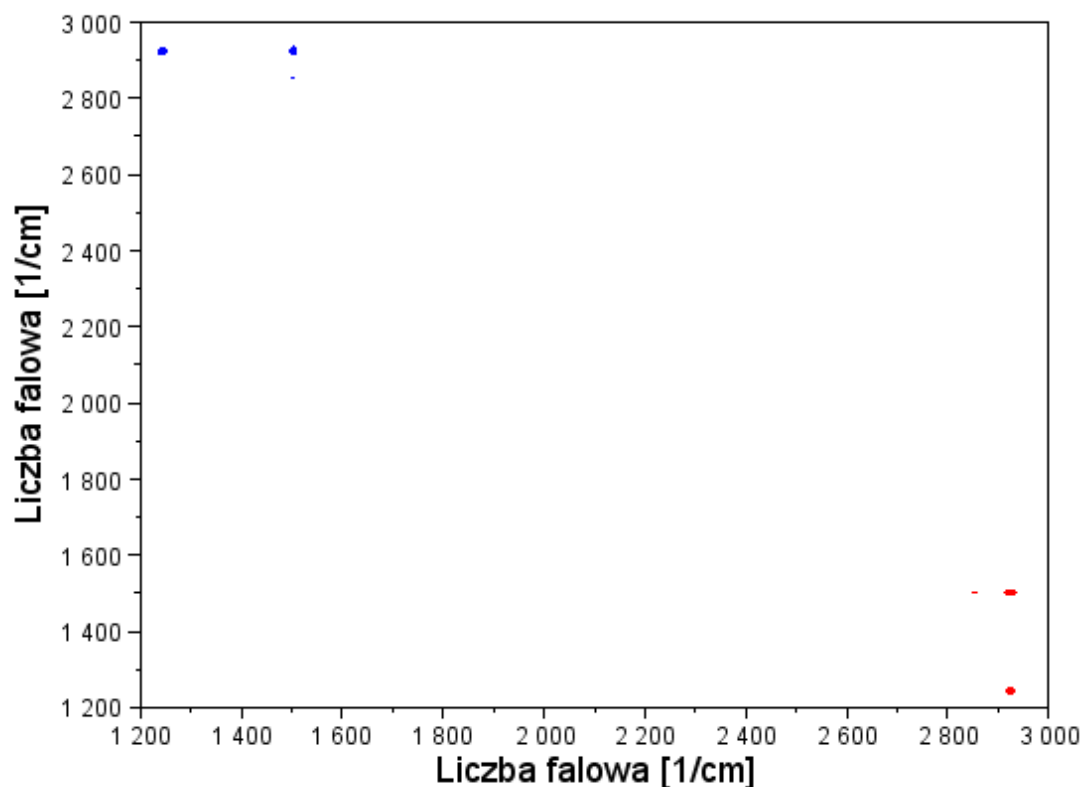


Rys. 54 Widmo asynchroniczne dla 5BBAA. Dane zebrane dla przedziału temperaturowego przejścia fazowego SmB-SmE.

Na rysunku 54 zostało przedstawione widmo asynchroniczne uzyskane w wyniku analizy korelacyjnej widm IR z przedziału temperaturowego przejścia fazowego pomiędzy fazą SmB i SmE. Cross piki o wartościach ujemnych mają następujące wartości: (832 cm^{-1} , 2874 cm^{-1}), (832 cm^{-1} , 2925 cm^{-1}) i (540 cm^{-1} , 842 cm^{-1}). Pasma o maksimach przy liczbie falowej 2874 cm^{-1} oraz 2925 cm^{-1} są związane z drganiami rozciągającymi CH łańcucha alkoksylogowego, pasma o maksimach przy 832 cm^{-1} i 540 cm^{-1} związane są z drganiami deformacyjnymi pierścieni fenylowych, a pasmo przy maksimum 540 cm^{-1} związane jest z drganiem deformacyjnym C-C-C łańcucha alkoksylogowego. Przedstawione fakty sugerują, że przejście fazowe pomiędzy fazami SmB – SmE zachodzi poprzez zmianę ułożenia w przestrzeni najpierw łańcuchów alkoksylogowych, a dopiero później sztywnej części molekuly.

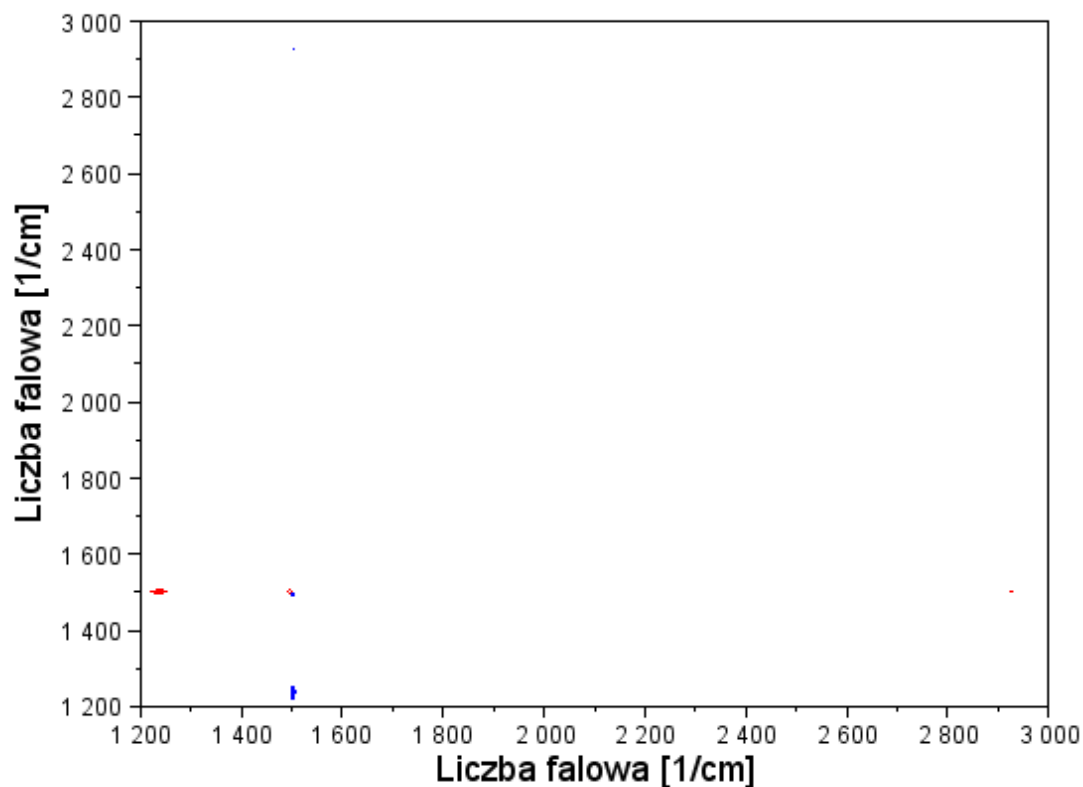
Rysunek 55 obrazuje wyniki analizy korelacyjnej przeprowadzone dla 11BBAA w przedziale temperaturowym związanym z przejściem fazowym faza izotropowa –SmA. Cross piki ujemne znajdują się w pozycjach: (1240 cm^{-1} , 2926 cm^{-1}), (1510 cm^{-1} , 2926 cm^{-1}) i

(1510cm^{-1} , 2854 cm^{-1}). Pasma o maksimum przy 2926 cm^{-1} i 2854 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi CH łańcucha alkoksylogowego, natomiast pasma położone przy 1240 cm^{-1} i 1510 cm^{-1} odpowiadają drganiom deformacyjnym sztywnej części molekuly. Wynik ten oznacza, że przy przejściu fazowym z fazy izotropowej do SmA molekuly ulegają najpierw reorganizacji poprzez zmianę ustawienia łańcuchów alkoksylogowych w warstwach.



Rys. 55 Widmo asynchroniczne dla 11BBAA. Dane zebrane dla przedziału temperaturowego przejścia faza izotropowa - SmA.

Widmo asynchroniczne uzyskane dla widm IR 11BBAA w przedziale temperaturowym przejścia fazowego SmA – SmB znajduje się na Rys. 56. Widoczne są następujące cross piki ujemne: (1510 cm^{-1} , 2926 cm^{-1}), (1496 cm^{-1} , 1502 cm^{-1}) i (1235 cm^{-1} , 1502 cm^{-1}). Maksima pasm przy następujących liczbach falowych przypisane są odpowiednio: dla 2926 cm^{-1} i 1502 cm^{-1} drganiom związanym z łańcuchem alkoksylogowym, a w przypadku tych przy 1510 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} i 1235 cm^{-1} drganiom związanym ze sztywną częścią molekuly. Dane te sugerują, że przy przejściu fazowym SmA – SmB reorganizacja molekuł rozpoczyna się od porządkowania łańcuchów alkoksylogowych.



Rys. 56 Widmo asynchroniczne dla 11BBAA. Dane zebrane dla przedziału temperaturowego przejścia fazowego SmA - SmB.

5.4 Wnioski końcowe

Badania przeprowadzone za pomocą spektroskopii IR oraz analiza korelacyjna tych danych przyniosły wiele cennych informacji na temat przejść fazowych w badanych substancjach. Możliwe było wykluczenie jednej z hipotez wyjaśniających zjawisko zwiększania się grubości warstwy smektycznej przy przejściu z nisko uporządkowanej fazy SmA do wysoko uporządkowanej fazy SmB dla pochodnych z szeregów homologicznych nBBAA i nCBAA. Brak przesunięć pomiędzy pasmami związanymi z drganiami rozciągającymi atomów CH w łańcuchu alkoksylowym w fazach SmA i SmB sugerują, że pomiędzy tymi fazami nie występuje różnego zachowanie się konformacji łańcucha alkoksylowego i wzrost grubości warstwy smektycznej SmB jest wynikiem przesuwania się molekuł od siebie .

Interesującą obserwacją był również brak przesunięć pasm w zakresie drgań rozciągających CH łańcucha alkoksylowego przy przejściu pomiędzy kolejnymi fazami: izotropową, SmA, SmB i SmE. Jak powszechnie wiadomo w fazie izotropowej łańcuch alkoksylowy jest całkowicie stopiony. Oznacza to, że występują stochastyczne zmiany w konfiguracji łańcucha alkoksylowego. Natomiast brak przesunięć sugeruje, że we wszystkich tych fazach łańcuch alkoksylowy jest stopiony w takim samym stopniu. Wyjątkiem jest pochodna 5BBAA, dla której obserwuje się przesunięcie się pasm w zakresie drgań rozciągających CH w fazie SmB w stosunku do fazy izotropowej.

Bardzo cennych informacji dostarczyła dwuwymiarowa analiza korelacyjna. Wyniki sugerują, że przejście fazowe pomiędzy fazą izotropową a SmB obserwowane dla 4BBAA i 5BBAA następuje poprzez reorganizacje najpierw sztywnej części molekuly. Dla pozostałych substancji w przypadku przemian fazowych: faza izotropowa – SmA, SmA – SmB oraz SmB – SmE reorganizacja molekuł w przejściu fazowym rozpoczyna się od porządkowania łańcuchów alkoksylowych.

Podsumowanie

W pracy przedstawione zostały wyniki badań struktury faz termodynamicznych oraz dynamiki molekuł dla wybranych związków z grupy zasad Schiffa. Analizę wyników uzyskanych za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, dyfrakcji promieni rentgenowskich, spektroskopii dielektrycznej, spektroskopii w podczerwieni oraz dwuwymiarowej analizy korelacyjnych widm w podczerwieni przeprowadzono dla substancji należących do dwóch szeregów homologicznych nBBAA i nCBAA oraz dla 5BABB, 6BABB, 5BACB i 6BACB. Dla badanych substancji najczęściej obserwowane było pojawienie się sekwencji mezofaz SmA-SmB. Jedynie dla 4BBAA obserwowana była tylko jedna faza ciekłokrystaliczna SmB, a w polimorfizmie 5BBAA i 6BABB zaobserwowaliśmy fazy SmB oraz SmE. Substancje, których diagram fazowy pozbawiony był fazy SmA, wykazywały dla fazy SmB teksturę mozaikową. Natomiast w przypadku, gdy fazę SmB poprzedzało wystąpienie fazy SmA, faza SmB miała teksturę wachlarzową. Stwierdzone w przejściu fazowym SmA-SmB zjawisko pojawiania się tzw. „transition bars” sugeruje, że w substancjach, gdzie w polimorfizmie występuje zarówno faza SmA jak i faza SmB, faza SmB jest fazą SmB krystaliczną, a nie heksatyczną.

Przyjęcia te potwierdziły badania XRD. Porównanie szerokości połówkowych refleksów dyfrakcyjnych (100) i (011) jednoznacznie wskazują na to, że faza SmB jest fazą SmB krystaliczną we wszystkich badanych substancjach, również w tych, które nie przejawiały fazy smektycznej SmA. Na podstawie badań strukturalnych możliwe było wyznaczenie grubości warstw smektycznych, a także dla wysoko uporządkowanych faz smektycznych, parametrów komórki elementarnej, parametru upakowania oraz stosunku wartości parametru c komórki elementarnej do teoretycznie obliczonej długości molekuły. Interesujące zachowanie wykazuje zmiana grubości warstwy smektycznej przy przejściu między nisko uporządkowaną fazą SmA i wysoko uporządkowaną fazą SmB: dla substancji z szeregów homologicznych nBBAA i nCBAA w przejściu fazowym SmA-SmB obserwowaliśmy zwiększenie się tej wartości dla fazy SmB chociaż zazwyczaj obserwowana jest zależność odwrotna. Zostały postawione dwie hipotezy mogące wytłumaczyć to zjawisko. Po pierwsze, obserwowane zjawisko może wynikać ze zmian konformacyjnych łańcucha alkoksylogowego, gdyż przy przejściu między konfiguracją all-trans i konfiguracją gauche następuje zmiana

długości łańcucha alkoksylogowego, a zatem i całej molekuly. Po drugie w fazie SmB mogą wystąpić przesunięcia pomiędzy molekułami w warstwie smektycznej, czego rezultatem jest tzw. „puchnięcie warstw” pomimo, że temperatura próbki ulega obniżeniu. Rozstrzygnięcie, która hipoteza jest poprawna przyniosły szczegółowe badania w zakresie spektroskopii w podczerwieni.

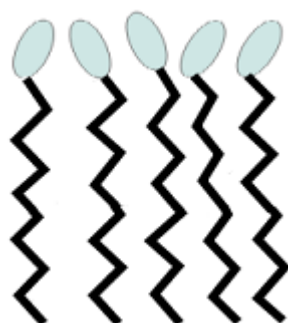
Badania spektroskopii dielektrycznej zostały przeprowadzone m. in. w celu sprawdzenia, czy mezofazy nie ulegają zeszkleniu. Stwierdziłam, że badane substancje nie wykazują tendencji do zeszklenia poza przypadkiem 5BBAA, dla której obserwowany był bardzo bogaty polimorfizm. Wartości entalpii aktywacji ruchów wokół osi krótkiej w fazie SmB okazały się typowe dla tej fazy. W Tabeli 14 zestawiałam wartości ΔH wyliczone dla substancji o zbliżonej długości łańcucha alkoksylogowego ($n= 4, 5, 6, 7$) z podstawnikiem bromowym BBAA i chlorowym CBAA oraz z inwersją grupy azometinowej (odpowiednio BABB i BACB). Za wyjątkiem przypadku substancji 6BBAA, stwierdziłam wyraźną korelację pomiędzy wielkością bariery aktywacyjnej na ruch flip-flop, a współczynnikiem upakowania i wielkością prawdopodobieństwa fluktuacji uporządkowania molekuł w sieci heksagonalnej, określonego przez wartość c/L . Dla 5CBAB i 5BBAA wartości entalpii aktywacji w fazie krystalicznej są charakterystyczne dla kryształów typu CONDIS.

Tabela 14. Wartości entalpii aktywacji ΔH dla ruchów flip-flop w fazie SmB, parametru upakowania p , stosunku stałej sieciowej c do teoretycznie obliczonej długości molekuly L .

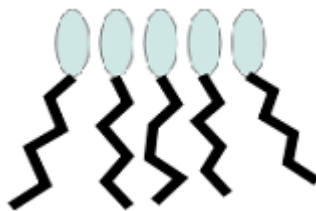
	6BBAA	6BACB	6BABB	5BABB	7CBAA	5BACB	5CBAA	4BBAA	5BBAA
ΔH [kJ/mol]	100.2	65.6	65.1	63.4	61.3	60.9	59.6	55.9	54.6
p	0.64	0.64	0.64	0.63	0.64	0.63	0.62	0.54	0.53
c/L	0.40	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	0.21	0.55	0.50

Badania spektroskopii w podczerwieni były inspirowane wynikami badań strukturalnych. Wykluczyły one możliwość tłumaczenia wzrostu grubości warstwy smektycznej przy przejściu z fazy SmA do SmB przez zmiany konformacyjne łańcucha alkoksylogowego. Ważnych informacji dostarczyła analiza widma IR w zakresie drgań

rozciągających C-H łańcucha alkoksylogowego. Dla widm w fazie izotropowej, SmA, SmB i SmE nie obserwowane było przesunięcie pomiędzy maksimami pasm w tym zakresie liczby falowej. W fazie izotropowej łańcuch alkoksylogowy jest całkowicie stopiony, co oznacza stochastyczne zmiany jego konformacji. Brak przesunięć tych pasm w różnych fazach oznacza, że we wszystkich mezofazach i fazie izotropowej łańcuch alkoksylogowy zachowuje się w ten sam sposób i jest całkowicie stopiony [79]. Wyjątkiem jest 5BBAA, gdzie obserwowane było przesunięcie między pasmami na widmach uzyskanymi w fazie izotropowej oraz SmB. Zastosowana przeze mnie dwuwymiarowa analiza korelacyjna zmierzonych widm umożliwiła określenie w jaki sposób następuje reorganizacja w przestrzeni molekuł podczas przejścia fazowego. W przypadku przejść fazowych: faza izotropowa–SmA, SmA–SmB oraz SmB–SmE proces porządkowania molekuł rozpoczyna się najpierw poprzez zmiany wzajemnego ułożenia łańcuchów alkoksylogowych (Rys.57), natomiast przejście faza izotropowa–SmB obserwowane dla 4BBAA i 5BBAA rozpoczyna się poprzez zmiany ułożenia najpierw sztywnej części molekuły, a dopiero potem łańcuchów alkoksylogowych (Rys. 58).



Rys. 57 Zmiana organizacji molekuł zaczynająca się od zmiany ułożenia łańcuchów alkoksylogowych w przestrzeni próbki.



Rys. 58 Zmiana organizacji molekuł zaczynająca się od zmiany ułożenia sztywnych części molekuł w przestrzeni próbki.

Przetawione w pracy doktorskiej rezultaty moich badań przeprowadzonych kilkoma metodami eksperymentalnymi dla wybranych substancji z grupy zasad Schiffa stanowią odpowiedź na szczegółowe pytania sformułowane we Wstępie.

Aneks 1: Kod programu do wyznaczania parametrów komórki elementarnej fazy SmB i SmE

```
import java.util.Scanner;

public class XrayGlowna {

public static double ObliczSBa(double teta1, double lambda1)
{
    double a1=lambda1/(2*Math.sin(Math.toRadians(teta1/2)));
    return a1;
}

public static double ObliczSmBa(double lambda1, double teta1){
    double a1 = lambda1/(Math.sqrt(3)*Math.sin(Math.toRadians(teta1/2)));
    return a1;
}

public static double ObliczSmBc(double teta1, double lambda1, double a1){

    double c1 =
1/(Math.sqrt(4*Math.sin(Math.toRadians(teta1/2)*Math.sin(Math.toRadians(teta1/2)))/
(lambda1*lambda1)))+(4/(3*a1*a1)));
    return c1;
}

    public static double ObliczSEp(int h1, int k1, int l1, double lambda, double a1,
double b1, double c1){
    double prawa
=(lambda/2)*Math.sqrt(h1*h1/(a1*a1)+k1*k1/(b1*b1)+l1*l1/(c1*c1)) ;
    return prawa;
}

public static int getH(String hk1){
    char dane[]=hk1.toCharArray();
    int h=dane[0]-48;
    return h;
}

public static int getK(String hk1){
    char dane[]=hk1.toCharArray();
    int k=dane[1]-48;
    return k;
}

public static int getL(String hk1){
    char dane[]=hk1.toCharArray();
    int l=dane[2]-48;
    return l;
}

    private static Scanner odczyt;
    private static Scanner odczyt1;
    private static Scanner odczyt2;
```

```

public static void main(String[] args) {
    // TODO Auto-generated method stub
    ///////////-----wczytywanie podstawowych
danych

    System.out.println("b-obliczenia dla SmB, e-obliczenia dla SmE");
    System.out.println("Wprowadz znak: ");

    odczyt = new Scanner(System.in);
    String wczytaj = odczyt.nextLine();
    char litera = wczytaj.charAt(0);

    System.out.println("Ile refleksow znajduje sie na dyfraktogramie?");
    System.out.println("Podaj ich liczbe: ");
    int ileR = odczyt.nextInt();

    System.out.println("Podaj dlugosc fali uzywanej w pomiarze:");
    double lambda = odczyt.nextDouble();

    ///////////
    ///////////
    if(litera == 'b'){
        ///////////-----wprowadzanie hkl i 2teta
dla SmB

        System.out.println("Obliczenia beda wykonywane dla SmB.");

        Smektyk smB = new Smektyk();

        for(int i=0; i<ileR; i++){
            odczyt1 = new Scanner(System.in);
            System.out.println("Podaj (hkl):");
            System.out.println("np 001");
            String ktoryHkl = odczyt1.nextLine();

            System.out.println("Podaj wartosc 2teta:");
            System.out.println("Dla oddzielenia liczb calkowitych od
dziesietnych uzyj przecinka!");
            double teta = odczyt1.nextDouble();

            smB.fill(ktoryHkl, teta);
        }

        ///////////-----obliczanie grubosci warstwy
smektycznej (d lub a) i odleglosci miedzy sasiednimi molekulami (c)
//przeszukanie obiektu smB w celu znalezienia danych refleksu
100

        for(int i=0; i<Smektyk.rozmiar(smB); i++){

            int h = getH(smB.getHkl(i));
            int k = getK(smB.getHkl(i));
            int l = getL(smB.getHkl(i));

            double teta = smB.getTeta(i);

            ///////////-----obliczenie d
            if(h==1 && k==0 && l==0){
                double aa = ObliczSBa(teta, lambda);

```

```

        double ab = ObliczSmBa(lambda, teta);
        System.out.println("Wartość grubości warstwy
smektycznej SmB wynosi:");
        System.out.println(aa);
        System.out.println(ab);
    }

    //////////////////////////////////-----obliczanie c
    if(h==0 && k==1 && l==1){
        double ca = ObliczSmBc(teta, lambda,
ObliczSba(teta, lambda));
        double cc = ObliczSmBc(teta, lambda,
ObliczSmBa(teta, lambda));

        System.out.println("Wartość parametru c komurki
elementarnej SmB wynosi:");
        System.out.println(ca);
        System.out.println(cc);
    }
}
}
else{
    System.out.println("Obliczenia beda wykonywane dla SmE.");

    Smektyk smE = new Smektyk();

    //////////////////////////////////-----wczytywanie hkl dla
SmE
    for(int i=0; i<ileR; i++){
        odczyt2 = new Scanner(System.in);
        System.out.println("Podaj (hkl):");
        System.out.println("np 001");
        String ktoryHkl = odczyt2.nextLine();

        System.out.println("Podaj wartosc 2teta:");
        System.out.println("Dla oddzielenia liczb calkowitych od
dziesietnych uzyj przecinka!");
        double teta = odczyt2.nextDouble();

        smE.fill(ktoryHkl, teta);
    }

    for(int i=0; i<Smektyk.rozmiar(smE); i++){

        int h = getH(smE.getHkl(i));
        int k = getK(smE.getHkl(i));
        int l = getL(smE.getHkl(i));

        double teta = smE.getTeta(i);

        //////////////////////////////////-----obliczanie
grubosci warstwy smektycznej dla SmE
        if(h==1 && k==0 && l==0){
            double ae = ObliczSmEa(lambda, teta);
            System.out.println("Grubość warstwy smektycznej
dla SmE wynosi:");

            System.out.println(ae);

```

```

    }

    //////////////////////////////////-----obliczanie
    pozostałych parametrów komórki elementarnej fazy SmE
    if(h==0 && k==1 && l==0){
        double deltaE = 1;
        double stala = 0.0001;

        while(deltaE > stala){
            double b = losuj();
            double c = losuj();
            deltaE = policzEpsilon(h,k,l,teta, lambda,
ObliczSmEa(lambda,teta),b,c);

            if(deltaE<stala){
                for(int
j=0;j<Smektyk.rozmiar(smE);j++){

                    int h2 = getH(smE.getHk1(i));
                    int k2 = getK(smE.getHk1(i));
                    int l2 = getL(smE.getHk1(i));

                    if(h2==1 && k2==1 && l2==1){
                        deltaE =
policzEpsilon(h,k,l, teta, lambda,ObliczSmEa(lambda,teta),b,c );
                        if(deltaE<stala){

                            System.out.println("Parametry komórki elementarnej b oraz c fazy SmE wynoszą
odpowiednio:");

                            System.out.println(b+"oraz"+c);

                                }else
                                    deltaE = 1;

                                    }
                                }
                            }
                        }
                    }
                }
            }
        }
    }

    public static double policzEpsilon(int h1, int k1, int l1, double teta1,
        double lambda1, double a1, double b1, double c1) {
        double ls = Math.sin(Math.toRadians(teta1/2));
        double ps =
(lambda1/2)*Math.sqrt(h1*h1/(a1*a1)+k1*k1/(b1*b1)+l1*l1/(c1*c1));
        double delta = Math.abs(ls-ps);
        return delta;
    }

    public static double losuj() {
        double liczba = 3 + Math.random()*8;
        return liczba;
    }
}

```



```

    public static double ObliczSmEa(double lambda1, double teta1) {
        double a1 = lambda1/(2*Math.sin(Math.toRadians(teta1/2)));
        return a1;
    }
}

```

```

import java.util.ArrayList;
import java.util.List;

```

```

public class Smektyk {

    protected List<String> hklList;
    protected List<Double> tetaList;

    public void fill(String hkl, Double teta){
        hklList.add(hkl);
        tetaList.add(teta);
    }

    public Smektyk(){
        hklList = new ArrayList<String>();
        tetaList = new ArrayList<Double>();
    }

    public String getHkl(int i){
        String gHKL = hklList.get(i);
        return gHKL;
    }

    public Double getTeta(int i){
        double gTeta = tetaList.get(i);
        return gTeta;
    }

    public static int rozmiar(Smektyk sm){
        int rozm=sm.tetaList.size();
        return rozm;
    }

}

```

Aneks 2: kod programu służący do przeprowadzania dwuwymiarowej analizy korelacyjnej

```
//wczytywanie danych
for i=99:1:102
    a=i-99+1;
    fn="MJP7Gt"+string(i)+"p0.csv";
    BBAA=read(fn,7469,2);
    BBAAy=BBAA(210:5:6000,2);
    mt(:,a)=BBAAy;
end
x=BBAA(210:3:6000,1);

//wygładzanie tła
mtone=mt(1110,:)*ones(1,1931);
mtb=mt-mtone;

//analiza moving window
lw=45;
for i=2:lw-1
    wide=mtb(:,i-1:i+1)-1/3*sum(mtb(:,i-1:i+1),'r')*ones(1,3);
    syn=1/3*wide*wide';
    for ia=1:1931
        c(ia,i)=syn(ia,ia);
    end
end

for i=68:1:111
    ii=i-68+1;
    t1(:,ii)=i;
end
contour(x,t1,c,5)

//analiza korelacyjna, której rezultatem jest widmo synchroniczne
lw=4;
wide=mtb-1/lw*sum(mtb','r')*ones(1,lw);
syn=1/lw*wide*wide';
contour(x,x,syn,5)

//analiza korelacyjna, której rezultatem jest widmo asynchroniczne
lw=4;
for i=2:lw
    for j=1:i-1
        hil(i,j)=1/(3.14152*(j-i));
        hil(j,i)=-hil(i,j);
    end
end
wide=mtb-1/lw*sum(mtb','r')*ones(1,lw);
```

```
asyn=1/lw*widc*hil*widc';  
contour(x,x,asyn,5)
```

Literatura:

- [1] G. Derfel, B. Grossman, A. Lipiński, *Fizyka ciekłych kryształów. Cz. 2 Zastosowania*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (1994)
- [2] J. Godzwon, M. J. Sienkowska, Z. Galewski, *Acta Phys. Pol. A* **113** (2008) 1145
- [3] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 127
- [4] T. Niori, T. Sekane, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1231
- [5] M. Sorai, K. Saito, *Chem. Rec.* **3** (2003) 29
- [6] B. Wunderlich, *Pure & Appl. Chem.* **61** (1989) 1347
- [7] B. Wunderlich, *Thermochimica Acta* **340-341** (1999) 37
- [8] R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 10386
- [9] C. A. Angell, *Science* **267** (1995) 1924
- [10] F. H. Stillinger, *Science* **267** (1995) 1935
- [11] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (2003)
- [12] Z. Galewski, *Rozprawa habilitacyjna*, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław (1999)
- [13] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9** (1888) 421
- [14] A. Adamczyk, M. Strugalski, *Ciekłe kryształy*, WNT, Warszawa (1976)
- [15] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4** (1888) 462
- [16] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Springer, New York (1994)
- [17] S. Chandrasekhar, B. H. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **9** (1977) 471
- [18] L. Lin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146** (1987) 41
- [19] T. Nori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 1231
- [20] D.-K. Yang, S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2006)
- [21] G. W. Gray, P. A. Winsor Eds., *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Halsted, New York, Vol. 1 (1974)
- [22] J. V. Selinger, D. R. Nelson, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3135
- [23] P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 48
- [24] G.W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.* **1** (1957) 393
- [25] D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, H. Sackmann, *Z. Naturforsch.* **23A** (1968) 84
- [26] S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **17** (1972) 163
- [27] A. Tardieu, J. Billard, *J. Phys. Colloq.* **37** (1976) C3-79
- [28] A. J. Leadbetter, J. C. Frost, M. A. Mazid, *J. de Phys.* **40** (1979) L-325

- [29] R. Pindak, D. E. Moncton, S. C. Davey, J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1135
- [30] *Mikroskop polaryzacyjno-interferencyjny – dokumentacja techniczna*, Polskie Zakłady Optyczne, Warszawa (1975)
- [31] E. A. Wood, *Kryształy i światło*, PWN, Warszawa (1964)
- [32] N. Osiecka, *Praca magisterska*, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław (2010)
- [33] J. W. Goodby, R. Pindak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **75** (1981) 233
- [34] M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska, Ł. Kołek, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, **N. Osiecka**, T. Rozwadowski, *Liq. Cryst.* **40** (2013) 1436
- [35] **N. Osiecka**, A. Budziak, Z. Galewki, M. Massalska-Arodź, *Phase Trans.* **85** (2012) 314
- [36] E. Juszyńska, M. Jasiurkowska, M. Massalska-Arodź, D. Takajo, A. Inaba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **540** (2011) 127
- [37] S. Urban, J. Czub, J. Przedmojski, R. Dąbrowski, M. Geppi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **477** (2007) 87
- [38] S. Urban, J. Przedmojski, J. Czub, *Liq. Cryst.* **32** (2005) 619
- [39] M. Jasiurkowska, A. Budziak, J. Czub, M. Massalska-Arodź, S. Urban, *Liq. Cryst.* **35** (2008) 513
- [40] L. Calucci, M. Geppi, J. Przedmojski, J. Czub, S. Urban, R. Dąbrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **465** (2007) 109
- [41] A. J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, V. Seurendranath, C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 4863.
- [42] Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2007)
- [43] J. Chojnacki, *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1973)
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Jcalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, (2009)
- [45] J. A. Janik, J. M. Janik, *Wiadomości Chemiczne*, **46** (1992) 33
- [46] Z. Galewski, L. Sobczyk, *Dielectric Properties of Liquid Crystals*, Transworld Research Network, Wrocław (2007)
- [47] E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, *Komplementarne metody badań przemian fazowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków (2006)
- [48] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [49] <http://www.novocontrol.de/brochures/Quatrocryo.pdf>
- [50] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków*, PWN, Warszawa (1980)

- [51] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341
- [52] R. H. Cole *Chem. Phys.* **23** (1954) 493
- [53] R. H. Cole *Chem. Phys.* **42** (1965) 637
- [54] R. H. Cole, D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1484
- [55] S. Havriliak, S. Negami *J. Pol. Sci.* **14** (1966) 99
- [56] J. M. Janik, *Fizyka chemiczna*, PWN, Warszawa (1989)
- [57] W. Haase, S. Wróbel, *Relaxation phenomena*, Springer (2003)
- [58] A. Z. Hryniewicz, E. Rokita, *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, PWN, Warszawa (1999)
- [59] S. Urban, J. Czub, J. Przedmojski, R. Dąbrowski, M. Geppi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **477** (2007) 87
- [60] N. Osiecka, M. Massalska-Arodz, Z. Galewski, K. Chłędowska, T. Morito, Y. Yamamura, K. Saito, *Acta Phys. Pol. A* **124** (2013) 913
- [61] B. Wunderlich, J. Gerbowicz, *Adv. Polym. Sci.* **60/61** (1984) 1
- [62] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa (1998)
- [63] R. Mazurkiewicz, E. Salwińska, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa (1995)
- [64] L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN, Warszawa (1974)
- [65] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymański, *Spektroskopia w podczerwieni. Teoria i praktyka*, PWN, Warszawa (1974)
- [66] A. S. Davidov, *Theory of molecular excitons*, PWN, Warszawa (1989)
- [67] J. Mazerski, *Chemometria praktyczna*, MALAMUT, Warszawa (2009)
- [68] J. Mazerski, *Podstawy chemometrii*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk (2000)
- [69] R. G. Brereton, *Chemometrics – data analysis for the laboratory and chemical plant*, WILEY, Chichester (2002)
- [70] I. Noda, *Appl. Spectrosc.* **47** (1993) 1329
- [71] I. Noda, *Appl. Spectrosc.* **54** (2000) 994
- [72] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, G. M. Story, Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **54** (2000) 236A
- [73] I. Noda, *Appl. Spectrosc.* **44** (1990) 550
- [74] M. Thomas, H. Richardson, *Vib. Spectrosc.* **24** (2000) 137
- [75] N. Kirov, P. Simova, *Vibrational spectroscopy of liquid crystals*, Publishing House of the Bulgarian Academy of Science, Sofia, Bulgaria (1984)
- [76] Y. Yamamura, T. Adachi, K. Horiuchi, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz, S. Urban, K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 9255

- [77] L. Senak, D. Moore, R. Mendelsohn, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2749
- [78] F. Pi, H. Shinzawa, M. A. Czarnecki, M. Iwahashi, M. Suzuki, Y. Ozaki, *J. Mol. Struct.* **974** (2010) 45
- [79] **N. Osiecka**, M. A. Czarnecki, Z. Galewski, M. Massalska-Arodz, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 10612