

# AUTOREFERAT

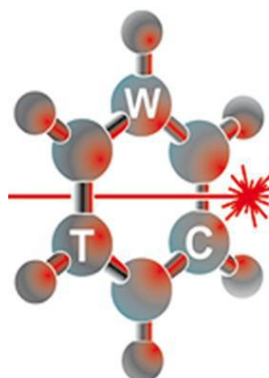
*Dr inż. Michał Janusz Czerwiński*

## Załącznik nr 4a

**Autoreferat przedstawiający opis kariery zawodowej oraz istotnej aktywności naukowej w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

*# - dotyczy numeracji rozdziałów, punktów i artykułów naukowych zawartych w załączniku nr 5a "Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny"*

*Kopie dokumentów potwierdzających najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze oraz dydaktyczne załączono w wersji elektronicznej, a wybrane również w wersji papierowej, dokumentacji do wniosku w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego i ponumerowano zgodnie z numeracją punktów w poszczególnych załącznikach wniosku*



**Wydział Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowa Akademia Techniczna**

Warszawa 2021

## SPIS TREŚCI

1. IMIĘ I NAZWISKO ORAZ NUMER ORCID.....	3
2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	3
3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH.....	3
4. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH NAUKOWYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY .....	3
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	3
b) Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy.....	5
c) Omówienie celu prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania.....	9
I. Wstęp. Motywacja i tło naukowe badań.....	9
II. Cel i zakres podjętych badań.....	17
III. Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną.....	18
IV. Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą antyferroelektryczną.....	27
V. Podsumowanie.....	42
VI. Literatura.....	44
5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ.....	47
6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ.....	48
7. INFORMACJA O AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ NIE WYMIENIONEJ W ROZDZIALE 4.....	51
8. INFORMACJA O OTRZYMANYCH NAGRODACH I STYPENDIACH.....	54

### **1. IMIĘ I NAZWISKO ORAZ NUMER ORCID:**

Michał Janusz Czerwiński

0000-0002-9961-535X

### **2. POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE:**

- Stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii (23.01.2014)

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Antyferroelektryczne mieszaniny ciekłokrystaliczne o długim skoku helisy” – praca obroniona z wyróżnieniem.

Promotor: dr hab. inż. Marzena Tykarska

Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

- Magister inżynier chemii (01.07.2009)

Tytuł pracy magisterskiej: „Wpływ cyjanopochodnych ciekłokrystalicznych na stabilność indukowanej fazy antyferroelektrycznej” – praca obroniona z wyróżnieniem.

Promotor: dr inż. Marzena Tykarska

Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

### **3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH:**

- 10.2014 – obecnie: Adiunkt badawczo - dydaktyczny – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa
- 11.2013 – 09.2014: Starszy inżynier – Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa
- 07.2011 – 10.2014: Ekspert zewnętrzny w obszarze tworzenia i oceny materiałów dydaktycznych - Instytut Badań Edukacyjnych, Warszawa

### **4. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY**

#### **a) tytuł osiągnięcia naukowego:**

*Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b*

*Ustawy, na temat*

**Projektowanie, otrzymywanie i charakterystyka nowych materiałów ciekłokrystalicznych z szerokotemperaturową fazą ferro- lub antyferroelektryczną do zastosowań w efektach SS(A)FLC i DH(A)FLC**

Moje zainteresowania naukowo-badawcze dotyczą projektowania, otrzymywania i badania właściwości fizykochemicznych nowych, unikatowych materiałów ciekłokrystalicznych do zastosowań w przetwornikach elektrooptycznych, pracujących w różnych zakresach promieniowania elektromagnetycznego. W swoich badaniach skupiam się na szczegółowym wyjaśnieniu podstawowych powiązań między strukturą składników mieszanin ciekłokrystalicznych a ich właściwościami mezomorficznymi, fizycznymi i elektrooptycznymi, poprzez analizę wyników doświadczalnych i modelowanie molekularne metodami chemii kwantowej. Przedstawione osiągnięcie naukowe dotyczy otrzymywania mieszanin ciekłokrystalicznych z chiralnymi skośnymi fazami smektycznymi: fazą ferro- lub antyferroelektryczną, występującymi w szerokim zakresie temperatur, o właściwościach odpowiednich dla zastosowań opartych na efektach stabilizacji powierzchnią lub zdeformowanej helisy. Moje badania dotyczyły optymalizacji sposobu otrzymywania mieszanin i ich właściwości, poprzez odpowiedni dobór głównych składników i domieszek, jak również prowadzenie stabilizacji siecią polimerową. Celem było uzyskanie finalnych materiałów ciekłokrystalicznych gwarantujących szybką (poniżej milisekundy) i symetryczną modulację fali elektromagnetycznej w przetwornikach elektrooptycznych przy zachowaniu wysokiej jakości optycznej. W swoich badaniach skorzystałem z ogromnego doświadczenia Zespołu badawczego, w którym pracuję, zajmującego się ciekłymi kryształami w Wojskowej Akademii Technicznej oraz ze związków ciekłokrystalicznych otrzymanych w tym Zespole. Badania wstępne, w zakresie opisywanego osiągnięcia, rozpocząłem podczas staży naukowych w Institute of Physics, Czech Academy of Science, w Pradze, w Czechach oraz w Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology, w Goteborgu, w Szwecji, a następnie kontynuowałem na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej w ramach m.in. projektu Sonata 10, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego byłem kierownikiem oraz projektu w ramach umowy z australijską firmą Zedelef Pty Ltd, którego byłem głównym wykonawcą. **Efektom moich badań było opracowanie oraz scharakteryzowanie właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych nowych mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną lub antyferroelektryczną oraz wykazanie, że posiadają one odpowiednie właściwości do wykorzystania w efekcie stabilizowanego powierzchnią ferro- lub antyferroelektrycznego ciekłego kryształu (SS(A)FLC) lub w efekcie zdeformowanej helisy ferro- lub antyferroelektrycznego ciekłego kryształu (DH(A)FLC). Unikalne właściwości opracowanych przeze mnie materiałów ciekłokrystalicznych pozwoliły na ich zastosowanie w urządzeniach wytwarzanych przez firmy Lasertex z Wrocławia oraz Zedelef z Sydney.**

**b) Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b**

**Ustawy:**

\* - autor korespondencyjny

IF - współczynnik oddziaływania czasopisma z roku, w którym praca została opublikowana/5-letni; wg Journal Citation Reports (JCR) z dnia 19.03.2021

TC - liczba cytowań (bez autocytowań) wg Web of Science/Scopus/Google Scholar z dnia 19.03.2021

Cykl artykułów naukowych został podzielony ze względu na rodzaj mieszanin, których projektowanie, otrzymywanie i właściwości są w nim opisane.

**Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną**

H1. **M. Czerwiński\***, K. Gaładyk, P. Morawiak, W. Piecek, M. Chrunik, K. Kurp, P. Kula, L.R. Jaroszewicz, „*Pyrimidine-based ferroelectric mixtures–The influence of oligophenyl based chiral doping system*”, J.Mol.Liq., 303, 111329, (2020).

IF2019/5-letni: 5,065/4,766 (MNI<sub>SW</sub>2020 = 100); TC: 1(0)/1(0)/1(0)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań w zakresie zaprojektowania mieszanin oraz badań ich właściwości mezomorficznych i parametrów struktury helikoidalnej oraz częściowo właściwości fizycznych; przygotowanie mieszanin oraz zaplanowanie i wykonanie badań właściwości mezomorficznych i parametrów struktury helikoidalnej fazy ferroelektrycznej; wykonanie obliczeń metodami chemii kwantowej; współudział w zebraniu i analizie wyników; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

Praca była częściowo finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki: (UMO-2015/19/D/ST5/02730), którego byłem kierownikiem.

H2. K. Kurp, **M. Czerwiński\***, M. Tykarska, „*Ferroelectric compounds with chiral (S)-1-methylheptyloxy carbonyl terminal chain – their miscibility and a helical pitch*”, Liq.Cryst., 42(2), 248-254, (2015).

IF2015/5-letni: 2,244/2,277 (MNI<sub>SW</sub>2015 = 30); TC: 20(13)/21(13)/23(15)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań oraz główny udział w zaplanowaniu eksperymentu, w tym składów opracowanych mieszanin; wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej chiralnych faz mieszanin; współudział w zebraniu i analizie wyników; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

Praca była częściowo finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki: (UMO-2011/03/N/ST4/01360), którego byłem kierownikiem.

- H3. K. Kurp, **M. Czerwiński\***, M. Tykarska, A. Bubnov, „*Design of advanced multicomponent ferroelectric liquid crystalline mixtures with submicrometre helical pitch*”, *Liq.Cryst.*, 44(4), 748-756, (2017).

IF2017/5-letni: 2,636/2,277 (MNiSW2017 = 25); TC: 38(29)/43(32)/44(32)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań oraz zaplanowanie eksperymentu, w tym składów opracowanych mieszanin; wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej oraz kąta pochylenia direktora i polaryzacji spontanicznej chiralnych faz mieszanin; współudział w zebraniu i analizie wyników; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

- H4. K. Kurp, **M. Czerwiński\***, M. Tykarska, P. Salamon, A. Bubnov, „*Design of functional multicomponent liquid crystalline mixtures with nano-scale pitch fulfilling deformed helix ferroelectric mode demands*”, *J.Mol.Liq.*, 290, 111329, (2019).

IF2019/5-letni: 5,065/4,766 (MNiSW2019 = 100); TC: 16(14)/23(18)/20(17)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań oraz zaplanowanie eksperymentu, w tym składów opracowanych mieszanin; wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej, kąta pochylenia direktora, polaryzacji spontanicznej, czasów przełączania i lepkości rotacyjnej chiralnych faz mieszanin; współudział w zebraniu i analizie wyników; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

#### **Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą antyferroelektryczną**

- H5. M. Urbańska, P. Morawiak, **M. Czerwiński\***, „*Effect of doping by enantiomers with the different absolute configuration and phase sequence on mesomorphic, helical and electro-optical properties of highly tilted chiral anticlinic mixture*”, *J.Mol.Liq.*, 309, 113141, (2020).

IF2019/5-letni: 5,065/4,766 (MNiSW2020 = 100); TC: 0(0)/1(1)/1(1)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: współudział w opracowaniu koncepcji badań oraz zaplanowaniu eksperymentu w zakresie składów opracowanych mieszanin i badań ich właściwości; wykonanie pomiarów właściwości mezomorficznych mieszanin;

wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej, kąta pochylenia direktora, polaryzacji spontanicznej oraz właściwości elektrooptycznych chiralnych faz mieszanin; zebranie wyników i współudział w ich analizie; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

- H6. K. Milewska\*, W. Drzewiński, **M. Czerwiński**, R. Dąbrowski, „*Design, synthesis and mesomorphic properties of chiral benzoates and fluorobenzoates with direct  $SmC_A^*$ -Iso phase transition*”, *Liq.Cryst.*, 42(11), 1601-1611, (2015).

IF2015/5-letni: 2,244/2,277 (MNiSW2015 = 30); TC: 19(14)/21(14)/21(14)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań w zakresie wyboru struktur chemicznych i badań właściwości otrzymanych związków oraz zaprojektowania mieszanin a także analizy ich potencjału aplikacyjnego; przygotowanie mieszanin oraz zaplanowanie i wykonanie badań właściwości mezomorficznych i spektralnych związków i mieszanin; współudział w zebraniu i analizie wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

- H7. K. Milewska, W. Drzewiński, **M. Czerwiński\***, R. Dąbrowski, W. Piecek, „*Highly tilted liquid crystalline materials possessing a direct phase transition from antiferroelectric to isotropic phase*”, *Mater.Chem.Phys.*, 171, 33-38, (2016).

IF2016/5-letni: 2,084/2,884 (MNiSW2016 = 30); TC: 19(15)/21(16)/21(16)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań w zakresie badań właściwości otrzymanych związków oraz zaprojektowania mieszanin a także analizy ich potencjału aplikacyjnego; przygotowanie mieszanin oraz zaplanowanie i wykonanie badań właściwości mezomorficznych związków i mieszanin; wykonanie obliczeń metodami chemii kwantowej; współudział w zebraniu i analizie wyników; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

- H8. **M. Czerwiński\***, M. Urbańska, N. Bennis, P. Rudquist, „*Influence of the type of phase sequence and polymer-stabilization on the physicochemical and electro-optical properties of novel high-tilt antiferroelectric liquid crystalline materials*”, *J.Mol.Liq.*, 288, 111057, (2019).

IF2019/5-letni: 5,065/4,766 (MNiSW2019 = 100); TC: 9(8)/15(11)/15(11)

Opracowanie koncepcji badań oraz zaplanowanie eksperymentu; przygotowanie mieszanin i zbadanie ich właściwości mezomorficznych; przeprowadzenie procesu polimeryzacji; wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej, kąta pochylenia direktora, polaryzacji spontanicznej oraz właściwości elektrooptycznych faz

chiralnych mieszanin; zebraniu wyników i współudział w ich analizie; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

Praca była częściowo finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki: (UMO-2015/19/D/ST5/02730), którego byłem kierownikiem.

H9. J. Herman\*, E. Dmochowska, **M. Czerwiński**, „*Synthesis of new chiral mono- and diacrylates for ferro- and antiferroelectric liquid crystals*”, J.Mol.Liq., 271, 353-360, (2018)

IF2018/5-letni: 4,561/4,766 (MNI<sub>SW</sub>2018 = 30); TC: 6(4)/7(4)/7(4)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań w zakresie badań właściwości otrzymanych związków i analizy ich potencjału aplikacyjnego; zaplanowanie i wykonanie badań właściwości mezomorficznych związków; współudział w zebraniu i analizie wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Praca powstała w ramach projektu, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki: (UMO-2015/19/D/ST5/02730), którego byłem kierownikiem.

H10. **M. Czerwiński\***, M.G. de Blas, N. Bennis, J. Herman. E. Dmochowska. J.M. Otón, „*Polymer stabilized highly tilted antiferroelectric liquid crystals - the influence of monomer structure and phase sequence of base mixtures*”, J.Mol.Liq., 327, 114869, (2020)

IF2019/5-letni: 5,065/4,766 (MNI<sub>SW</sub>2020 = 100); TC: 0(0)/1(0)/1(0)

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: opracowanie koncepcji badań oraz zaplanowanie eksperymentu; przygotowanie mieszanin i zbadanie ich właściwości mezomorficznych; przeprowadzenie procesu polimeryzacji; wykonanie pomiarów parametrów struktury helikoidalnej, kąta pochylenia direktora, polaryzacji spontanicznej oraz właściwości elektrooptycznych faz chiralnych mieszanin z chiralnymi monomerami; zebraniu wyników i główny udział w ich analizie; główny udział w przygotowaniu manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacji.

Praca była częściowo finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki: (UMO-2015/19/D/ST5/02730), którego byłem kierownikiem.



**c) Omówienie celu prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania:**

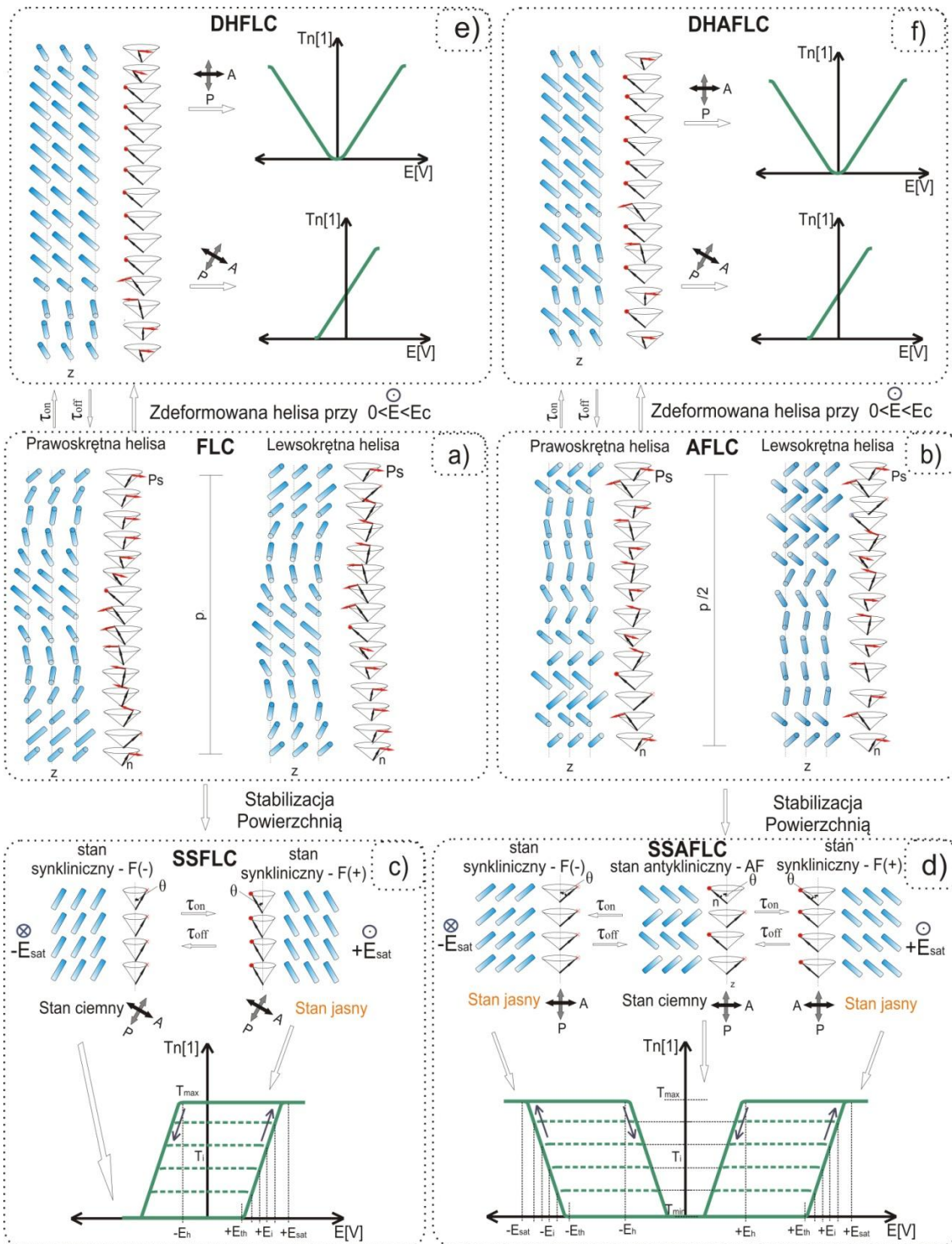
**I. Wstęp. Motywacja i tło naukowe badań**

Ciekłe kryształy (z ang. Liquid Crystals - LCs) są ważną klasą samoorganizujących się materiałów organicznych. LCs posiadają dużą zdolność do sterowania właściwościami optycznymi (takimi jak faza i amplituda) przechodzącej przez nie fali elektromagnetycznej. Odbywa się to z wykorzystaniem bodźców zewnętrznych (takich jak temperatura, światło, pole elektryczne i magnetyczne), które powodują zmianę orientacji przestrzennej cząsteczek ciekłego kryształu. Dzięki temu ciekłe kryształy znajdują szerokie zastosowanie w fotonice [1,2], optyce [3,4] i innych urządzeniach typu "smart" [5]. Kolejnym powodem tak szerokiego potencjału aplikacyjnego ciekłych kryształów są ich odpowiednie do ww. zastosowań właściwości optyczne (transparentność w zakresie widzialnym promieniowania, jednorodność optyczna, dwójłomność itp.). Można je łatwo umieszczać w mikrourządzeniach czy włóknach i są one relatywnie niedrogimi komponentami. Ponadto LCs można mieszać z innymi substancjami, w celu uzyskania nowych materiałów hybrydowych o zupełnie innych i bardzo interesujących właściwościach optycznych, elektrooptycznych oraz termicznych [6, 7, 8]. Wśród licznych urządzeń wykorzystujących ciekłe kryształy najpowszechniej stosowane są wyświetlacze ciekłokrystaliczne (z ang. Liquid Crystal Displays - LCDs). LCDs w ciągu ostatniego półwiecza doświadczyły wyjątkowego rozwoju od prostych, siedmiosegmentowych wyświetlaczy stosowanych w zegarkach naręcznych i kalkulatorach kieszonkowych, do tak zwanych wyświetlaczy typu "retina" wykorzystywanych głównie w smartfonach i komputerach, a nawet od niedawna ekranach telewizyjnych 8K (z 8 tys. kolumn pikseli) o kilku metrach kwadratowych powierzchni [9]. Podstawą działania wszystkich typów dzisiejszych LCDs jest wywołana polem elektrycznym reorientacja cząsteczek w cienkiej warstwie ciekłokrystalicznej, zamkniętej między dwiema szklanymi płytkami, tworzącymi komórkę ciekłokrystaliczną (komórkę LC). Większość zastosowań ciekłych kryształów w wyświetlaczach i innych urządzeniach wykorzystuje nematiczne LCs (z ang. nematic liquid crystals - NLCs). Przełączanie cząsteczek NLCs polem elektrycznym jest spowodowane momentem dielektrycznym, przy czasie włączenia  $\tau_{on} \sim 1/E^2$ , gdzie  $E$  oznacza natężenie pola elektrycznego. Relaksacja do stanu bez pola elektrycznego jest spowodowana momentem sprężystym, przy czasie wyłączenia  $\tau_{off} \sim d^2$ , gdzie  $d$  jest grubością warstwy LC. W związku z tym NLCs mają dwa, znacznie różniące się czasy odpowiedzi. W większości przetworników elektrooptycznych suma tych czasów wynosi minimum kilka milisekund. Odpowiedź milisekundowa wyklucza NLCs z zastosowań, w których potrzebna jest bardziej dynamiczna modulacja fali elektromagnetycznej. Wymaga to szybszej odpowiedzi

elektrooptycznej, która jest możliwa dzięki zastosowaniu chiralnych smektycznych LCs, np. ferroelektrycznych (z chiralną fazą synkliczną -  $SmC^*$ ) i antyferroelektrycznych (z chiralną fazą antykliniczną -  $SmC_A^*$ ) ciekłych kryształów (z ang. ferroelectric LCs - FLCs i antiferroelectric LCs - AFLCs). W (A)FLCs cząsteczki są pochylone pod kątem  $\theta$  względem normalnej do warstw smektycznych z (rys. 1). W każdej z warstw smektycznych występuje wektor polaryzacji spontanicznej  $P_S$ , który jest sumą poprzecznych momentów dipolowych cząsteczek i skierowany jest prostopadle do płaszczyzny pochylecia cząsteczek danej warstwy. W FLCs i AFLCs dyrektor  $n$  (wektor określający średnie ułożenie cząsteczek LC) ma tendencję do nieznacznego obracania się względem normalnej do warstwy z przy przejściu z jednej warstwy do drugiej, co tworzy strukturę helikoidalną - helisę (rys. 1a i b). W obrębie tworzącej się helisy, w chiralnej synklicznej fazie  $SmC^*$ , dyrektor  $n$  w kolejnych warstwach jest pochylony w przybliżeniu w tę samą stronę, podczas gdy w chiralnej fazie antyklinicznej  $SmC_A^*$ , pochylenie dyrektora jest naprzemienne w nieparzystych i parzystych warstwach smektycznych. Helisa charakteryzuje się okresowością (skokiem helisy -  $p$ ) i skrętnością, która jest definiowana jako prawoskrętna dla skrętu cząsteczek zgodnie ze wskazówkami zegara lub lewoskrętna dla skrętu cząsteczek przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Może również występować zjawisko inwersji skrętności helisy w obrębie jednej fazy w charakterystycznej temperaturze.

Szeroki zakres temperaturowy fazy ferro- lub antyferroelektrycznej i niska temperatura topnienia są głównymi wymaganiami z punktu widzenia wykorzystania opisanych materiałów do wspomnianych zastosowań. Inne wymagania zależą od efektów elektrooptycznych, w których używane są FLCs i AFLCs. Istnieją dwa główne efekty elektrooptyczne, które wykorzystują te materiały: (I) efekt zdeformowanej helisy chiralnego smektycznego ciekłego kryształu (z ang. DHFLC i DHAFLC [10,11]) i (II) efekt stabilizowanego powierzchnią chiralnego smektycznego ciekłego kryształu (z ang. SSFLC i SSAFLC [12,13]). W obu przypadkach przełączanie elektrooptyczne opiera się na wywołanym polem elektrycznym  $E$  obrocie dyrektora po „stożku smektycznym” pod wpływem momentu obrotowego wynikającego ze sprzężenia polaryzacji spontanicznej i natężenia pola elektrycznego  $P_S \times E$ . Pozwala to na uzyskanie przełączania między stanami o znacznie niższej barierze energetycznej niż w przypadku NLCs, stąd efekty elektrooptyczne bazujące na FLCs i AFLCs charakteryzują się znacznie krótszymi czasami przełączania.

W efekcie DH(A)FLC oś helisy jest równoległa do płaszczyzny podłoża komórki LC a helisa jest częściowo rozkręcana po przyłożeniu pola elektrycznego  $E$  (które powinno być mniejsze niż tzw. pole krytyczne  $E_C$ , które powoduje całkowite rozkręcenie helisy), co skutkuje także zmianą orientacji osi optycznej ośrodka LC względem skrzyżowanych polaryzatorów (rys. 1e i f). Warunkiem występowania efektu DHF(A)FLC jest aby skok helisy  $p$  był dużo mniejszy niż



**Rysunek 1.** Ułożenie cząsteczek (niebieskie słupki) i direktora  $n$  (ciemne strzałki) w spontanicznie utworzonej strukturze helikoidalnej FLCs (a) i AFLCs (b); polaryzacja spontaniczna  $P_s$  jest zaznaczona czerwonymi strzałkami. Dwa stabilne stany synkliniczne - F w SSFLC (c) i trzy stany w SSAFLC: dwa niestabilne stany synkliniczne - F i jeden stabilny stan antyklinalny - AF (d) oraz modelowe kształty histerezy elektrooptycznej z zaznaczonymi punktami o charakterystycznych wartościach pola elektrycznego i transmitancji; wskazane jest ułożenie cząsteczek i direktora w czterech kolejnych warstwach smektycznych oraz kąt pochylenia direktora  $\theta$ ; pośrednie wartości pola elektrycznego  $E_i$  (między polem progowym  $E_{th}$  i wysycenia  $E_{sat}$ ) dają pośrednie poziomy transmitancji  $T_i$ , co generuje różne poziomy skali szarości;  $E_h$  to najmniejsze natężenie pola elektrycznego (poniżej pola progowego  $E_{th}$ ), które pozwala na utrzymanie transmitancji na dowolnych poziomach skali szarości. Zmiana ułożenia cząsteczek i direktora w strukturze helikoidalnej w efekcie DHFLC (e) i DHAFLC (e) z modelowymi kształtami odpowiedzi elektrooptycznej, która zależy od wstępnej orientacji pomiędzy osią helikoidalną a skrzyżowanymi polaryzatorami.

grubość  $d$  komórki LC ( $p \ll d$ ). Efekt DH(A)FLC jest bardzo obiecujący ze względu na dostrajane, ciągłe i pozbawione histerezy, optyczne przesunięcie fazowe przy niskich napięciach oraz o krótkich czasach przełączania (krótszych niż w przypadku innych efektów elektrooptycznych wykorzystujących smektyczne LCs) zarówno w trybie transmisyjnym, jak i odbiciowym [14-16]. Transmitancja światła ( $T_n$ ) w układzie pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami liniowymi, czas przełączania ( $\tau$ ) i natężenie krytyczne pola elektrycznego ( $E_C$ ), które charakteryzują efekt DH(A)FLC, można opisać za pomocą równań [16]:

$$T_n = \sin^2 2[\beta \pm \Delta\alpha(E)] \sin^2 \left( \frac{\pi d \Delta n_{eff}(\lambda, f, E)}{\lambda} \right) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{\gamma_\varphi p^2}{K 4\pi^2} \quad (2)$$

$$E_C = \frac{\pi^4}{4} \frac{K}{P_S p^2} \quad (3)$$

gdzie:  $\beta$  jest kątem pomiędzy osią polaryzatora i osią helisy fazy (A)FLC;  $\Delta\alpha(E)$  oznacza kąt odchylenia osi optycznej od normalnej do warstwy z pod wpływem pola elektrycznego;  $d$  jest grubością komórki LC;  $\Delta n_{eff}$  to efektywna dwójłomność LC, a  $\lambda$  to długość fali;  $\gamma_\varphi$  to lepkość rotacyjna;  $K$  jest stałą elastyczności. Z równań (1-3) jasno wynika, że jednym z najważniejszych parametrów fizykochemicznych LCs w efekcie DH(A)FLC (ponieważ ma silny wpływ na  $\tau$  i  $E_C$ ) jest skok helisy  $p$ , który powinien być jak najmniejszy (najlepiej poniżej 200 nm), co pozwala na skrócenie czasów przełączania i zwiększenie zakresu wartości pola elektrycznego, w którym występuje opisywany efekt. Kolejnymi istotnymi właściwościami LCs, wykorzystywanymi w efekcie DH(A)FLC jest wysoki kąt pochylenia direktora  $\theta$  (najkorzystniej bliski 45°) sprzyjający wysokiej transmitancji światła  $T_n$ , a także umiarkowane wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  (najlepiej w zakresie 120-180 nC/cm<sup>2</sup>). Zbyt małe wartości  $P_S$  skutkują silnym zmniejszeniem kontrastu, a z drugiej strony zbyt duże wartości  $P_S$  powodują zawężenie zakresu wartości pola elektrycznego, w którym pojawia się efekt DH(A)FLC. Dodatkowo małe wartości lepkości rotacyjnej  $\gamma_\varphi$  pozwalają uzyskać krótkie czasy przełączania.

W efekcie SS(A)FLC siły powierzchniowe komórki LC powinny być dostatecznie duże, aby „rozwinąć” strukturę helikoidalną fazy SmC\*/SmC<sub>A</sub>\* w pobliżu powierzchni komórki, a gdy grubość komórki LC  $d$  jest wystarczająco mała ( $p \gg d$ ), również w objętości LC. Pozwala to na dwie (w przypadku efektu SSFLC) lub tylko jedną (w przypadku efektu SSAFLC) możliwą stabilną orientację direktora, która jednocześnie musi spełniać warunek równoległego ułożenia cząsteczek względem powierzchni komórki LC. W efekcie SSFLC dwa stabilne stany (zwane stanami synklinicznymi - F) powinny być energetycznie równoważne bez używania zewnętrznego bodźca, ale mogą być przełączane między sobą za pomocą przyłożonego pola elektrycznego  $E$ , co powoduje, że cząsteczki przeorientują się tak, aby zwrot wektora

polaryzacji spontanicznej  $P_s$  każdej z warstw był zgodny ze zwrotem wektora pola elektrycznego  $E$  (rys. 1c). W tym przypadku oś optyczna ośrodka LC jest równoległa do direktora obu stanów. Z drugiej strony, w efekcie SSAFLC jedynym stanem stabilnym jest stan antykliniczny - AF, z osią optyczną prostopadłą do warstw smektycznych, a przyłożone pole elektryczne  $E$  powoduje przeorientowanie cząsteczek między dwoma stanami synklinicznymi - F (rys. 1d). W obu efektach przełączanie do stanu synklinicznego jest progowe i zaczyna się przy wartości progowej pola elektrycznego  $E_{th}$ , a kończy przy polu elektrycznym wysycenia  $E_{sat}$ . Aby uzyskać stan ciemny pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami, dyrektor w komórce LC w jednym ze stanów synklinicznych efektu SSFLC powinien być równoległy do jednego z polaryzatorów, a w przypadku efektu SSAFLC oś jednego z polaryzatorów powinna być zorientowana prostopadle do normalnej do warstw smektycznych z.

Transmitancja ( $T_n$ ) w układzie pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami i czas reorientacji cząsteczek pod wpływem pola elektrycznego ( $\tau_E$ ) w efekcie SS(A)FLC wyrażone są równaniami [12]:

$$T_n = \sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n_{eff}}{\lambda}\right) \quad (4)$$

$$\tau_E = \frac{\gamma_\varphi}{P_S E} \quad (5)$$

gdzie:  $\alpha$  jest kątem między osią polaryzatora a osią direktora (A)FLC.

Ze względu na różną orientację komórek LC pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami w efektach SSFLC i SSAFLC, dla uzyskania maksymalnego kontrastu kąt pochylenia direktora  $\theta$  powinien wynosić w tych efektach odpowiednio 22,5° i 45,0°. Inne wymagania odnośnie właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych są podobne dla efektów SSFLC i SSAFLC. Skok helisy  $p$  powinien być jak najdłuższy, aby uzyskać wysokiej jakości stabilizację powierzchnią warstw ciekłokrystalicznych (A)FLCs. Polaryzacja spontaniczna  $P_s$  powinna wykazywać umiarkowane wartości, aby z jednej strony zapewnić krótki czas  $\tau_E$  (zgodnie z równaniem (5)), a z drugiej strony zmniejszyć prąd elektryczny w komórce LC i zredukować wartości pola elektrycznego  $E$  używanego do przełączania cząsteczek w komórce LC, które to zwiększają się wraz ze wzrostem polaryzacji spontanicznej  $P_s$ . Aby uzyskać krótkotrwałe przełączanie między stanami ciemnymi i jasnymi, bardzo ważne jest również opracowanie materiałów (A)FLCs o małej lepkości rotacyjnej  $\gamma_\varphi$ . Efekty SSFLC i SSAFLC, w odróżnieniu od innych efektów wykorzystujących LCs, charakteryzują się nie tylko szybką odpowiedzią elektrooptyczną, ale również histerezą odpowiedzi elektrooptycznej [17,18]. Przełączanie osi optycznej jest obserwowane w płaszczyźnie komórki LC. Efekt SSFLC wykazuje symetryczne czasy przełączania, ponieważ zarówno czas włączenia ( $\tau_{on}$ ), jak i wyłączenia ( $\tau_{off}$ ), zależą od

natężenia przyłożonego pola elektrycznego  $E$  zgodnie z równaniem (5) i rys. 1c. W efekcie SSAFLC obserwuje się prawie tak szybkie przełączanie elektrooptyczne jak w efekcie SSFLC, a ponadto efekt ten ułatwia uzyskanie skali szarości i pozwala na pasywne adresowanie ze względu na podwójną histerezę odpowiedzi elektrooptycznej (rys. 1d).

Główną przeszkodą w wykorzystaniu efektów SS(A)FLC w opisanych zastosowaniach jest niedostateczny kontrast optyczny komórki LC umieszczonej między skrzyżowanymi polaryzatorami, w wyniku przepuszczania światła (z ang. light leakage) w stanie ciemnym. Jest to w głównej mierze związane z tendencją warstw smektycznych do tworzenia struktury typu "chevron" powstającej podczas przechodzenia z fazy ortogonalnej ( $SmA^*$ ) do skośnej ( $SmC^*$  lub  $SmC_A^*$ ), co powoduje niejednorodne uporządkowanie osi optycznej ośrodka ciekłokrystalicznego. Przyczyną tego jest zmniejszenie grubości warstwy smektycznej w wyniku pochylenia cząsteczek. Podczas chłodzenia, przy przejściu fazowym  $SmA^*-SmC^*$  lub  $SmA^*-SmC_A^*$ , warstwy smektyczne nie "ślizgają" się po powierzchni komórki LC (przy powierzchni zachowana jest grubość warstwy smektycznej fazy  $SmA^* - d_{SmA^*}$ ), a więc jedyną drogą do uzyskania mniejszej grubości warstwy fazy  $SmC^*$  ( $d_{SmC^*}$ ) lub  $SmC_A^*$  ( $d_{SmC_A^*}$ ) w objętości komórki LC zgodnie z równaniem  $d_{SmC^*/SmC_A^*} \sim d_{SmA^*} \cos\theta$  jest utworzenie złożonej struktury [19,20]. Powoduje to powstawanie charakterystycznych defektów typu "zig-zak", które przyczyniają się do wspomnianego przepuszczania światła w stanie ciemnym komórki LC pomiędzy skrzyżowanymi polaryzatorami, w efektach SS(A)FLC. Sposobem na ograniczenie powyższych wad może być użycie materiałów (A)FLC o możliwie najmniejszym skurczu warstwy podczas przejścia do fazy skośnej. Ponadto na poprawę uporządkowania cząsteczek w komórce LC ma wpływ obecność fazy nematycznej w sekwencji fazowej materiału LC. Rozwiązanie to jest odpowiednie dla FLCs, ale w przypadku AFLCs jest niemożliwe obecnie do zastosowania, ponieważ znanych jest tylko kilka pojedynczych związków AFLCs z fazą nematyczną [21], w mieszaninach których nie udało się uzyskać stabilnej fazy nematycznej [nieopublikowane badania własne].

Innym spotykanym problemem przy użyciu dostępnych AFLCs w efekcie SSAFLC jest fakt, że krzywa elektrooptyczna nie jest idealnie równoległa do osi odciętych (jak w modelowym kształcie pokazanym na rys. 1d) poniżej pola progowego  $E_{th}$ . Efekt ten zwany "efektem przedprzejściowym" (z ang. pre-transitional effect), jest związany z wywołanym polem zniekształceniem stanu antyklinicznego poniżej przejścia pomiędzy stanami AF-F, co powoduje tzw. dynamiczne przepuszczanie światła (z ang. dynamic light leakage) w pasywnych wyświetlaczach matrycowych [22]; w tym przypadku transmisja światła w stanie ciemnym piksela nie jest równa zero przy polu podtrzymania  $E_h$ . Problem związany z przepuszczaniem światła w stanie bez pola elektrycznego w efekcie SSAFLC można znacząco ograniczyć, stosując tzw. ortokoniczne AFLCs (OAFLCs) [23,24]. W OAFLCs kąt

pochylenia direktora w fazie  $SmC_A^*$  jest równy dokładnie  $\theta = 45^\circ$ . Powoduje to, że direktory w sąsiednich warstwach są ustawione pod kątem prostym i OAFLCs w efekcie wykorzystującym geometrię stabilizowaną powierzchnią (rys. 1d) działają na światło jak optycznie izotropowe medium. Dzięki temu można uzyskać wysokiej jakości stan ciemny pomimo defektów związanych z występowaniem struktury typu "chevron". Niestety występuje ograniczona liczba mieszanin AFLC z  $\theta = 45^\circ$  i ponadto składają się one ze związków z niestabilnym chemicznie niechiralnym łańcuchem terminalnym z grupą estrową. Z kolei zastąpienie grupy estrowej bardziej stabilną chemicznie grupą oksymetylenową w łańcuchu terminalnym powoduje w większości przypadków obniżenie kąta pochylenia direktora  $\theta$  o 2-3° [25, 26, 27]. W konsekwencji następuje obniżenie kontrastu [24] związane ze zwiększonym przepuszczaniem światła w stanie ciemnym w efekcie SSAFLC. Ponadto, komórki LC wypełnione OAFLCs pomimo idealnego stanu ciemnego, nie są pozbawione „efektu przedprzejściowego”. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy może być niecałkowite rozwinięcie helisy, co znacznie utrudnia uzyskanie stabilizacji powierzchnią całej objętości materiału w komórce LC. Jest to związane z bardzo krótkim skokiem helisy OAFLCs w temperaturze pokojowej [25] (w większości przypadków poniżej 1,0  $\mu\text{m}$ ), co wymusza stosowanie cienkich komórek LC. To z kolei nasila kolejny problem z wykorzystaniem OAFLCs, a nawet regularnych AFLCs, w efektach bazujących na geometrii stabilizowanej powierzchnią, którym jest metastabilność indukowanego polem jasnego stanu synklinicznego - F. Stan ten jest faworyzowany przez ścianki komórki LC. Odpowiada to za asymetrię czasów przełączania: czas wyłączenia jest znacznie dłuższy niż czas włączania ( $\tau_{off} \gg \tau_{on}$ ), ponieważ relaksacja ze stanu synklinicznego - F do stanu antyklinicznego - AF, bez pola elektrycznego, jest utrudniona. Asymetria ta powoduje brak możliwości odpowiedniej kontroli skali szarości i migotanie obrazu przy bardzo szybkim przełączaniu elektrooptycznym. Jednym ze sposobów na zmniejszenie czasu relaksacji do stanu antyklinicznego - AF w efekcie SSAFLC jest zastosowanie specjalnego przebiegu sygnału sterującego z tzw. odwróconym impulsem elektrycznym [28,29]. Jednakże przebieg ten jest złożony i musi być temperaturowo adaptowany do warunków pracy wyświetlacza. Stosunkowo niedawno odkrytym i skutecznym sposobem na wyeliminowanie metastabilności stanu synklinicznego - F w efekcie SSAFLC jest użycie stabilizacji polimerem struktury SSAFLC [30]. Jednak dotychczasowe wyniki, opisane w artykułach przedstawiających ten sposób, dotyczą mieszanin o niewystarczającej stabilności chemicznej i krótkim (submikrometrowym) skoku helisy  $p$  oraz zostały uzyskane w komórkach LC o bardzo małej grubości ( $d = 0,8 \mu\text{m}$ ). Ponadto, zgodnie z moją wiedzą, nie istnieją doniesienia naukowe, które jasno opisywałyby korelacje między budową monomerów (w tym ich funkcyjnością) i ich stężeniem oraz strukturą składników mieszanin LCs

a właściwościami stabilizowanych polimerem AFLCs (PSAFLCs). We wszystkich znanych przypadkach zostały przedstawione wyniki dla komercyjnie dostępnych monomerów użytych w jednym określonym stężeniu.

Biorąc pod uwagę złożoność zadania badawczego, polegającego na jednoczesnym dostosowaniu wielu parametrów w efektach DH(A)FLC i SS(A)FLC, wydaje się być oczywiste, że nie da się go zrealizować przy użyciu pojedynczych związków i jedynym możliwym rozwiązaniem jest projektowanie i otrzymywanie dedykowanych wieloskładnikowych mieszanin LCs. Istnieją dwa podstawowe sposoby otrzymywania mieszanin FLCs. Pierwszy opiera się na domieszkowaniu niechiralnej mieszaniny bazowej z fazą smektyczną C, chiralną domieszką lub domieszkami, w celu utworzenia FLCs o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i elektrooptycznych. Zaletą tej koncepcji jest możliwość kontrolowania w szerokim zakresie wartości polaryzacji spontanicznej  $P_s$  i skoku helisy  $p$ . Kolejną zaletą wymienionego sposobu otrzymywania FLCs jest to, że finalna mieszanina może zachować niską lepkość niechiralnej mieszaniny bazowej i można uzyskać w niej sekwencje fazową z fazą nematyczną. Jednakże tego rodzaju FLCs charakteryzują się najczęściej małymi wartościami kąta pochylenia direktora ( $\theta$  poniżej  $36^\circ$ ) i wysokim stopniem niestabilności w przypadku mieszanin o dużym stężeniu domieszki chiralnej. Wspomniana niestabilność często występuje w mieszaninach LCs składających się ze związków znacznie różniących się strukturą chemiczną i może powodować wykrystalizowanie części składników; w tym przypadku domieszki chiralnej. Drugi sposób polega na mieszanii chiralnych związków LCs, o dużej tendencji do stabilizacji chiralnych faz skośnych, i można go zastosować zarówno do otrzymywania FLCs jak i AFLCs. Metoda ta zapewnia otrzymanie materiałów LC o dużej stabilności i pozwala na uzyskanie wysokiego kąta pochylenia direktora  $\theta$  w fazie  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$ . Oprócz optymalizacji parametrów fizykochemicznych i elektrooptycznych mieszanin LCs dedykowanych do efektów DH(A)FLC i SS(A)FLC istnieje konieczność zaprojektowania i otrzymania materiałów AFLC, alternatywnych do ortokonicznych, które jednocześnie rozwiązywałby opisane problemy z uporządkowaniem cząsteczek w komórce LC i pozbawione byłyby wad OAFLCs.

Wszystkie powyższe informacje o wymaganiach i wadach dotyczących materiałów LC dedykowanych do efektów DH(A)FLC i SS(A)FLC stały się motywacją do podjętych przeze mnie badań w ramach opisywanego osiągnięcia i podstawą do sformułowania celu i zakresu tych badań.



## II. Cel i zakres podjętych badań

Celem podjętych przeze mnie badań było zaprojektowanie i otrzymanie nowych materiałów ciekłokrystalicznych o szerokim zakresie temperaturowym występowania fazy ferroelektrycznej lub antyferroelektrycznej oraz scharakteryzowanie i zoptymalizowanie ich właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych, tak aby mogły one być zastosowane w efektach DH(A)FLC lub SS(A)FLC.

Realizacja powyższego celu została przeprowadzona poprzez:

a) wykorzystanie dwóch, opisanych w Rozdziale I, sposobów tworzenia mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferro- lub antyferroelektryczną i dużą stabilnością chemiczną: dodając domieszki chiralne do niechiralnych mieszanin bazowych lub wykorzystując jedynie związki chiralne,

b) wykorzystanie stabilizacji siecią polimerową do poprawy kształtu odpowiedzi elektrooptycznej i symetrii czasów przełączania w efekcie SSAFLC,

oraz weryfikację eksperymentalną sformułowanej przeze mnie hipotezy badawczej:

Możliwe jest uzyskanie dobrego stanu ciemnego w komórce LC i zmniejszenie metastabilności indukowanego polem stanu synklinicznego - F (poprzez promowanie stanu antyklinicznego - AF) w efekcie SSAFLC przy użyciu materiałów AFLC o kącie pochylenia direktora mniejszym o około  $2-4^\circ$  niż w ortokonicznych AFLC, ale z bezpośrednim przejściem fazowym z fazy antyferroelektrycznej do izotropowej.

Zakres podjętych badań obejmował:

a) analizę właściwości mezomorficznych i fizykochemicznych wybranych związków z fazami smektycznymi i ich właściwą selekcję do opracowywania mieszanin,

b) analizę korelacji między strukturą związków a ich właściwościami i na tej podstawie wyselekcjonowanie związków o korzystnych właściwościach, mogących służyć jako domieszki do mieszanin,

c) zaprojektowanie i przygotowanie dwu- i wieloskładnikowych mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną lub antyferroelektryczną i niską temperaturą topnienia na bazie wyselekcjonowanych związków z podpunktów a i b,

d) charakterystykę właściwości fizykochemicznych opracowanych mieszanin, takich jak: temperatury i entalpie przejść fazowych, skok i skrętność helisy, kąt pochylenia direktora, polaryzacja spontaniczna, lepkość rotacyjna oraz dla wybranych mieszanin charakterystykę

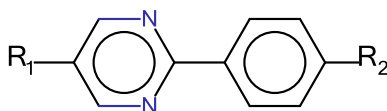
właściwości elektrooptycznych, takich jak: zależność sygnału optycznego od napięcia i czasu oraz czasy przełączania, wraz z analizą jakości optycznej w komórce LC.

Podobnie jak cykl artykułów naukowych, opis wyników wraz z możliwością ich wykorzystania został podzielony ze względu na rodzaj mieszanin, których projektowanie, otrzymywanie i charakterystyka jest w nim opisana.

### III. Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną

#### A. Mieszaniny opracowane z niechiralnej mieszaniny bazowej z fazą SmC i domieszek chiralnych

W pierwszym etapie badawczym, dotyczącym mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną, skorzystałem z pierwszego sposobu opracowywania mieszanin, opisanego w Rozdziale I. Polega on na dodawaniu domieszki chiralnej do niechiralnej mieszaniny bazowej z fazą SmC. W tym celu, do opracowania niechiralnej mieszaniny bazowej (oznaczonej jako **W**), wybrałem dwupierścieniowe związki z pierścieniem pirymidynowym oraz alkilowym i/lub alkoksylowym łańcuchem terminalnym o ogólnej strukturze pokazanej poniżej [H1].



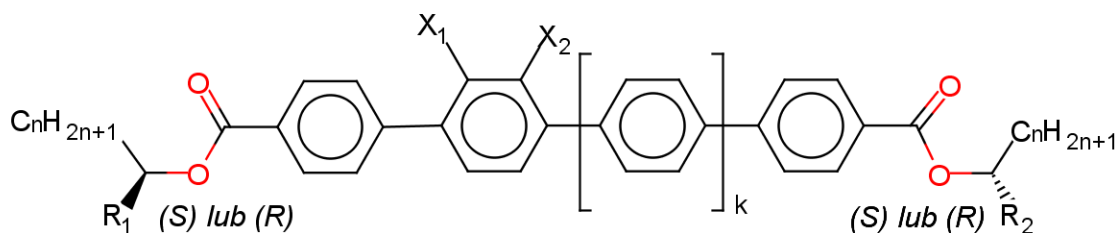
gdzie:  $R_1$  i  $R_2$  oznaczają  $C_nH_{2n+1}$  lub  $C_nH_{2n+1}O$ ;  $n = 4 \div 11$ .

Składniki mieszaniny **W** dobrałem tak, aby uzyskać niską lepkość, wysoką górną temperaturę występowania fazy SmC, sekwencję fazową Kr – SmC – SmA – N – Izo, i niską temperaturę topnienia. Ponadto zoptymalizowałem skład mieszaniny **W** w celu uzyskania kąta pochylenia direktora  $\theta$  w finalnej mieszaninie FLC bliskiego  $22,5^\circ$  w temperaturze pokojowej.

Otrzymana eutektyczna mieszanina bazowa **W** posiada temperatury przejść fazowych:

$$\text{Kr } 7,9^\circ\text{C SmC } 68,8^\circ\text{C SmA } 82,8^\circ\text{C N } 87,0^\circ\text{C Izo}$$

W celu indukcji właściwości ferroelektrycznych w skośnej fazie SmC domieszkowałem próbki mieszaniny bazowej **W** kilkoma niskotopliwymi domieszkami z rdzeniem terfenylowym oraz dwoma identycznymi chiralnymi łańcuchami terminalnymi (w ilości 5,0% wag.). Ogólny wzór strukturalny domieszek wraz z ich akronimami oraz temperaturami przemian fazowych został pokazany poniżej.



**A:** (*S,S*);  $n=6$ ;  $k=0$ ;  $X_1, X_2=H$ ;  $R_1, R_2=CH_3$ ; Kr 81,1°C Izo

**F:** (*S,S*);  $n=4$ ;  $k=0$ ;  $X_1, X_2=H$ ;  $R_1, R_2=CH_3$ ; Kr 75,7°C Izo

**G:** 84% wag.: (*R,R*);  $n=6$ ;  $k=0$ ;  $X_1, X_2=H$ ;  $R_1, R_2=CH_3$ ; 16% wag.: (*R,R*);  $n=6$ ;  $k=1$ ;  $X_1, X_2=H$ ;  $R_1, R_2=CH_3$  Kr 82,7°C Izo

**I:** (*S,S*);  $n=6$ ;  $k=0$ ;  $X_1, X_2=H$ ;  $R_1, R_2=CF_3$ ; Kr 42,9°C Izo

**J:** (*S,S*);  $n=6$ ;  $k=0$ ;  $X_1, X_2=F$ ;  $R_1, R_2=CH_3$ ; Kr 34,3°C Izo

Wszystkie opracowane mieszaniny chiralne wykazują bardzo szeroki zakres temperaturowy występowania fazy SmC\* i temperaturę topnienia poniżej 10°C (temperaturę krystalizacji poniżej 0°C). W większości wykazują one pożądaną sekwencję fazową Kr - SmC\* - SmA\* - N\* - Izo. Jedynym wyjątkiem jest mieszanina zawierająca dwie chiralne domieszki: kwaterfenylową i terfenylową (mieszanina **W\_G**), która nie tworzy chiralnej fazy nematycznej. Może to świadczyć o tym, że obecność związku z długim sztywnym rdzeniem w mieszaninie utrudnia ruch cząsteczek wzdłuż direktora i promuje uporządkowanie warstwowe. Nieoczekiwanie brak fazy nematycznej również pozwala w przypadku mieszaniny **W\_G** na uzyskanie niemal idealnej, pozbawionej defektów geometrii stabilizowanych powierzchnią warstw smektycznych w komórce LC. Wszystkie przygotowane mieszaniny są niemal pozbawione defektów związanych ze strukturą typu „chevron”. Jest to korzystne z punktu widzenia ich zastosowań, ponieważ tworzą niemal idealną geometrię stabilizowaną powierzchnią i dlatego w stanie ciemnym w efekcie SSFLC nie jest obserwowane przepuszczanie światła. Jest to cecha rzadko spotykana w dotychczas otrzymanych mieszaninach FLC (np. [31]). Można to wytłumaczyć właściwościami mieszaniny bazowej **W**, która wykazuje bardzo mały skurcz warstw smektycznych i niską lepkość. Hamuje to zarówno tworzenie defektów strukturalnych, jak i sprzyja zanikowi tych już istniejących. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że jej składniki są bardzo podobne strukturalnie. Na właściwe uporządkowanie cząsteczek otrzymanych mieszanin w komórce LC wpływa również skok helisy  $p$ , który przy zawartością 5,0% wag. domieszek w mieszaninach wynosi powyżej 1,5  $\mu\text{m}$  (powyżej grubości używanych komórek LC).

Z wyników badań opisanych w pracy [H1] wyciągnąłem wiele interesujących wniosków odnośnie wpływu budowy domieszek chiralnych na właściwości finalnych mieszanin FLC.

Grubość warstw smektycznych mieszaniny **W\_A** i **W\_F** jest w przybliżeniu taka sama. Związek **F** o krótszym łańcuch terminalnym, w porównaniu ze związkiem **A**, powoduje większy wzrost wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$ , kąta pochylenia direktora  $\theta$  i lepkości rotacyjnej  $\gamma_\varphi$  oraz skrócenie czasu przełączania  $\tau_E$  finalnej mieszaniny FLC.

Domieszki **I** i **J** różnią się między sobą położeniem atomów fluoru w cząsteczce – są one ulokowane w grupie metylowej przy centrum chiralnym łańcucha terminalnego w przypadku domieszki **I** i w sztywnym rdzeniu w przypadku domieszki **J**. Mieszanina z domieszką **I** charakteryzuje się wyższymi wartościami polaryzacji spontanicznej  $P_S$ , kąta pochylenia direktora  $\theta$  i lepkości rotacyjnej  $\gamma_\varphi$ . Może to wynikać z obecności cięższych i bardziej elektroujemnych atomów fluoru przy centrum chiralnym, co utrudnia rotację cząsteczki i wpływa na wyższe wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$ . Miejsce podstawienia atomów fluoru w cząsteczkach, przebadanych w pracy [H1], domieszek chiralnych nie wpływa na grubość warstw smektycznych w finalnych mieszaninach FLC. Podstawienie atomami fluoru w domieszkach powoduje wzrost lepkości rotacyjnej  $\gamma_\varphi$  mieszanin.

W Tabeli 1 został przedstawiony zestaw parametrów fizykochemicznych i elektrooptycznych otrzymanych mieszanin w pracy [H1].

**Tabela 1.** Zestaw fizykochemicznych i elektrooptycznych właściwości otrzymanych mieszanin na bazie mieszaniny bazowej **W** w  $T \approx 30^\circ\text{C}$ .  
Sporządzono na podstawie danych z pracy [H1].

Właściwość	<b>W_A</b>	<b>W_F</b>	<b>W_G</b>	<b>W_I</b>	<b>W_J</b>
$\theta [^\circ]$	21,4	24,1	21,1	25,0	21,9
Grubość warstwy smektycznej [Å]	27,8	27,7	28,6	28,2	28,3
Różnica w grubości warstwy między fazą SmC* i SmA* [Å]	1,8	1,9	1,7	1,9	1,7
$\tau_E$ [μs]	80	71	88	88	104
$P_S$ [nC/cm <sup>2</sup> ]	9,5	21,4	14,0	28,4	16,0
$\gamma_\varphi$ [mPa·s]	28	53	45	92	61
$HTP$ [μm <sup>-1</sup> ] domieszek chiralnych w mieszaninie bazowej <b>W</b>	34,4	28,2	37,4	58,1	25,8

Spśród opracowanych przeze mnie mieszanin, mieszanina **W\_A** w temperaturze pokojowej posiada zestaw parametrów, które wskazują, że jest ona najlepszym materiałem do zastosowań w efekcie SSFLC (Tabela 1). Najważniejsze z nich to najbardziej jednolita

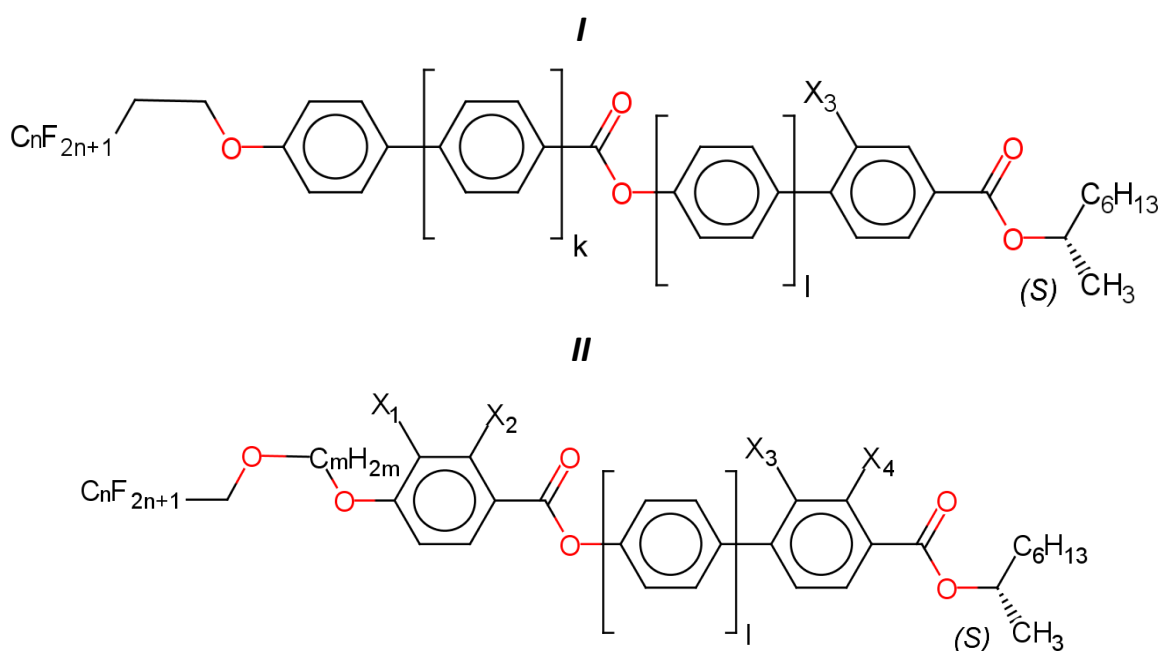
i najmniej zdefektowana geometria stabilizowana powierzchnią materiału FLC w komórce LC, bliski wymaganej wartości kąt pochylenia direktora  $\theta$ , niska wartość polaryzacji spontanicznej  $P_S$  i krótki czas przełączania  $\tau_E$ .

Dodatkowo, w celu sprawdzenia zdolności skręcającej (z ang. Helical Twisting Power, *HTP*) domieszek chiralnych badanych w pracy [H1] opracowałem i otrzymałem serię mieszanin o zwiększającej się zawartości domieszek w mieszaninie bazowej **W** (do stężenia 30,0% wag.). Dla stężeń domieszek chiralnych powyżej 20,0 % wag. w mieszaninach wartości skoku helisy  $p$  są bardzo małe (w niektórych przypadkach poniżej 150 nm w temperaturze pokojowej). Pokazuje to potencjał aplikacyjny tych mieszanin w efekcie DHFLC. Największe wartości *HTP* w mieszaninie bazowej **W** zaobserwowano dla domieszki **I** z grupą trifluorometylową przy chiralnym atomie węgla. Może to być wynikiem najwyższej wartości kąta dwuściennego między łańcuchami terminalnymi domieszki **I**, w porównaniu z innymi domieszkami, i wysokiej wartości anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$ , które wyliczyłem wykorzystując metody chemii kwantowej. Dwuskładnikowa mieszanina chiralna **G** składająca się z związków zawierających rdzeń terfenylowy i kwaterfenylowy charakteryzuje się wyższymi wartościami *HTP* niż domieszka chiralna **A** z terfenylowym sztywnym rdzeniem. Domieszka z krótszym łańcuchem terminalnym (**F**) lub z lateralnie podstawionymi atomami fluoru w sztywnym rdzeniu (**J**) wykazują najmniejsze wartości *HTP* spośród przebadanych związków chiralnych. Jest to wynikiem ich małych wartości kąta dwuściennego między łańcuchami terminalnymi i najmniejszymi wartościami anizotropii polaryzowalności  $\Delta\alpha$ .

## **B. Mieszaniny opracowane ze związków chiralnych**

Mieszaniny FLC opisane w podpunkcie A, składające się z niechiralnej mieszaniny bazowej z dużą zawartością domieszek chiralnych (powyżej 20% wag.), mają wady do których należy zaliczyć mały kąt pochylenia direktora  $\theta$  i brak stabilności w czasie (opisane w Rozdziale I). Dlatego projektując materiał FLC o właściwościach odpowiednich do efektu DHFLC i pozbawiony powyższych wad zdecydowałem się na wykorzystanie sposobu, w którym używa się jedynie związki chiralne. W ramach tej metody skorzystałem z jej modyfikacji, która ułatwia optymalizację właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych materiałów FLC. Modyfikacja ta polega na mieszanii wyselekcjonowanych chiralnych związków w określonych proporcjach, w których istnieje konkurencja między uporządkowaniem antyferroelektrycznym i ferroelektrycznym i pojawia się tzw. sfrustrowana faza ferroelektryczna [32], która charakteryzuje się tendencją do przełączania elektrooptycznego w kształcie litery V [33] (co jest korzystne dla efektu DHFLC).

W pierwszym etapie tej części badań wybrałem związki o tym samym chiralnym łańcuchu terminalnym, ale różnej strukturze sztywnego rdzenia i niechiralnego łańcucha terminalnego (związki **Ib-e** i **IIa-d**, Tabela 2), które zostały dodane do bazowego związku FLC o wysokim kącie pochylenia direktora  $\theta$  (związek **Ia**, Tabela 2) [H2]. Celem opracowania powyższych układów dwuskładnikowych było zbadanie mieszalności faz, szczególnie stabilności fazy ferroelektrycznej, i sprawdzenie zależności temperaturowej skoku helisy  $p$  i kąta pochylenia direktora  $\theta$  w mieszaninach. Ogólne wzory strukturalne związków **I** i **II** są przedstawione poniżej.



**Tabela 2.** Związki, wybrane do badania mieszalności i ich potencjału do zastosowania w projektowaniu wieloskładnikowych mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną i właściwościami odpowiednimi dla efektu DHFLC, oraz ich temperatury przemian fazowych.

Akronim związku	n	m	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	k	l	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Temperatury [°C] przemian fazowych w cyklu grzania
<b>Ia</b>	6	-	-	-	1	0	H	-	Kr <sub>I</sub> 80,7 Kr <sub>I</sub> 98,9 SmC* 141,4 SmC <sub>α</sub> * 149,0 SmA* 184,0 Izo
<b>Ib</b>	6	-	-	-	0	1	H	-	Kr <sub>II</sub> 94,3 Kr <sub>I</sub> 97,9 SmC* 155,6 SmA* 184,6 Izo
<b>Ic</b>	6	-	-	-	1	0	F	-	Kr 89,7 SmC* 133,6 SmC <sub>α</sub> * 134,8 SmA* 154,7 Izo
<b>Id</b>	6	-	-	-	0	0	H	-	Kr 60,0 SmA* 63,4 Izo
<b>Ie</b>	8	-	-	-	0	0	H	-	Kr 82,2 SmA* 90,7 Izo
<b>IIa</b>	1	5	H	H	-	0	H	H	Kr 43,4 Izo
<b>IIb</b>	3	6	H	H	-	0	H	H	Kr 36,2 Izo
<b>IIc</b>	3	6	F	H	-	0	H	H	Kr 32,8 Izo
<b>II d<sup>S</sup></b>	3	0	H	H	-	0	H	F	Kr 14,9 Izo

<b><i>Ile</i></b>	3	5	H	F	-	1	H	H	Kr 28,1 SmC <sub>A</sub> * 99,0 SmC* 101,0 Izo
<b><i>Ilf</i></b>	3	7	F	H	-	1	H	H	Kr 37,4 SmC <sub>A</sub> * 103,1 SmC* 104,3 SmA* 109,1 Izo

§ - Związek bez atomu tlenu pomiędzy grupą oligometylową (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> a sztywnym rdzeniem

Wyniki badań z pracy [H2] wskazują, że związki dwupierścieniowe, które nie wykazują fazy ferroelektrycznej, destabilizują ją w mieszaninie ze związkiem ***Ia***. Wśród nich najmniejsza destabilizacja jest obserwowana w przypadku mieszanin ze związkami z fazą SmA\* (związek ***Id*** i ***Ie***). Posiadają one długi fluorowany fragment w niechiralnym łańcuchu terminalnym, podobnie jak w przypadku związku bazowego ***Ia***. Spośród związków nie tworzących faz ciekłokrystalicznych, związek z najdłuższym niechiralnym łańcuchem terminalnym i bez atomów fluoru w położeniu lateralnym (związek ***Ilb***), w najmniejszym stopniu destabilizuje fazy smektyczne w mieszaninach ze związkiem bazowym ***Ia***. Układy ze związkami ***Ila***, ***Ilc*** i ***Ild*** wykazują obszar dwufazowy (SmC\* i Izo) bez stabilnej fazy SmC\* w temperaturze pokojowej powyżej 0,3 ułamka molowego w mieszaninie ze związkiem bazowym ***Ia***. Niemal wszystkie badane związki, z wyjątkiem tych z fazą SmA\* (związek ***Id*** i ***Ie***), powodują obniżenie skoku helisy  $p$  fazy ferroelektrycznej związku bazowego ***Ia***. Wszystkie mieszaniny ze związkiem bazowym ***Ia*** o zawartości 0,2 ułamka molowego badanych związków charakteryzują się relatywnie wysokim kątem pochylenia direktora  $\theta$  (powyżej 30° w niskich temperaturach). Spośród związków dwupierścieniowych, związek ***Id*** powoduje najmniejszą redukcję kąta pochylenia direktora  $\theta$  w mieszaninie ze związkiem ***Ia***. Na podstawie powyższej analizy wyników pracy [H2] doszedłem do wniosku, że związki ***Ib***, ***Ic***, ***Id***, ***Ie*** i ***Ilb*** wydają się być najkorzystniejsze do tworzenia wieloskładnikowych mieszanin ferroelektrycznych ze związkiem ***Ia***. Powinny one charakteryzować się szerokim zakresem temperaturowym fazy SmC\*, krótkim skokiem helisy  $p$  i dużym kątem pochylenia direktora  $\theta$ .

W kolejnym etapie badań, w celu weryfikacji przyjętej przeze mnie metody otrzymywania mieszanin FLC o właściwościach odpowiednich do efektu DHFLC i składających się ze związków z fazą ferro- i/lub antyferroelektryczną, zaprojektowałem i scharakteryzowałem wieloskładnikowe mieszaniny na bazie związków zestawionych w Tabeli 2 [H3, H4]. Składy opracowanych mieszanin i ich temperatury przemian fazowych są przedstawione odpowiednio w Tabelach 3 i 4.

**Tabela 3.** Składy mieszanin **W- 212B, W-212B2, W-212B3, W212B3A, W-212C, W-212C2** i **W-212C3**.

Akronim składnika	Akronim mieszaniny						
	<b>W-212B</b>	<b>W-212B2</b>	<b>W-212B3</b>	<b>W-212B3A</b>	<b>W-212C</b>	<b>W-212C2</b>	<b>W-212C3</b>
	Stężenie (% wag.)						
<b>Ia</b>	11,88	7,97	7,72	8,22	8,35	7,52	7,52
<b>Ib</b>	12,13	8,14	7,88	8,39	8,31	7,48	7,48
<b>Ic</b>	24,29	16,30	15,79	16,81	18,54	16,69	16,69
<b>Id</b>	38,80	26,04	25,22	26,85	29,75	26,77	26,77
<b>Ie</b>	12,90	8,66	8,39	8,93	-	-	-
<b>IIb</b>	-	-	-	-	35,05	31,54	31,54
<b>IIe</b>	-	32,89	18,38	11,47	-	10,00	5,25
<b>IIf</b>	-	-	16,63	10,37	-	-	4,75
<b>A</b>		-	-	8,97	-	-	-

**Tabela 4.** Obserwowana sekwencja faz i temperatury przemian fazowych (w cyklu chłodzenia) [°C] dla mieszanin **W- 212B, W-212B2, W-212B3, W212B3A, W-212C, W-212C2** i **W-212C3**. Sporządzono na podstawie danych z prac [H3] i [H4].

Akronim mieszaniny	Kr	T	SmC <sub>A</sub> *	T	SmC*	T	SmA*	T	Izo
<b>W-212B</b>	•	11,4	-	-	•	83,9	•	118,0	•
<b>W-212B2</b>	•	<-20,0	•	-4,8	•	91,0	•	111,0	•
<b>W-212B3</b>	•	<-20,0	-	-	•	85,2	•	105,0	•
<b>W-212B3A</b>	•	<-20,0	-	-	•	71,2	•	98,9	•
<b>W-212C</b>	•	<-20,0	-	-	•	61,8	•	97,0	•
<b>W-212C2</b>	•	<-20,0	-	-	•	61,7	•	71,0	•
<b>W-212C3</b>	•	<-20,0	-	-	•	64,4	•	74,7	•

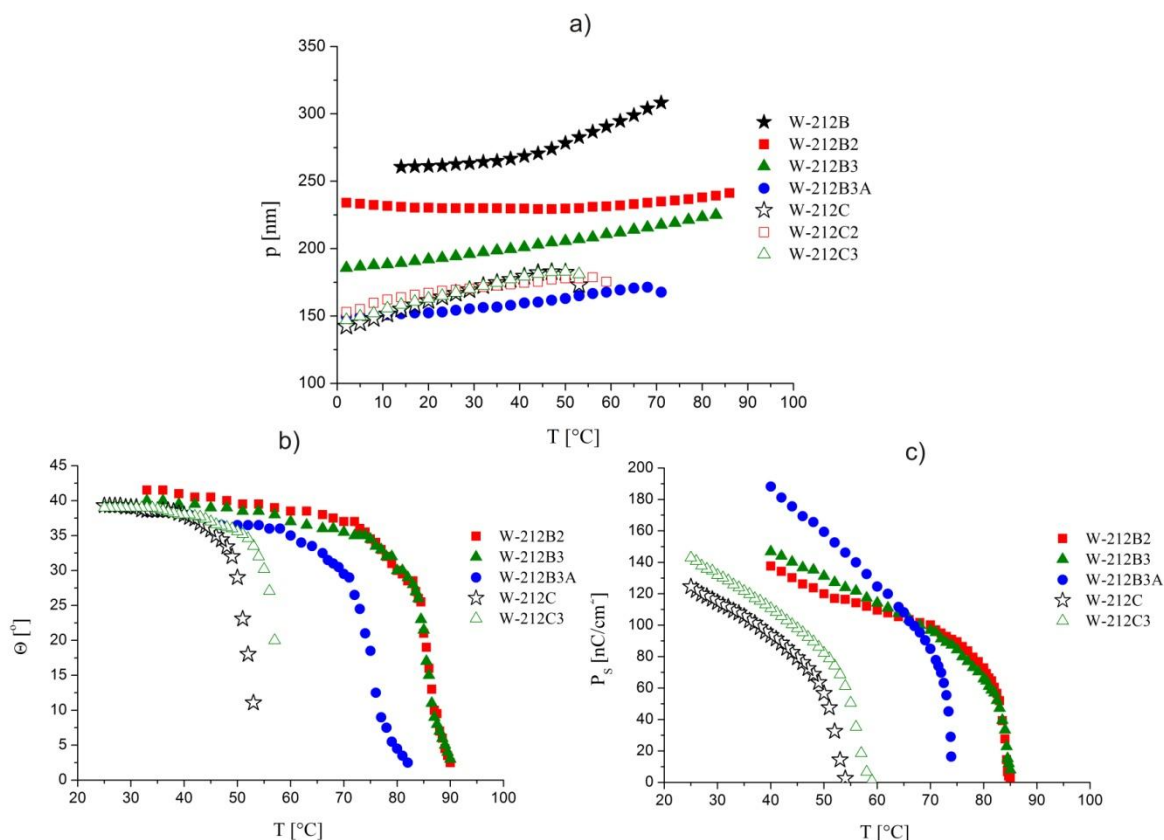
Pierwszą opracowaną mieszaniną była mieszanina eutektyczna **W-212B** składająca się z trzech trójpierścieniowych związków ferroelektrycznych (**Ia-c**) i dwóch niskotopliwych dwupierścieniowych związków **Id** i **Ie**, tworzących fazę SmA\*. W celu obniżenia jej zbyt wysokiej wartości temperatury topnienia i skoku helisy  $p$  (Tabela 4 i rys. 2a) zaprojektowałem trzy kolejne mieszaniny. Mieszanina **W-212B2** zawiera dodatkowo związek posiadający fazę antyferroelektryczną o szerokim zakresie temperatur (**IIe**). Jego użycie spowodowało obniżenie temperatury topnienia i skoku helisy  $p$  (Tabela 4 i rys. 2a), ale



jednocześnie w mieszaninie **W-212B2** w niższych temperaturach obserwowana jest faza antyferroelektryczna. Trzecia mieszanina **W-212B3** została przygotowana na podstawie dwóch mieszanin eutektycznych: pierwszej opracowanej w ramach badań o akronimie **W-212B** i antyferroelektrycznej mieszaniny eutektycznej o akronimie **W-1000** [34] (składającej się ze związków *Ile* i *Ilf*). Korzystając z wykresu równowagi fazowej układu tych dwóch mieszanin wybrałem skład, przy którym finalna mieszanina **W-212B3** posiada w szerokim zakresie temperaturowym tzw. sfrustrowaną fazę ferroelektryczną. Mieszanina **W-212B3** wykazuje sekwencje fazową  $Kr - SmC^* - SmA^* - Izo$  i niską temperaturę topnienia oraz krótki skok helisy  $p$  (Tabela 4 i rys. 2a). Ponadto charakteryzuje się ona podobnymi do mieszaniny **W-212B2** wartościami polaryzacji spontanicznej  $P_S$  (rys. 2c) i niższym jedynie o 3 stopnie kątem pochylenia direktora  $\theta$  (rys. 2b) w temperaturze pokojowej. Najbardziej wieloskładnikowa, wśród otrzymanych w ramach prac [H3] i [H4], mieszanina **W-212B3A** różni się od mieszaniny **W-212B3** dodatkowym składnikiem chiralnym **A**. Odgrywa on istotną rolę, gdyż pozwala na znaczące zmniejszenie długości skoku helisy  $p$  mieszaniny (rys. 2a).

Mieszanina **W-212B3A** pomimo, że posiada niemal wszystkie parametry wymagane w efekcie DHFLC, nie jest również pozbawiona wady, które należałoby wyeliminować. Jest nią zbyt duża wartość polaryzacji spontanicznej  $P_S$  (rys. 2c) co, zgodnie z równaniem (3), znacząco obniża wartości pola krytycznego  $E_c$  i tym samym zmniejsza zakres napięć, w których można by stosować mieszaninę **W-212B3A** w efekcie DHFLC. W związku z tym dokonałem modyfikacji składu mieszaniny bazowej **W-212B**. Nowo zaprojektowana mieszanina **W-212C** [H4] została skomponowana w taki sposób, że związek z fazą  $SmA^*$  (*Ie*) w mieszaninie **W-212B** został zastąpiony związkiem bez faz ciekłokrystalicznych (*Ilb*), ale z dużo niższą temperaturą topnienia i silną tendencją do obniżania skoku helisy  $p$  w mieszaninie [H2]. Z tego powodu mieszanina **W-212C** charakteryzuje się niższą temperaturą przejścia fazowego  $SmA^*-SmC^*$  jak również niższą temperaturą topnienia niż mieszanina **W-212B**. Ponadto, co ważne, skok helisy  $p$  fazy  $SmC^*$  mieszaniny **W-212C** jest znacznie mniejszy niż w mieszaninie **W-212B** (rys. 2a). Dzięki temu możliwe było uniknięcie stosowania związku **A**, zwiększającego znacząco polaryzację spontaniczną  $P_S$ , przy projektowaniu nowych mieszanin na bazie mieszaniny **W-212C**. Zgodnie z procedurą przygotowania i wynikami dla mieszanin bazujących na mieszaninie **W-212B** [H3] wybrałem związek *Ile* i mieszaninę **W-1000** (składającą się ze związków *Ile* i *Ilf*) do zoptymalizowania właściwości mieszaniny **W-212C**. Przebadłem dwa układy oznaczone jako **W-212C**+związek *Ile* i **W-212C**+**W-1000**, w celu znalezienia składów, dla których będzie występowała szerokotemperaturowa tzw. sfrustrowana faza ferroelektryczna, o jak najmniejszym skoku helisy  $p$ . Na podstawie analizy wykresów równowagi fazowej i zależności temperaturowej

skoku helisy  $p$  dla obu układów wybrałem mieszaniny zawierając 10,0% wag. związku **Ile** lub mieszaniny **W-1000** w mieszaninie **W-212C** nadając im akronimy odpowiednio **W-212C2** i **W-212C3**. Charakteryzują się one niskimi temperaturami topnienia i stosunkowo szerokim zakresem temperaturowym fazy ferroelektrycznej (powyżej 70°C). W mieszaninach **W-212C**, **W-212C2** i **W-212C3** wartości długości skoku helisy  $p$  są mniejsze niż 180 nm o nieznacznie rosnącej zależności temperaturowej (rys. 2a). W związku z tym, że wartości długości skoku helisy  $p$  w fazie ferroelektrycznej mieszaniny **W-212C2** są najwyższe spośród trzech omawianych mieszanin, badania zależności temperaturowej kąta pochylenia direktora  $\theta$ , polaryzacji spontanicznej  $P_S$ , czasów przełączania  $\tau$  i lepkości rotacyjnej  $\gamma_\phi$  wykonałem tylko dla mieszanin **W-212C** i **W-212C3**. Niższe wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  wykazuje mieszanina **W-212C**, która zawiera większą ilość związków ferroelektrycznych; w tej mieszaninie nie ma składników z fazą antyferroelektryczną (Tabela 3). Z drugiej strony składniki z szerokotemperaturową wysokokątową fazą antyferroelektryczną mieszaniny **W-1000** spowodowały, że w mieszaninie **W-212C3** wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  (około 40°) nie zmieniają się w szerszym zakresie temperatur (rys. 2b). Warto zwrócić uwagę, że zarówno mieszanina **W-212C**, jak i **W-212C3**, wykazują mniejsze wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  i podobne wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  w porównaniu z mieszaninami należącymi do serii **W-212B** (rys. 2b, c). Uwzględniając informacje zawarte w Rozdziale I, można stwierdzić, że opracowane przeze mnie mieszaniny **W-212C** i **W-212C3** spełniają niemal wszystkie wymagania stawiane FLCs w efekcie DHFLC, włączając w to umiarkowane wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$ . Dzięki temu wyeliminowana została podstawowa wada poprzednio otrzymanej mieszaniny **W-212B3A**. Z drugiej strony, mieszaniny **W-212C** i **W-212C3** posiadają prawie dwukrotnie wyższą lepkość rotacyjną  $\gamma_\phi$ , ale i dużo niższe temperatury topnienia, niż najnowsze materiały FLCs wykorzystywane w efekcie DHFLC [16]. W związku z tym, mogą one charakteryzować się dłuższymi czasami przełączania  $\tau$ , ale jednocześnie umożliwiają wykorzystanie efektu DHFLC w niższych temperaturach. Ponadto niektóre mieszaniny układów opisanych w pracach [H3] i [H4] (**W-212B+W-1000**, **W-212C+W-1000** i **W-212C+związek Ile**) wykazują fazę antyferroelektryczną o bardzo krótkim skoku helisy  $p$  nieznacznie zmieniającym się z temperaturą, co czyni je potencjalnie użytecznymi dla efektu DHFLC.



**Rysunek 2.** Zależność temperaturowa skoku helisy  $p$  (a), kąta pochylenia direktora  $\theta$  (b) i polaryzacji spontanicznej  $P_s$  (c) mieszanin należących do serii **W-212**. Sporządzono na podstawie danych z prac [H3] i [H4].

Chciałbym w tym miejscu zaznaczyć, że na podstawie wniosków z badań opisanych w pracach [H1-H4] oraz uzyskanych w wyniku realizacji projektu PBS1/B3/9/2012 (patrz pkt. II.4.8<sup>#</sup>) jak również umowy nr PUM-09-429 (patrz pkt. II.8.1<sup>#</sup>) opracowałem dwie mieszaniny FLC, które znalazły zastosowanie w dostępnych komercyjnie urządzeniach. Pierwsza, wykorzystana w efekcie SSFLC, jest używana w elemencie interferometru 5D firmy Lasertex Sp. Z o. o. (Załącznik 4\_4(1)). Druga, wykorzystana w efekcie DHFLC, została zastosowana w przetwornikach optycznych czujników produkowanych przez firmę Zedelef Pty. LTD. (Załącznik 4\_4(2)).

#### IV. Mieszaniny z szerokotemperaturową fazą antyferroelektryczną

Doboru związków do projektowania mieszanin AFLC dokonałem w taki sposób, aby uzyskać szeroki zakres temperaturowy fazy antyferroelektrycznej z wysokim kątem pochylenia direktora  $\theta$  i tendencją do promowania stanu antyklinicznego - AF w efekcie SSAFLC. Na podstawie analizy właściwości związków AFLC zsyntezowanych w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej doszedłem do wniosku, że głównymi elementami

strukturalnymi zapewniającymi wysoką stabilność chemiczną i wysoki kąt pochylenia direktora  $\theta$  są:

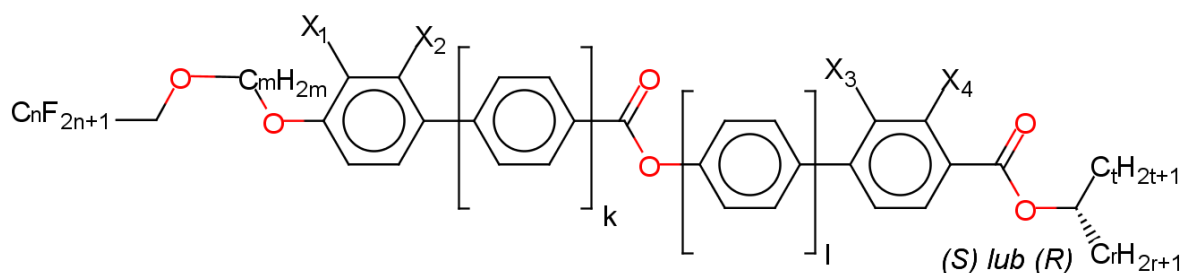
- częściowo fluorowany niechiralny łańcuch terminalny z trzema lub czterema fluorowanymi atomami węgla i grupą oksymetylenową,
- bifenyłowo benzoesowa struktura sztywnego rdzenia,
- estrowa grupa łącząca sztywny rdzeń z chiralnym łańcuchem terminalnym.

Dodatkowymi elementami promującymi uporządkowanie antykliniczne są:

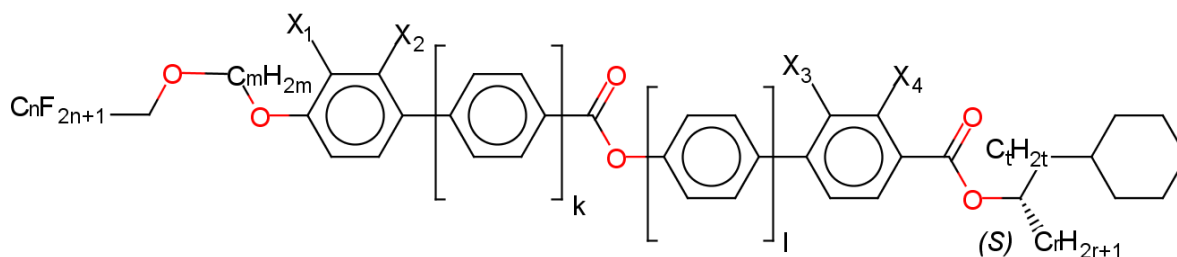
- łącznik oligometylenowy z trzema grupami metylenowymi w niechiralnym łańcuchu terminalnym,
- lateralne podstawienie sztywnego rdzenia atomami fluoru.

Ogólne wzory strukturalne wyselekcjonowanych związków dostępnych w zasobach Instytutu Chemii Wojskowej Akademii Technicznej i tych otrzymanych w ramach badań opisywanego osiągnięcia, których użyłem do projektowania i otrzymywania mieszanin AFLC, są przedstawione poniżej.

III



IV



#### A. Mieszaniny opracowane ze związków o różnej konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla

Badania nad materiałami AFLC rozpocząłem od sprawdzenia przydatności jednej z obiecujących metod optymalizacji parametrów mieszanin wykorzystywanych w efekcie SSAFLC, opisanych w Rozdziale I, która polega na domieszkowaniu enancjomerycznie jednolitej mieszaniny LC, związkami o przeciwnej konfiguracji absolutnej chiralnego atomu

węgla [35]. Powinno to pozwolić na zwiększenie długości skoku helisy  $p$  i zmniejszenie wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  w tego typu mieszaninach ze względu na przeciwną skrętność helisy i różny znak wektora polaryzacji spontanicznej  $P_S$  mieszaniny bazowej i domieszek. W celu sprawdzenia powyższego założenia, jako domieszki zostały zastosowane pary enancjomerów, różniące się długością niechiralnego łańcucha terminalnego i sekwencją fazową (patrz związki **IIId** – **IIIf** w Tabeli 5). Były one dodawane do trójskładnikowej mieszaniny bazowej **W-432** składającej się z enancjomerów (*S*) i posiadającej szerokotemperaturową fazę antyferroelektryczną [H5]. Ponadto zastosowanie tej samej ilości domieszki (10,0% wag.), w każdej z przygotowanych mieszanin, pozwoliło mi na zbadanie przede wszystkim wpływu rodzaju enancjomeru i jego sekwencji fazowej na właściwości fizykochemiczne i elektrooptyczne opracowanych mieszanin.

**Tabela 5.** Związki, wybrane do zaprojektowania i przygotowania wieloskładnikowych mieszanin AFLC opartych na domieszkowaniu enancjomerami o różnej sekwencji fazowej, oraz ich temperatury przemian fazowych.

Akronim związku	n	m	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	k	l	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	r	t	Temperatury [°C] przemian fazowych w grzaniu
<b>IIIf<sup>S</sup></b>	3	7	F	H	0	1	H	H	1	6	Kr 37,4 SmC <sub>A</sub> * 103,1 SmC* 104,3 SmA* 109,1 Izo
<b>IIIf<sup>S</sup></b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	6	Kr 28,1 SmC <sub>A</sub> * 99,0 SmC* 101,0 Izo
<b>IIIf(S)</b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	4	Kr 7,02 SmC <sub>A</sub> * 98,9 SmC* 109,2 SmA* 113,1 Izo
<b>IIId(S)</b>	3	3	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 54,5 SmC <sub>A</sub> * 116,2 Izo
<b>IIId(R)</b>	3	3	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 55,9 SmC <sub>A</sub> * 116,3 Izo
<b>IIIf(S)</b>	3	6	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 62,2 SmC <sub>A</sub> * 87,7 SmC* 124,5 SmA* 125,9 Izo
<b>IIIf(R)</b>	3	6	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 62,5 SmC <sub>A</sub> * 88,6 SmC* 124,5 SmA* 125,8 Izo
<b>IIIf(S)</b>	3	2	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 69,0 SmC <sub>A</sub> * 114,9 SmC* 127,8 Izo
<b>IIIf(R)</b>	3	2	H	H	0	1	H	H	1	6	Kr 68,1 SmC <sub>A</sub> * 115,1 SmC* 127,5 Izo

§ - związki przedstawione również w Tabeli 2

Mieszanina bazowa **W-432** składa się ze związków **IIIf** (31,5% wag.), **IIIf** (28,5% wag.) i **IIIf(S)** (40,0% wag.) i posiada następujące temperatury przemian fazowych:

$$\text{Kr} < -20,0^\circ\text{C SmC}_A^* 102,2^\circ\text{C SmC}^* 105,3^\circ\text{C SmA}^* 108,8^\circ\text{C Izo}$$

Wszystkie wybrane do badań enancjomery posiadają fazę antyferroelektryczną w szerokim przedziale temperatur. Enancjomery z  $m=3$  (**IIId(S)**, **IIId(R)**) wykazują bezpośrednie przejście fazowe SmC<sub>A</sub>\* - Izo, podczas gdy enancjomery z  $m=2$  (**IIIf(S)**, **IIIf(R)**) posiadają również fazę SmC\* w wyższych temperaturach. W enancjomerach z najdłuższym niechiralnym łańcuchem terminalnym (z  $m=6$ ; **IIIf(S)** i **IIIf(R)**) oprócz faz SmC<sub>A</sub>\* i SmC\* występuje również ortogonalna faza SmA\*.

Domieszkowane mieszaniny, bez względu na rodzaj użytego enancjomeru (*(S)* czy *(R)*), charakteryzują się bardzo niskimi temperaturami topnienia (poniżej  $-20,0^{\circ}\text{C}$ ) i szerokotemperaturową fazą antyferroelektryczną (o zakresie fazy powyżej  $130,0^{\circ}\text{C}$ ). Użyte enancjomery (*(R)*) zwiększają długość skoku helisy  $p$  w chiralnych skośnych fazach smektycznych mieszaniny bazowej przy zachowaniu temperatury inwersji skrętności helisy fazy  $\text{SmC}_A^*$  (Tabela 6). Potwierdza to jedno z opisanych założeń dotyczących właściwości tego typu mieszanin. Dodawanie opisanych enancjomerów (*(S)*) do mieszaniny bazowej **W-432** powoduje skręcanie prawoskrętnej helisy i rozkręcanie lewoskrętnej helisy wraz z wyraźnym zwiększeniem temperatury inwersji skrętności helisy w fazie  $\text{SmC}_A^*$ . Wszystkie domieszkowane mieszaniny charakteryzują się wyższymi wartościami kąta pochylenia direktora  $\theta$  w całym zakresie temperaturowym fazy  $\text{SmC}_A^*$  w porównaniu z tymi w mieszaninie bazowej **W-432** (Tabela 6). Co interesujące, największe wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  zaobserwowano w mieszaninach z domieszkami o sekwencji fazowej  $\text{Kr} - \text{SmC}_A^* - \text{SmC}^* - \text{Izo}$  i najkrótszym niechiralnym łańcuchem terminalnym (*III<sub>f</sub>(S)*, *III<sub>f</sub>(R)*) chociaż one same nie posiadają największych wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  spośród użytych domieszek. Jak zakładano, enancjomery (*(R)*) zmniejszają wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  mieszaniny bazowej **W-432** z powodu przeciwnej konfiguracji absolutnej względem składników mieszaniny bazowej (Tabela 6) i tym samym przeciwnym znaku wektora polaryzacji spontanicznej. Z drugiej strony, mieszaniny domieszkowane enancjomerami (*(S)*) mają większe wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  niż mieszanina bazowa **W-432**. Największe zmiany w wartościach polaryzacji spontanicznej  $P_S$  mieszaniny bazowej wywołują domieszki z sekwencją fazową  $\text{Kr} - \text{SmC}_A^* - \text{SmC}^* - \text{Izo}$  i najkrótszym niechiralnym łańcuchem terminalnym (*III<sub>f</sub>(S)* i *III<sub>f</sub>(R)*). Przy użyciu sygnału sterującego z tzw. odwrotnym impulsem elektrycznym [28] zaobserwowano znacząco wyższy kontrast optyczny dla wszystkich domieszkowanych mieszanin w porównaniu do obserwowanego dla mieszaniny bazowej **W-432** w efekcie SSAFLC. Wynika to najprawdopodobniej z większego kąta pochylenia direktora  $\theta$  tych mieszanin. Z drugiej strony mieszaniny domieszkowane enancjomerami (*(R)*) posiadają znacząco dłuższe czasy wyłączenia  $\tau_{off}$  niż mieszanina bazowa **W-432** (Tabela 6). Opisane wyniki, zawarte w pracy [H5], wskazują, że domieszkowanie mieszaniny AFLC enancjomerami o przeciwnej konfiguracji absolutnej, pomimo tego, że poprawia pewne jej właściwości, pogłębia również problem związany z większą asymetrią czasów przełączania w efekcie SSAFLC.

**Tabela 6.** Zestaw właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych ( $\theta$ ,  $P_s$ ,  $\tau_{on}$ ,  $\tau_{off}$ ) w  $T \approx 30^\circ\text{C}$  oraz temperatura inwersji skrętności helisy otrzymanych mieszanin na bazie mieszaniny **W-432**. Sporządzono na podstawie danych z pracy [H5].

Akronim mieszaniny	Temperatura inwersji skrętności helisy [ $^\circ\text{C}$ ]	$\theta$ [ $^\circ$ ]	$P_s$ [ $\text{nC}/\text{cm}^2$ ]	$\tau_{on}$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\tau_{off}$ [ $\mu\text{s}$ ]
<b>W-432</b>	35	41,5	271	123	391
<b>W-432A</b>	50	42,5	283	120	462
<b>W-432B</b>	35	42,5	239	142	634
<b>W-432C</b>	35	42,0	281	113	344
<b>W-432D</b>	35	42,5	232	129	478
<b>W-432E</b>	44	43,0	296	122	426
<b>W-432F</b>	32	43,5	218	133	795

W związku z powyższym, zdecydowałem się na weryfikację innych sposobów poprawiania właściwości elektrooptycznych mieszanin AFLC pracujących w efekcie SSAFLC, opisanych w Rozdziale I i II, związanych z wykorzystaniem stabilizacji polimerem fazy antyferroelektrycznej oraz zastosowaniem materiałów AFLC z bezpośrednim przejściem fazowym z fazy  $\text{SmC}_A^*$  do Izo.

### B. Mieszaniny z sekwencją fazową Kr – $\text{SmC}_A^*$ - Izo

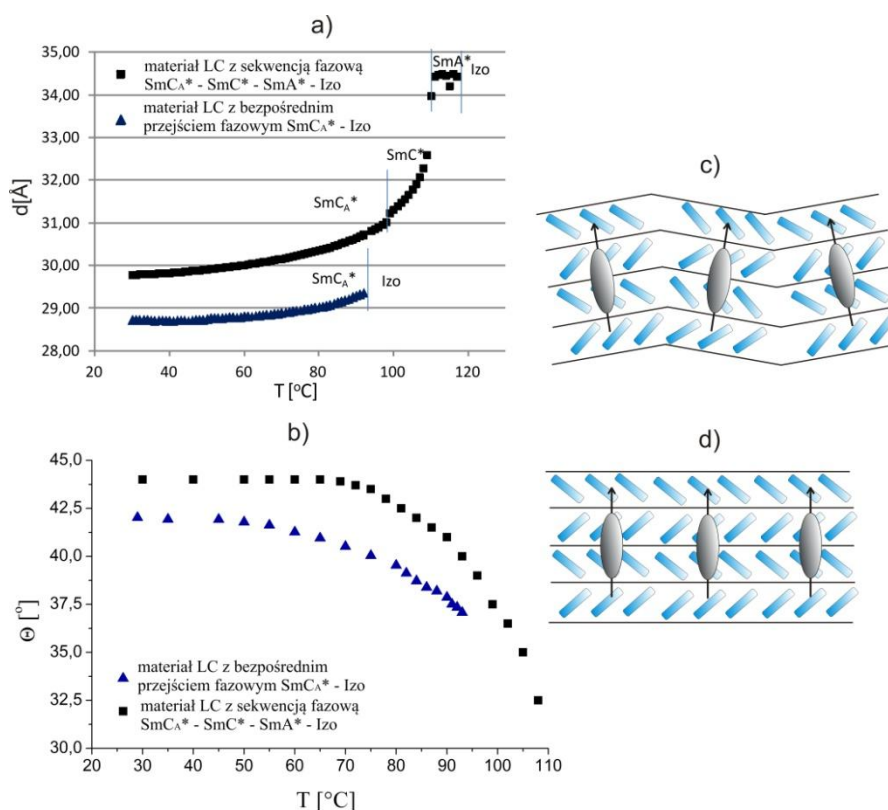
Na początkowym etapie badań konieczna była synteza związków z sekwencją fazową Kr –  $\text{SmC}_A^*$  - Izo, gdyż ich dostępność w tamtym czasie była niewystarczająca do otrzymania mieszaniny wieloskładnikowej o odpowiednich właściwościach. W naszym zespole badawczym opracowane zostały odpowiednie procedury syntetyczne otrzymywania związków, o strukturze chemicznej promującej uporządkowanie antykliniczne, które wraz z ich właściwościami mezomorficznymi oraz spektralnymi zostały opisane w pracy [H6]. Benzoesany lub fluorobenzoesany bifenylu otrzymane z chiralnych alkanoli (**III** z  $n=3$ ,  $X_2=H$  lub  $F$ ,  $k=0$ ,  $l=1$ ,  $X_3$  i  $X_4=H$ ,  $r=1$ ,  $t=4\div 9$ ) posiadają fazę  $\text{SmC}_A^*$  w szerokim zakresie temperatur, a te z propylenowym łącznikiem oligometylenowym ( $m=3$ ) wykazują bezpośrednie przejście fazowe  $\text{SmC}_A^*$  - Izo. Ponadto związki o pentylowym łączniku oligometylenowym ( $m=5$ ) podstawione lateralnie atomem fluoru ( $X_2=F$ ) otrzymane z S-(+)-2-heksanolu ( $t=4$ ) i S-(+)-2-heptanolu ( $t=5$ ) charakteryzują się wyjątkowo niskimi temperaturami i entalpiami topnienia (poniżej  $25^\circ\text{C}$ ). Dla zsyntezowanych związków wykonałem widma IR, których analiza potwierdziła obecność podstawowych grup funkcyjnych w strukturze. Otrzymane w ramach pracy [H6] związki są bardzo perspektywiczne do opracowywania nowych wieloskładnikowych mieszanin LC o szerokotemperaturowej, wysokokątowej fazie

antyferroelektrycznej i w szczególności takich z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo. Posłużyły mi one do zaprojektowania i otrzymania dwóch tego typu mieszanin o akronimach **K-3** i **K-4**. Są one zgodnie z moją wiedzą, pierwszymi opisanymi w literaturze mieszaninami z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo, szerszym niż 80°C zakresem temperaturowym fazy antyferroelektrycznej i niższą niż 40°C temperaturą topnienia.

W celu wstępnej weryfikacji hipotezy badawczej opisanej w Rozdziale II, zostały wykonane pomiary kąta pochylenia direktora  $\theta$  i przeprowadzona analiza badań ugięcia promieniowania rentgenowskiego dla wybranych materiałów AFLC z sekwencją fazową: Kr -  $SmC_A^*$  -  $SmC^*$  -  $SmA^*$  - Izo (zwaną dalej "konwencjonalną" sekwencją fazową) oraz z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo [H7]. Zależności grubości warstw smektycznych w funkcji temperatury dla dwóch wymienionych typów mieszanin AFLC, oszacowane na podstawie badań rentgenowskich, są pokazane na rys. 3a. AFLC z sekwencją fazową Kr -  $SmC_A^*$  - Izo posiada grubość warstw smektycznych w niewielkim stopniu zmieniającą się z temperaturą, podczas gdy materiał z "konwencjonalną" sekwencją fazową wykazuje silną tendencję do skurczu warstw smektycznych przy przejściu z fazy ortogonalnej  $SmA^*$  do fazy  $SmC^*$  i  $SmC_A^*$ . Ponadto, w materiałach AFLC z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo wysoki kąt pochylenia direktora  $\theta$  generuje się tuż poniżej przemiany z fazy izotropowej do antyferroelektrycznej (rys. 3b). Powyższe cechy powinny pozwolić na znaczące ograniczenie lub nawet wyeliminowanie powstawania struktury typu "chevron" i związanej z tym niejednorodności ułożenia osi optycznej w materiałach z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo (rys. 3d), w porównaniu do tych z "konwencjonalną" sekwencją fazową (rys. 3c).

Ponadto, w ramach pracy [H7], dokonałem analizy konformacyjnej, metodami chemii kwantowej, dla dwóch typów materiałów AFLC: z „konwencjonalną” sekwencją fazową i z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie długości cząsteczek dla struktury w pełni liniowej i zgiętej. Pozwoliło to na oszacowanie kąta pochylenia direktora na podstawie danych z badań ugięcia promieniowania rentgenowskiego. Otrzymane wyniki wskazują, że wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  dla obu typów materiałów AFLC wyznaczone metodą optyczną (w opisie osiągnięcia do tej pory tylko takie były pokazane) są pomiędzy wyliczonymi wartościami kąta pochylenia direktora, na podstawie danych z badań ugięcia promieniowania rentgenowskiego, dla konformerów liniowych i zgiętych. Najprawdopodobniej oznacza to, że w warstwach smektycznych badanych materiałów AFLC występuje mieszanina tych dwóch rodzajów konformerów lub struktura cząsteczek jest pomiędzy liniową a zgiętą.





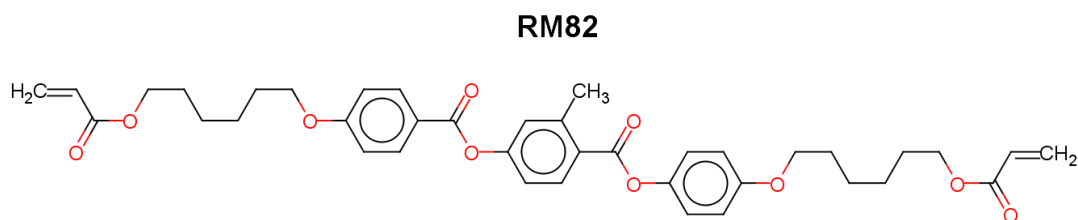
**Rysunek 3.** Doświadczalnie wyznaczona zależność temperaturowa grubości warstwy smektycznej (a) oraz kąta pochylenia direktora  $\theta$  (b) w dwóch typach materiałów AFLC opisanych w pracy [H7] oraz schemat hipotetycznego ułożenia cząsteczek z zaznaczoną osią i indyktrysą optyczną (czarna strzałka i szara elipsoida) w materiałach AFLC z „konwencjonalną” sekwencją fazową: Kr -  $SmC_A^*$  -  $SmC^*$  -  $SmA^*$  - Izo (c) i z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo (d). Sporządzono na podstawie danych z pracy [H7].

W ramach pracy [H7] zsyntezowano również związki na bazie (S)-(+)-1-cykloheksylopropan-2-olu (struktura IV) w celu zwiększenia różnorodności strukturalnej związków z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo, co powinno pozwolić na obniżenie temperatury topnienia ich mieszanin. Okazało się, że związki tego typu posiadają bezpośrednie przejście fazowe z fazy antyferroelektrycznej do izotropowej nie tylko dla propylenowego ( $m=3$ ), ale i pentylowego ( $m=5$ ) łącznika oligometylenowego w niechiralnym łańcuchu terminalnym. Pozwoliło mi to na zaprojektowanie i otrzymanie mieszanin z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo, charakteryzujących się bardzo szerokim zakresem temperaturowym fazy antyferroelektrycznej i temperaturami topnienia dużo niższymi niż 15,0°C [H7].

### C. Mieszaniny stabilizowane siecią polimerową

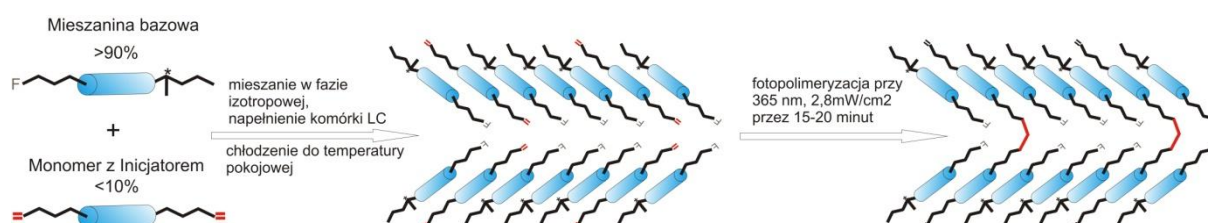
Po zaprojektowaniu i otrzymaniu zestawu mieszanin z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo i z "konwencjonalną" sekwencją fazową, z wykorzystaniem związków opisanych

w pracach [H6] i [H7] i innych otrzymanych w Instytucie Chemii WAT [36-38], zbadałem wpływ tworzenia sieci polimerowej na właściwości fizykochemiczne i elektrooptyczne otrzymanych mieszanin [H8, H10]. W pierwszym etapie tych badań użyłem do polimeryzacji jedynie komercyjnego monomeru **RM82** o wzorze strukturalnym i temperaturach przemian fazowych (w °C) zaprezentowanych poniżej.



Kr 80,0 N 118,0 Izo

Do przygotowania materiałów AFLC stabilizowanych polimerem (PSAFLCs) użyłem zmodyfikowanej procedury opisanej w pracy [39]. Niewielką ilość (4,0% wag.) monomeru **RM82** wraz z fotoinicjatorem **Irgacure 654** (z firmy Ciba, użyty w ilości 10,0% wag. stężenia monomeru) dodawałem do mieszanin bazowych AFLC. Tak przygotowane materiały były mieszane w fazie izotropowej w celu uzyskania jednorodnego składu w całej próbce, a następnie, w tej samej temperaturze, wprowadzane do komórki LC. Po otrzymaniu, tak dobrej jak to możliwe dla danego materiału AFLC, jednorodnej struktury stabilizowanej powierzchnią w stanie antyklinicznym - AF, monomer był poddawany procesowi fotopolimeryzacji przez 15-20 minut przy użyciu fali elektromagnetycznej o mocy  $2,8 \text{ mW/cm}^2$  i długości 365 nm. Materiały AFLCs charakteryzowałem przed i po procesie polimeryzacji w celu zbadania wpływu obecności sieci polimerowej na ich właściwości. Użyta zoptymalizowana procedura przygotowywania PSAFLCs wraz z hipotetycznym sposobem ułożenia cząsteczek zostały schematycznie przedstawione na rys. 4.



**Rysunek 4.** Schemat procedury otrzymywania PSAFLCs z hipotetycznym ułożeniem cząsteczek.

Do szczegółowych badań opisanych w pracy [H8] wybrałem dwie mieszaniny charakteryzujące się szerokim zakresem temperaturowym fazy antyferroelektrycznej

z "konwencjonalną" sekwencją fazową o akronimach **W-306** i **W-310** i dwie mieszaniny z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo o akronimach **W-433** i **W-434** (Tabela 7).

**Tabela 7.** Skład mieszanin, wybranych do badań opisanych w pracy [H8], wraz z temperaturami ich przemian fazowych.

Akronim mieszaniny	Akronim związku	n	m	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	k	l	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	r	t	Skład [% wag.]	Temperatury [°C] przemian fazowych w grzaniu
<b>W-433</b>	<b>IIj<sup>§</sup></b>	3	7	F	H	0	1	H	H	1	6	15,60	Kr <-30 $SmC_A^*$ 74,8-87,2 Iso
	<b>IIIg(S)</b>	3	5	H	F	0	1	H	H	2	5	07,52	
	<b>IIIh(S)</b>	3	3	H	H	0	1	H	H	2	5	14,03	
	<b>IIIi(S)</b>	4	3	H	F	0	1	H	H	1	6	31,60	
	<b>IVa(S)</b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	1	31,25	
<b>W-434</b>	<b>IIIc(S)<sup>^</sup></b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	4	23,27	Kr <-30 $SmC_A^*$ 73,8-89,2 Iso
	<b>IIIg(S)</b>	3	5	H	F	0	1	H	H	2	5	16,49	
	<b>IIIj(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	H	1	7	21,67	
	<b>IIIi(S)</b>	4	3	H	F	0	1	H	H	1	6	36,83	
	<b>IVb(S)</b>	3	7	H	H	0	1	H	H	1	1	01,74	
<b>W-306</b>	<b>IIIh(S)</b>	3	2	H	H	0	1	H	H	1	6	10,00	Kr <-30 $SmC_A^*$ 102,0 $SmC^*$ 113,8 $SmA^*$ 115,4 Iso
	<b>IIIi(S)</b>	3	2	F	H	0	1	H	H	1	6	10,00	
	<b>IIIm(S)</b>	3	7	H	F	0	1	H	H	1	6	40,00	
	<b>IIIn(S)</b>	3	6	H	F	0	1	H	H	1	6	40,00	
<b>W-310</b>	<b>IIj<sup>§</sup></b>	3	7	F	H	0	1	H	H	1	6	47,25	Kr <-30 $SmC_A^*$ 90,4 $SmC^*$ 96,1 $SmA^*$ 98,1 Iso
	<b>IIe<sup>§</sup></b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	6	42,75	
	<b>IIIm(S)</b>	3	7	H	F	0	1	H	H	1	6	10,00	

§ - związki przedstawione również w Tabeli 2

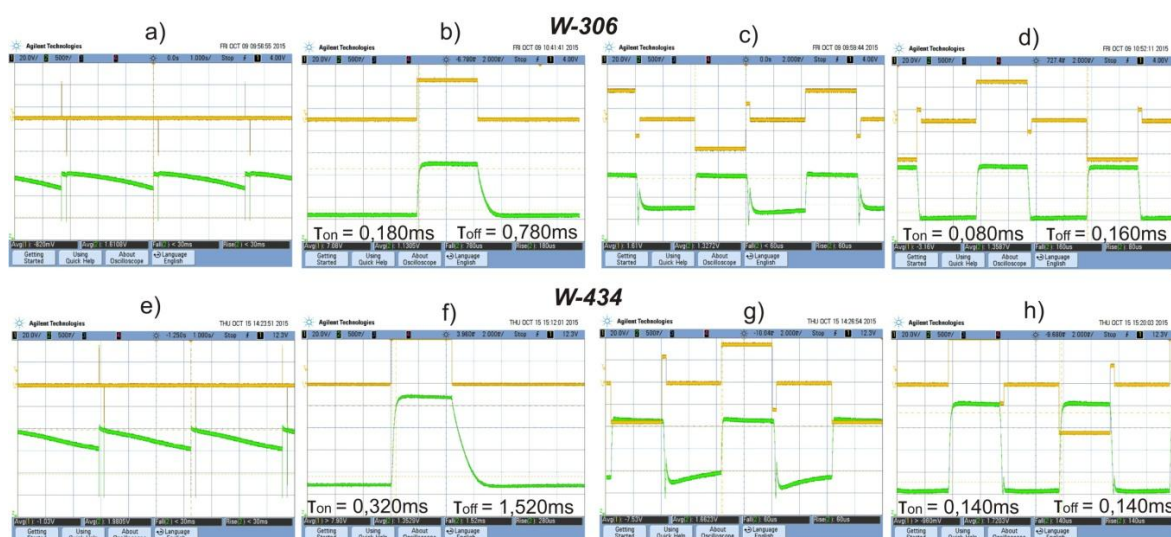
^ - związek przedstawiony również w Tabeli 5

W szerokim zakresie temperatur, obejmującym temperaturę pokojową, wszystkie opracowane mieszaniny (**W-306**, **W-310**, **W-433**, **W-434**) wykazują pożądany skok helisy  $p$ , to znaczy wartości skoku helisy są znacznie większe niż grubość komórki LC  $d = 1,5 \mu m$ . W konsekwencji ułatwia to uzyskanie pełnej stabilizacji powierzchnią warstw smektycznych badanych mieszanin w komórce LC. Dla wszystkich mieszanin z dodatkiem monomeru i inicjatora, kąt pochylenia direktora  $\theta$  osiąga stałą wartość między  $43^\circ$  a  $44^\circ$ , a wartość polaryzacji spontanicznej  $P_S$  wynosi około  $250 \text{ nC/cm}^2$  w  $T = 30,0^\circ\text{C}$ . Po spolimeryzowaniu monomeru i utworzeniu sieci polimerowej wartości zarówno kąta pochylenia direktora, jak i polaryzacji spontanicznej, ulegają zmniejszeniu, a ich charakterystyka temperaturowa ulega wysyceniu, zwłaszcza w przypadku polaryzacji spontanicznej. Można to wyjaśnić oddziaływaniami między cząsteczkami LC a siecią polimerową, które utrudniają zmianę

orientacji cząsteczek w pobliżu polimeru, w przeciwieństwie do całkowitego przełączania cząsteczek w objętości ośrodka LC [30,40]. Kąt pochylenia direktora  $\theta$  w opracowanych PSAFLCs zmniejszył się o około  $2^\circ$ , ale nadal jest wyższy niż  $40^\circ$  w  $T = 30,0^\circ\text{C}$ . W mieszaninach z „konwencjonalną” sekwencją fazową (**W-306** i **W-310**) po polimeryzacji kąt  $\theta$  wynosi około  $30^\circ$  przy przemianie fazowej  $\text{SmA}^*-\text{SmC}^*$ , a jego zmiana z temperaturą jest gwałtowna tuż poniżej tej przemiany. Z kolei w mieszaninach z bezpośrednim przejściem fazowym  $\text{SmC}_A^* - \text{Izo}$  (**W-433** i **W-434**) kąt  $\theta$  wynosi prawie  $40^\circ$  przy przemianie z fazy izotropowej. Następnie z obniżaniem temperatury zmienia się on o zaledwie  $3^\circ$  do  $4^\circ$  w całym zakresie temperaturowym fazy  $\text{SmC}_A^*$ . Opisane charakterystyki temperaturowe są zbliżone do tych przedstawionych na rys. 3b i są kolejnym przykładem potwierdzającym zaletę materiałów LC z bezpośrednim przejściem fazowym  $\text{SmC}_A^* - \text{Izo}$ , również po ich sieciowaniu. We wszystkich czterech mieszaninach wartości polaryzacji spontanicznej po utworzeniu sieci polimerowej zmniejszają się do około  $200 \text{ nC/cm}^2$  w  $T = 30,0^\circ\text{C}$ .

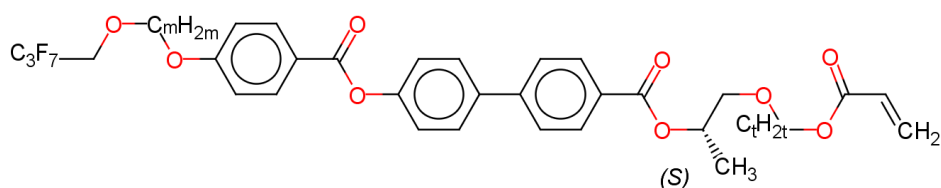
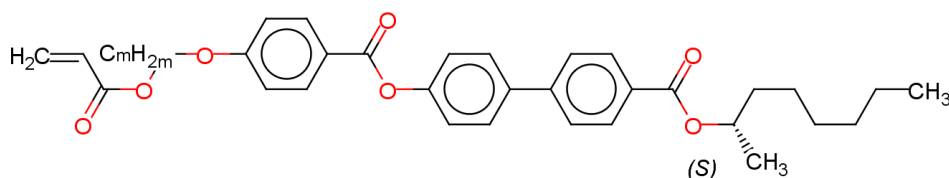
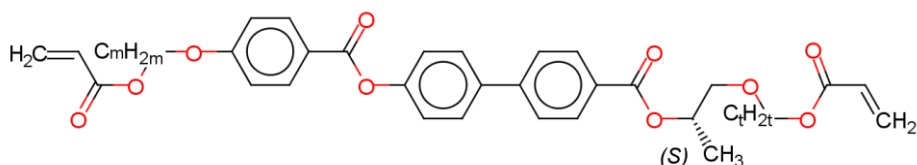
Po użyciu sygnału sterującego I składającego się z prostokątnych impulsów elektrycznych o przeciwnych znakach (o amplitudzie  $\pm 15 - 35 \text{ V}$  i czasie trwania  $4.4 \text{ ms}$ ) oddzielonych przerwą o zerowym napięciu (o czasie trwania  $160 \text{ ms}$  i  $4800 \text{ ms}$ ), relaksacja do ciemnego stanu antyklinicznego – AF w komórce LC po wyłączeniu napięcia jest bardzo wolna (powyżej  $3,0 \text{ s}$ ) dla wszystkich badanych mieszanin w efekcie SSAFLC przed stabilizacją polimerem (patrz przykładowe wyniki dla mieszaniny **W-310** i **W-434** na rys. 5a i e). Dla tego samego sygnału sterującego, po utworzeniu sieci polimerowej w materiałach AFLC, mieszaniny o "konwencjonalnej" sekwencji fazowej wykazują krótsze czasy wyłączenia  $\tau_{off}$  od tych z bezpośrednim przejściem fazowym  $\text{SmC}_A^* - \text{Izo}$  (rys. 5b i f). Na pierwszy rzut oka wydaje się to być sprzeczne z postawionym założeniem, że materiały LC bez fazy  $\text{SmC}^*$  powinny szybciej relaksować do stanu antyklinicznego – AF bez pola elektrycznego, ze względu na zmniejszenie metastabilności stanu synklicznego – F. Należy jednak zauważyć, że zarówno mieszanina **W-433**, jak i **W-434**, zawierają związki z objętościowymi elementami strukturalnymi w chiralnym łańcuchu terminalnym, na przykład grupą etylową przy atomie chiralnym lub pierścieniem cykloheksylowym (związki **IIIg(S)**, **IIIh(S)**, **IVa(S)**, **IVb(S)**; Tabela 7). Tego typu grupy objętościowe w budowie łańcucha terminalnego zwiększają znacząco lepkość LC i tym samym wydłużają czas wyłączenia  $\tau_{off}$  w efekcie SSAFLC. Z drugiej strony, czas  $\tau_{off}$  mieszanin bez grup objętościowych w łańcuchu terminalnym (**W-306** i **W-310**) jest tylko około dwa razy krótszy w porównaniu do mieszanin z tymi grupami (**W-433** i **W-434**). Może to wskazywać, że występuje jednak pozytywny wpływ braku fazy synklicznej w mieszaninach **W-433** i **W-434** na szybkość relaksacji do stanu antyklinicznego - AF w efekcie SSAFLC. Inny zastosowany w pracy [H8] sygnał sterujący II składa się, jak poprzedni, z prostych impulsów sterujących (o amplitudzie  $\pm 15 - 40 \text{ V}$  i czasie trwania

3,8 ms) po których dodatkowo występują impulsy o przeciwnej polaryzacji i niewielkiej amplitudzie oraz czasie trwania ( $\pm 5 - 9$  V, czas trwania 0,3 ms), a następnie przerwa o zerowym napięciu (o czasie trwania 4,0 ms). W przypadku użycia sygnału sterującego II opracowane mieszaniny AFLC przed stabilizacją polimerową wykazują szybsze przełączanie ze stanu synklinicznego - F, w porównaniu do tego po zastosowaniu sygnału sterującego I, ale stan antykliniczny – AF nie jest w pełni wykształcony pomiędzy impulsami sterującymi (rys. 5c, g). Po utworzeniu sieci polimerowej natomiast, opracowane materiały AFLC posiadają odpowiedni kształt krzywych odpowiedzi optycznej z czasami włączania i wyłączenia rzędu 100-200  $\mu$ s (rys. 5d i h). Ponadto, na podstawie odpowiedzi elektrooptycznych w domenie napięcia pokazanych w pracy [H8] można stwierdzić, że użycie stabilizowanych polimerem AFLCs z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo, w porównaniu do tych z "konwencjonalną" sekwencją fazową generuje bardziej stabilne i symetryczne poziomy szarości w efekcie SSAFLC.



**Rysunek 5.** Odpowiedź elektrooptyczna w domenie czasu (zielona linia) na przyłożone napięcie (żółta linia) przed (a, c, e, g,) i po polimeryzacji (b, d, f, h,) dla sygnału sterującego I (a, b, e, f) i II (c, d, g, h), w komórce LC z materiałem **W-306** (a, b, c, d) i **W-434** (e, f, g, h). Opracowano na podstawie danych z pracy [H8].

W ostatnim etapie podjętych badań, w ramach omawianego osiągnięcia, zbadałem wpływ struktury monomerów i ich stężenia na właściwości fizykochemiczne oraz elektrooptyczne PSAFLCs składających się z mieszanin AFLC o różnej sekwencji fazowej. Do tego celu zostało otrzymane kilka dwu- i czterofunkcyjnych monomerów ze sztywnym rdzeniem złożonym z benzoesanu bifenylu i strukturze o dużym podobieństwie do struktur składników mieszanin bazowych AFLC [H9]. Ogólne wzory strukturalne otrzymanych monomerów w ramach pracy [H9] są pokazane poniżej.

**V****VI****VII**

Spośród grup zdolnych do polimeryzacji została wybrana grupa akrylanowa, ze względu na jej dużą szybkość i wysoki stopień polimeryzacji pod wpływem promieniowania UV, w obecności niewielkiej ilości fotoinicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej. W Tabeli 8 zostały przedstawione temperatury przemian fazowych dla wybranych monomerów otrzymanych w ramach pracy [H9].

**Tabela 8.** Otrzymane monomery dwu- i czterofunkcyjne, wybrane do opracowania stabilizowanych polimerem materiałów AFLC, oraz ich temperatury przemian fazowych. Opracowano na podstawie danych z pracy [H9].

Akronim związku	m	t	Temperatury [°C] przemian fazowych w cyklu grzania
<b>Va</b>	3	5	Kr 48,6 SmA* samorzutnie polimeryzuje powyżej 65,0
<b>Vla</b>	6	-	Kr 51,9 SmC* 69,1 SmA* 94,6 Izo
<b>VIIa</b>	6	5	Kr 28,1 SmA* 77,4 Izo

Wszystkie opisane w ramach pracy [H9] monomery są mezogenami i posiadają fazy smektyczne ortogonalne lub skośne i ortogonalne. Monomery dwufunkcyjne z grupą akrylanową na końcu terminalnego łańcucha chiralnego wykazują szeroki zakres temperaturowy ortogonalnej fazy SmA\* (patrz związek **Va** w Tabeli 8) i w pewnych przypadkach również monotropowe skośne fazy smektyczne [H9]. Monomery z tym samym

typem funkcyjności, ale z grupą akrylanową na końcu niechiralnego łańcucha terminalnego charakteryzują się obecnością enancjotropowej fazy  $SmC^*$  i/lub  $SmC_A^*$  (np. **Vla**). W przypadku monomerów czterofunkcyjnych zaobserwowałem fazę  $SmA^*$  z relatywnie niskimi temperaturami topnienia (np. **VIIa**).

Do badań w ramach pracy [H10] wybrałem jedną mieszaninę z "konwencjonalną" sekwencją fazową (**W-443**) i jedną z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo (**W-449**). Skład mieszanin wraz z temperaturami przemian fazowych zostały pokazane w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Skład mieszanin, wybranych do badań opisanych w pracy [H10], wraz z temperaturami ich przemian fazowych.

Akronim mieszaniny	Akronim związku	n	m	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	k	l	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	r	t	Skład [% wag.]	Temperatury [°C] przemian fazowych w grzaniu
<b>W-443</b>	<b>IIIc(S)<sup>^</sup></b>	3	5	H	F	0	1	H	H	1	4	50,00	Kr < -20,0 $SmC_A^*$ 102,3 $SmC^*$ 111,7 $SmA^*$ 115,2 Izo
	<b>IIIo(S)</b>	3	6	F	H	0	1	H	H	1	6	30,00	
	<b>IIIp(S)</b>	3	5	F	H	0	1	H	H	1	6	20,00	
<b>W-449</b>	<b>IIIq(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	H	1	4	18,78	Kr < -20,0 $SmC_A^*$ 89,1 Izo
	<b>IIIr(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	H	1	5	22,44	
	<b>IIIs(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	H	1	6	25,29	
	<b>IIIt(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	H	1	8	12,24	
	<b>IIIu(S)</b>	3	3	H	H	0	1	H	F	1	8	14,65	
	<b>IIIw(S)</b>	3	3	H	F	0	1	H	F	1	8	06,60	

<sup>^</sup> - związek przedstawiony również w Tabeli 5

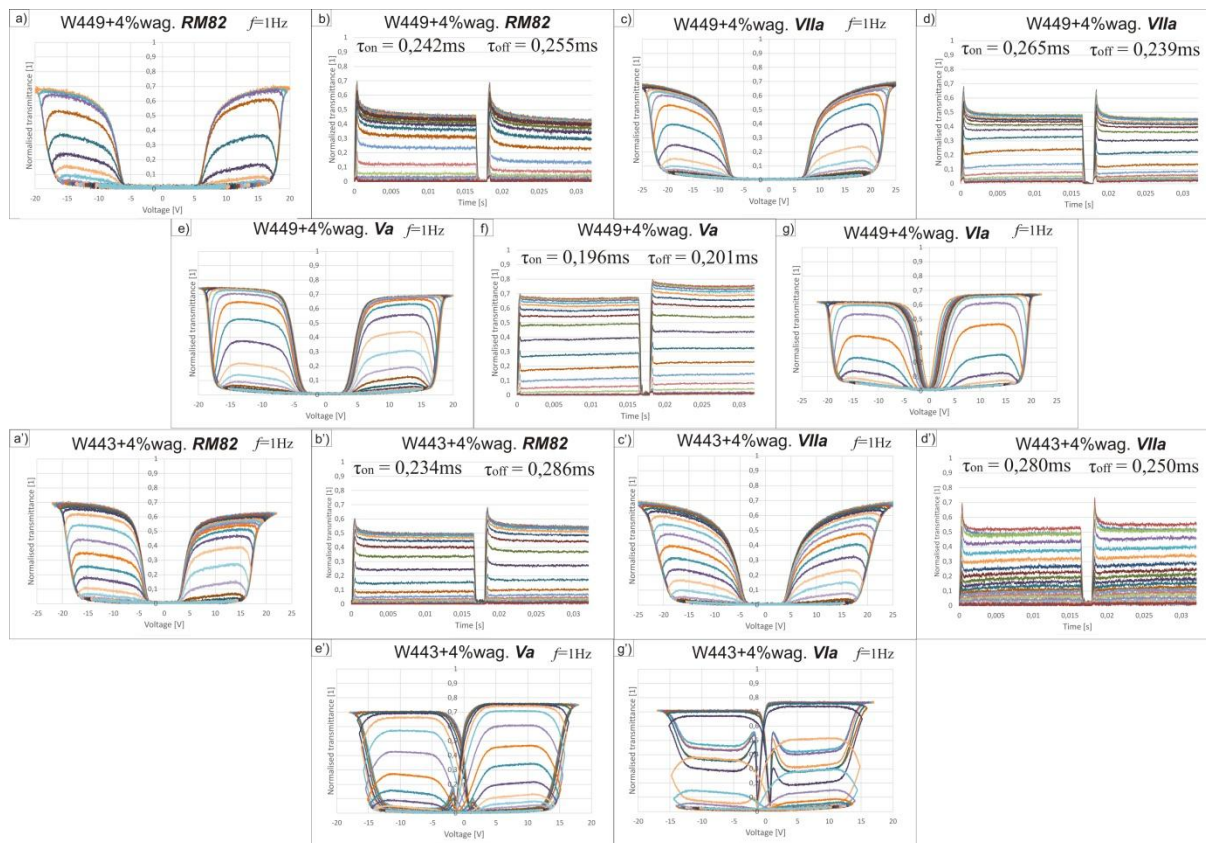
Składniki mieszanin **W-443** i **W-449** różnią się jedynie długością łańcuchów terminalnych i stopniem lateralnego podstawienia atomami fluoru w różnych miejscach sztywnego rdzenia. Tak duże podobieństwo strukturalne składników mieszanin pozwoliło mi w pracy [H10] na zbadanie głównie wpływu sekwencji fazowej, a nie składu mieszanin na ich właściwości. Obie przygotowane mieszaniny charakteryzują się szerokim zakresem temperaturowym fazy antyferroelektrycznej i bardzo niską temperaturą topnienia (poniżej -20,0°C).

W celu znalezienia korelacji pomiędzy strukturą i stopniem funkcyjności monomerów a właściwościami fizykochemicznymi i elektrooptycznymi mieszanin bazowych ALFC, przed i po stabilizacji polimerem w fazie antyferroelektrycznej, wybrałem jeden niechiralny **RM82** i trzy chiralne (**Va**, **Vla** i **VIIa**; Tabela 8) monomery o strukturze chemicznej podobnej do struktury składników mieszanin **W-443** i **W-449**. Warunki prowadzenia procesu polimeryzacji oraz użyty inicjator były takie same jak przedstawione przy opisie pracy [H8].

W przypadku mieszaniny **W-449** stabilizacja polimerem powoduje znaczący wzrost górnej granicy temperaturowej występowania fazy  $SmC_A^*$ , przy niższych stężeniach monomerów, w porównaniu do mieszaniny **W-443**. Monomer **RM82** w największym stopniu destabilizuje fazę antyferroelektryczną mieszanin AFLC przy wyższych stężeniach. Dodawanie monomerów, szczególnie tych czterofunkcyjnych, do mieszaniny AFLC zwiększa ich skok helisy  $p$  w niskich temperaturach i obniża temperaturę inwersji skrętności helisy. Są to pozytywne efekty w kontekście otrzymania geometrii stabilizowanej powierzchnią materiału AFLC w komórce LC. Należy przy tym zaznaczyć, że opracowane mieszaniny, zarówno przed jak i po dodaniu monomerów, posiadają relatywnie niski skok helisy  $p$  w temperaturze pokojowej. Monomery czterofunkcyjne (**RM82** i **VIIa**) obniżają kąt pochylenia direktora  $\theta$  i polaryzację spontaniczną  $P_S$  w niskich temperaturach oraz wypłaszczają ich temperaturowe zależności, w większym stopniu niż monomery dwufunkcyjne (**Va** i **VIa**), w mieszaninach AFLC po stabilizacji polimerem. Różnicę tę można tłumaczyć odmienną budową sieci polimerowej utworzonej z tych dwóch typów monomerów o różnej funkcyjności. Same zjawiska dotyczące  $\theta$  i  $P_S$  mieszanin AFLC po polimeryzacji są związane z oddziaływaniami cząsteczek LC w obszarze w pobliżu sieci polimerowej, co zostało omówione wcześniej w opisie wyników pracy [H8]. Silne ustabilizowanie wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  w PSAFLC otrzymanych z czterofunkcyjnych monomerów potwierdza również, że utworzona w nich sieć polimerowa silnie stabilizuje strukturę AFLC. Wszystkie PSAFLCs składające się z mieszanin **W-443** lub **W-449** wykazują duże wartości kąta pochylenia direktora  $\theta$  (powyżej  $40^\circ$ ) oraz wartości polaryzacji spontanicznej  $P_S$  pomiędzy  $330 \text{ nC/cm}^2$  i  $250 \text{ nC/cm}^2$  w temperaturze pokojowej. Wszystkie przebadane w pracy [H10] materiały PSAFLC –oprócz tych bazujących na mieszaninie **W-443** i dwufunkcyjnych monomerach– charakteryzują się pełną relaksacją ze stanu synklicznego - F do stanu antyklinicznego - AF, po użyciu trójkątnego sygnału sterującego o częstotliwości 1,0 Hz, i symetrycznymi czasami przełączania w efekcie SSAFLC (rys. 6). Przy czym należy zwrócić uwagę, że ze względu na dużą asymetrię w poziomie transmitancji zarówno po użyciu pośrednich pól elektrycznych ( $E_i$ ), jak i pola elektrycznego wysycenia ( $E_{sat}$ ), kształty odpowiedzi elektrooptycznej w domenie napięcia dla stabilizowanej polimerem mieszaniny **W-449** z monomerami **Va** i **VIa** są dalekie od modelowego (porównaj rys. 1d i rys. 6e, g). Wada ta może być związana z budową sieci polimerowej utworzonej z monomerów dwufunkcyjnych, która jest prawdopodobnie inna od tej utworzonej z monomerów czterofunkcyjnych. Wyniki opisane w pracy [H10] potwierdziły, że zwiększenie udziału sieci polimerowej w mieszaninach AFLC, w efekcie SSAFLC, powoduje zmniejszenie stabilności poziomów transmitancji w odpowiedzi elektrooptycznej w domenie napięcia (rys. 7a, b i c) i stąd obniżenie transmitancji zarówno stanu wysycenia (stanu synklicznego - F), jaki i stanów pośrednich w odpowiedzi



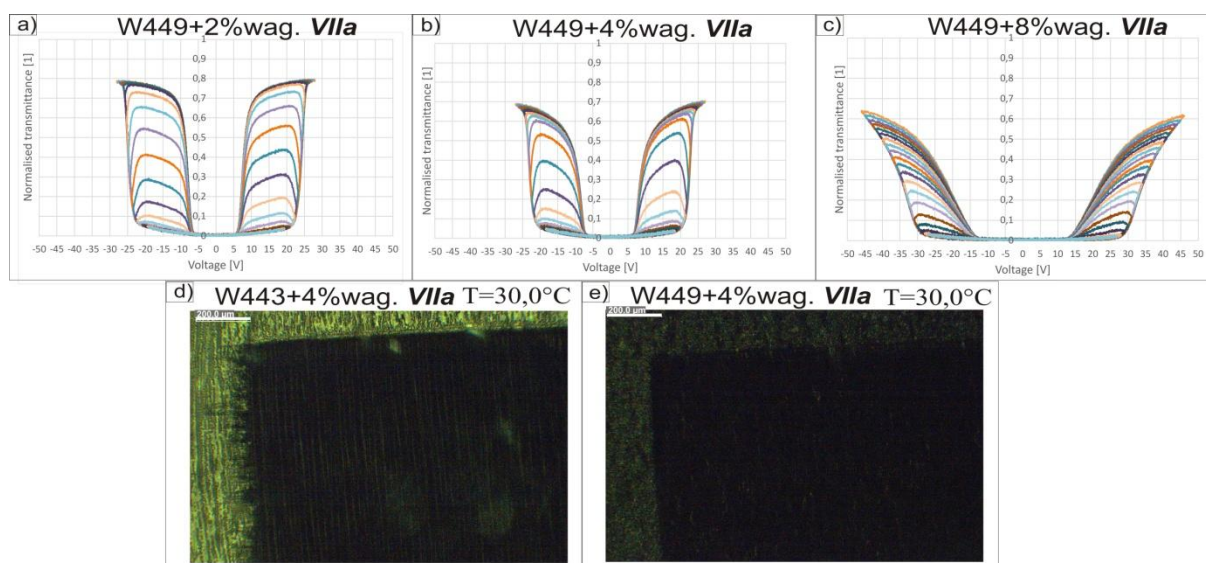
elektrooptycznej w domenie czasu [H10]. Sygnał sterujący, użyty w pracy [H10] do otrzymania odpowiedzi elektrooptycznych w domenie czasu, jest podobny do sygnału II, z tym, że w celu otrzymania poziomów szarości impuls sterujący został podzielony na tzw. impuls wyboru i impuls podtrzymania [29].



**Rysunek 6.** Odpowiedź elektrooptyczna w domenie napięcia (a, c, e, g, a', c', e', g') i czasu (b, d, f, b', d') w komórce LC z PSALFCs otrzymanych z mieszanki **W-449** (a, b, c, d, e, f, g) lub **W-443** (a', b', c', d', e', g') oraz monomeru **RM82** (a, b, a', b'), **VIIa** (c, d, c', d'), **Va** (e, f, e') lub **VIIa** (g, g'). Odpowiedź elektrooptyczna w domenie czasu nie została pokazana dla materiałów gdzie stan antykliniczny – AF nie jest w pełni wykształcony pomiędzy impulsami sterującymi. Opracowano na podstawie danych z pracy [H10].

W porównaniu do mieszanki **W-443**, stabilizowana polimerem mieszanka **W-449**, posiadająca bezpośrednie przejście fazowe  $SmC_A^*$  - Izo, charakteryzuje się: (i) szerszym zakresem napięć, w których występuje stan antykliniczny - AF (wyższym polem elektrycznym podtrzymania,  $E_h$ ) w odpowiedzi elektrooptycznej w domenie napięcia (porównaj rys. 6a, c, e, g i rys. 6a', c', e', g'); (ii) pełną relaksacją do stanu antyklinicznego - AF nawet po użyciu monomerów dwufunkcyjnych (rys. 6e, g); (iii) krótszymi czasami wyłączenia  $\tau_{off}$  (porównaj rys. 6b, d i Rys. 6b', d') i (iv) lepszą jakością uporządkowania w komórce LC (rys. 7d i e). Jediną zaobserwowaną wadą mieszanki **W-449** w kontekście tworzenia PSALFCs wykorzystywanych w efekcie SSAFLC jest asymetria poziomów szarości dla dodatnich

i ujemnych cykli sygnału sterującego (rys. 6b, d i f). Można to wytłumaczyć bardzo krótkim skokiem helisy  $p$  mieszaniny **W-449** w temperaturze pokojowej. Podobny efekt opisano w [25]. Niemniej jednak wszystkie wymienione zalety materiałów na bazie mieszaniny **W-449** potwierdzają jednoznacznie, że AFLCs z bezpośrednim przejściem fazowym  $SmC_A^*$  - Izo promują bardziej stan antykliniczny - AF i lepsze uporządkowanie, z mniejszym udziałem struktury typu "chevron", w komórce LC, w porównaniu do AFLCs z "konwencjonalną" sekwencją fazową. Ponadto, PSAFLCs otrzymane z mieszaniny **W-449** z 4,0% wag. monomeru **VIIa** mogą być sterowane bez konieczności modyfikacji sygnału sterującego w szerszym zakresie temperatur.



**Rysunek 7.** Odpowiedź elektrooptyczna w domenie napięcia dla PSAFLCs otrzymanych z mieszaniny **W-449** i monomeru **VIIa** o zawartości 2,0% wag. (a), 4,0% wag. (b) i 8,0% wag. (c). Mikrofotografie tekstur PSAFLCs otrzymanych z mieszaniny **W-443** (d) lub **W-449** (e) oraz monomeru **VIIa** o zawartości 4,0 % wag, uzyskane w komórce LC w  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Opracowano na podstawie danych z pracy [H10].

## V. Podsumowanie

Za swoje największe osiągnięcia w przedstawionej serii publikacji dotyczącej mieszanin z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną [H1-H4] uważam:

- zbadanie, poprzez analizę wyników eksperymentalnych i obliczenia metodami chemii kwantowej, wpływu struktury chiralnych domieszek oligofenyłowych na właściwości nowo skomponowanej mieszaniny bazowej składającej się ze związków pirymidynowych, co pozwoliło na opracowanie mieszanin odpowiednich do efektów SSFLC i DHFLC [H1];
- opracowanie metody przygotowania i zaprojektowanie mieszanin posiadających bardzo niską temperaturę topnienia i krótki skok helisy (poniżej 180 nm), wysoki kąt pochylenia

dyrektora (około  $40^\circ$ ), oraz umiarkowane wartości polaryzacji spontanicznej ( $120\text{--}150\text{ nC/cm}^2$ ) w temperaturze pokojowej, co w połączeniu z bardzo dobrą chemiczną stabilnością i kompatybilnością strukturalną składników, czyni opracowane mieszaniny idealnymi kandydatami do zastosowań w efekcie DHFLC [H2-H4];

- zaprojektowanie i otrzymanie mieszanin, które znalazły zastosowanie w przetwornikach elektrooptycznych pracujących w komercyjnie dostępnych urządzeniach.

Za swoje największe osiągnięcia w przedstawionej serii publikacji dotyczącej mieszanin z szerokotemperaturową fazą antyferroelektryczną [H5-H10] uważam:

- zbadanie wpływu domieszkowania mieszaniny bazowej AFLC, związkami o przeciwnej konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla, na właściwości fizykochemiczne oraz elektrooptyczne i na tej podstawie zweryfikowanie użyteczności tego sposobu przygotowanie mieszanin do efektu SSAFLC [H5];
- zaprojektowanie i otrzymanie szeregu mieszanin AFLC z bezpośrednim przejściem fazowym  $\text{SmC}_A^*$  - Izo i niską temperaturą topnienia [H6, H7, H8, H10];
- przedstawienie doświadczalnych dowodów na to, że materiały AFLC z bezpośrednim przejściem fazowym  $\text{SmC}_A^*$  - Izo charakteryzują się znikomym skurczem warstw smektycznych z temperaturą i generują wysoki kąt pochylenia dyrektora tuż poniżej przemiany z fazy izotropowej [H7];
- zaprojektowanie i otrzymanie, według zoptymalizowanej metody (rys. 4), stabilizowanych polimerem AFLCs charakteryzujących się symetrycznymi czasami przełączania rzędu  $100\text{--}200\ \mu\text{s}$  w komórce LC o grubości  $1,5\ \mu\text{m}$ , w efekcie SSAFLC [H8], co jest według mojej wiedzy unikatowe, porównując parametry elektrooptyczne innych opracowanych do tej pory materiałów AFLC;
- zbadanie wpływu monomerów ciekłokrystalicznych o różnej strukturze i funkcyjności [H9] na właściwości fizykochemiczne oraz elektrooptyczne PSAFLCs składających się z mieszanin AFLC o różnej sekwencji fazowej [H10];
- potwierdzenie hipotezy badawczej, że możliwe jest uzyskanie dobrego stanu ciemnego w komórce LC i zmniejszenie metastabilności indukowanego polem stanu synklinicznego - F (poprzez promowanie stanu antyklinicznego - AF) w efekcie SSAFLC przy użyciu materiałów AFLC o kącie pochylenia dyrektora mniejszym o około  $2\text{--}4^\circ$  niż w ortokonicznych AFLC, ale z bezpośrednim przejściem fazowym z fazy antyferroelektrycznej do izotropowej [H10].

Ponadto stwierdzam, że osiągnięto główny cel badań jakim było zaprojektowanie i otrzymanie nowych materiałów ciekłokrystalicznych o szerokim zakresie temperaturowym

występowania fazy ferroelektrycznej lub antyferroelektrycznej oraz scharakteryzowanie i zoptymalizowanie ich właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych, tak aby mogły być one zastosowane w efektach DH(A)FLC lub SS(A)FLC. Opracowane materiały charakteryzują się lepszymi parametrami elektrooptycznymi od wcześniej znanych. Część z nich została wykorzystana w urządzeniach produkowanych przez firmy Lasertex i Zedelef.

## VI. Literatura

- [1] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 38–68.
- [2] Z. He, Y.-H. Lee, F. Gou, D. Franklin, D. Chanda, S.-T. Wu, Polarization-independent phase modulators enabled by two-photon polymerization, *Opt. Express* 2017, 25(26), 33688–33694.
- [3] J.M. Otón, E. Otón, X. Quintana, M.A. Geday, Liquid crystal phase-only devices, *J. Mol. Liq.* 2018, 267, 469–483.
- [4] J. F. Algorri, N. Bennis, V. Urruchi, P. Morawiak, J. M. Sánchez-Pena, and L. R. Jaroszewicz, Tunable liquid crystal multifocal microlens array, *Sci. Rep.* 2017, 7, 17318.
- [5] J.P.F. Lagerwall, G. Scalia, A new era for liquid crystal research: applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology, *Curr. Appl. Phys.* 2012, 12, 1387–1412.
- [6] B. Rožič, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, T. Hegman, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, E. Lacaze, Oriented gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects. *ACS Nano.* 2017,11, 6728–6738.
- [7] J.P.F. Lagerwall, G. Scalia, *Liquid Crystals with Nano and Microparticles. Vol. 2.* World Scientific; Singapore: 2017, 920p
- [8] A. Bubnov, A. Bobrovsky, I. Rychetský, L. Fekete, V. Hamplová, Self-Assembling Behavior of Smart Nanocomposite System: Ferroelectric Liquid Crystal Confined by Stretched Porous Polyethylene Film, *Nanomaterials* 2020, 10(8), 1498.
- [9] J. Donelan, The state of 8K, *Information DISPLAY.* 2019, 35(1), 17-19.
- [10] LA. Beresnev, VG. Chigrinov, DI. Dergachev, EP. Poshidaev, J. Fünfschilling, M. Schadt, Deformed helix ferroelectric liquid crystal display: a new electrooptic mode in ferroelectric chiral smectic C\* liquid crystals, *Liq. Cryst.* 1989, 5, 1171-1177.
- [11] E.P. Pozhidaev, V.V. Vashchenko, V. V. Mikhailenko, A.I. Krivoshey, V.A. Barbashov, L. Shi, A.K. Srivastava, V.G. Chigrinov, H.S. Kwok, Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid

crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid, *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 10339.

[12] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.* 1980, 36, 899-901.

[13] A.D.L. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989, 28, L1265.

[14] Q. Guo, Z. Brodzeli, EP. Pozhidaev, F. Fan, VG. Chigrinov, HS. Kwok, L. Silvestri, F. Ladouceur, Fast electrooptical mode in photoaligned reflective deformed helix ferroelectric liquid crystal cells, *Opt. Lett.* 2012, 37(12), 2343-2345.

[15] SP. Kotova, SA. Samagin, EP. Pozhidaev, AD. Kiselev, Light modulation in planar aligned short-pitch deformed-helix ferroelectric liquid crystals, *Phys. Rev. E.* 2015, 92, 062502.

[16] V. Mikhailenko, A. Krivoshey, E. Pozhidaev, E. Popova, A. Fedoryako, S. Gamzaeva, V. Barbashov, AK. Srivastava, HS. Kwok, V. Vashchenko, The nano-scale pitch ferroelectric liquid crystal materials for modern display and photonic application employing highly effective chiral components: Trifluoromethylalkyl diesters of p-terphenyldicarboxylic acid, *J. Mol. Liq.* 2019, 281, 186-195.

[17] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals, *J Mater Chem.* 1994, 4, 997–1016.

[18] J. Fournier, B. Verweire, Domains and domain switching in antiferroelectric liquid crystal displays, *Ferroelectrics* 1998, 213, 159–169.

[19] R. Beccherelli, S.J. Elston, Alignment of antiferroelectric liquid crystals for high contrast displays, *Displays* 2000, 276, 185–190.

[20] S.T. Lagerwall, K. D'havé, P. Rudquist, Future Antiferroelectric Liquid Crystal Displays, *SID Symposium Digest of Technical Papers* 2001, 32, 120–123.

[21] I. Nishiyama, J. Yamamoto, J.W.Ggoodby, H. Yokoyama, Ferrielectric and antiferroelectric chiral twin liquid crystals showing a stable chiral nematic phase, *Liq. Cryst.* 2002, 29(11), 1409-1423.

[22] P. Rudquist, J.G. Meier, J.P.F. Lagerwall, K. D'Havé, S.T. Lagerwall, Tilt plane orientation in antiferroelectric liquid crystal cells and the origin of the pretransitional effect, *Phys. Rev. E* 2002, 66, 061708.

[23] K. D'havé, P. Rudquist, S.T. Lagerwall, H. Pauwels, W. Drzewiński, R. Dąbrowski, Solution of the dark state problem in antiferroelectric liquid crystal displays, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 3528–3530.

[24] P. Rudquist, Orthoconic antiferroelectric liquid crystals, *Liq. Cryst.* 2013, 40, 1678-1697.

- [25] R. Dąbrowski, J. Gąsowska, J.M. Otón, W. Piecek, J. Przedmojski, M. Tykarska, High tilted antiferroelectric liquid crystalline materials, *Displays* 2005, 25, 9–19.
- [26] P. Morawiak, W. Piecek, M. Żurowska, P. Perkowski, Z. Raszewski, R. Dąbrowski, K. Czupryński, X.W. Sun, Effect of fluorination of molecular rigid core in liquid crystal biphenyl benzoate based homologous series, *Optoelectronics Review* 2009, 17(1), 40-44.
- [27] W. Piecek, R. Dąbrowski, P. Morawiak, M. Żurowska, L. Jaroszewicz, The orthoconic antiferroelectric smectic liquid crystals and their engineering by doping with homo- and heterostructural compounds, *Phase. Transit.* 2012, 85(10), 910-929.
- [28] H. Okada, T.Sakurai, T.Katoh, M.Watanabe, H.Onngawa, N.Nakatani, K. Miyasgita, Electro-Optic Responses of Antiferroelectric Liquid Crystals with Very Short Reverse Pulse Voltage, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993, 32, 4339-4343.
- [29] X. Quintana, P.L. Castillo, J.M. Otón, N. Bennis, A. Lara, V. Urruchi, R. Dąbrowski, Video-rate Multiplexed Driving Scheme for Passive Antiferroelectric Liquid Crystal Displays, *Optoelectronics Review* 2004, 12(3), 291-297.
- [30] P. Rudquist Chapter 11 "Polymer-Stabilised antiferroelectric liquid crystals and their applications" in I. Dierking (Ed.) "Polymer-modified Liquid Crystals", The Royal Society of Chemistry, 2019, 243-277.
- [31] K. Gaładyk, W. Piecek, M. Czerwiński, P. Morawiak, M. Chrunik, Z. Raszewski, An effect of chiral dopants on mesomorphic and electro-optical properties of ferroelectric smectic mixture, *Liq. Cryst.* 2019, 1-15.
- [32] A. Fukuda, Pretransitional Effect in AF-F Switching: To Suppress It or to Enhance It, That is My Question about AFLCDs, *Proc. 15th Asia Display, Hamamatsu, 1995* (The Institute of Television Engineers of Japan), Tokyo, 1995, S6-1, 61.
- [33] S. Inui, N. Imura, T. Suzuki, H. Iwane, K. Miyachi, Y. Takanishi, A. Fukuda, Thresholdless antiferroelectricity in liquid crystals and its application to displays, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 671-673.
- [34] W. Piecek, P. Perkowski, Z. Raszewski, P. Morawiak, M. Żurowska, R. Dąbrowski, K. Czupryński, Long pitch orthoconic antiferroelectric binary mixture for display applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010, 525, 160–172.
- [35] A. Bubnov, N. Podoliak, V. Hamplová, P. Tomašková, J. Havlíček, M. Kašpar, Eutectic behaviour of binary mixtures composed by two isomeric lactic acid derivatives, *Ferroelectrics* 2016, 495, 105-115.
- [36] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Garbat, M. Filipowicz, M. Tykarska, W. Rejmer, K. Czupryński, A. Spadło, N. Bennis, J. M. Oton, Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 2144–2153.

[37] M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Czupryński, K. Skrzypek, M. Filipowicz, Synthesis and mesomorphic properties of chiral esters comprising partially fluorinated alkoxyalkoxy terminal chains and a 1-methylheptyl chiral moiety, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008, 495, 145-157.

[38] M. Urbańska, O. Strzeżysz, J. Dziaduszek, Highly titled antiferroelectric (R) enantiomers useful for the formulation of eutectic mixtures, *Liq. Cryst.* 2020, 47(2), 179-190.

[39] P. Rudquist, P. Elfström, S.T. Lagerwall, R. Dąbrowski, Polymer-Stabilized Orthoconic Antiferroelectric Liquid Crystals, *Ferroelectrics* 2006, 344, 177-188.

[40] H. Furue, H. Yokoyama, Polymer-Stabilized Antiferroelectric Liquid Crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, 42, 6180-6182.

## **5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ**

Moja aktywność naukowa w innych niż macierzysta uczelniach i instytucjach naukowych jest związana przede wszystkim z odbytymi stażami naukowymi w jednostkach zagranicznych wymienionych w pkt. II.6<sup>#</sup>. Szczególnie istotne, jeżeli chodzi o osiągnięcie naukowe związane z tematem wniosku habilitacyjnego, były staże: i) w Institute of Physics, Czech Academy of Science, w Pradze, w Czechach, w grupie prof. Alexeya Bubnova, oraz ii) w Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology w Goteborgu, w Szwecji, w grupie prof. Pera Rudquista. Pierwszy staż i otrzymane przeze mnie w jego trakcie wyniki były inspiracją do podjęcia badań nad opracowywaniem i badaniem mieszanin ciekłokrystalicznych z szerokotemperaturową fazą ferroelektryczną do efektów SSFLC i DHFLC. Zaowocowało to powstaniem kilku wspólnych artykułów z prof. Alexeyem Bubnovem (**H2**, **H3** i **A25<sup>#</sup>**) istotnych w moim dorobku naukowym. W celu potwierdzenia istotnej aktywności i współpracy naukowej załączam list od prof. Bubnova (Załącznik nr **4\_5(1)**). Staż naukowy w grupie prof. Pera Rudquista i otrzymane przez mnie w ramach niego wyniki były równie cenne i istotne w jednym z obszarów przedstawionego osiągnięcia naukowego, związanego ze stabilizacją polimerem antyferroelektrycznych ciekłych kryształów. Na podstawie otrzymanych wyników w trakcie tego stażu powstał artykuł **H8**. W tym miejscu załączam list od prof. Rudquista potwierdzający moją istotną aktywność naukową na jego uczelni oraz ścisłą współpracę naukową (Załącznik nr **4\_5(2)**).

Staż naukowe w Belgii i Indiach (patrz pkt. II.6.2<sup>#</sup>, II.6.3<sup>#</sup> i II.6.5<sup>#</sup>) związane były z aktywnością naukową z obszarów badawczych poza osiągnięciem naukowym będącym tematem wniosku habilitacyjnego. Otrzymane w ramach nich wyniki badań zaowocowały

jednak również wieloma wspólnymi artykułami naukowymi (**A15<sup>#</sup>**, **A17<sup>#</sup>**, **A18<sup>#</sup>**, **A19<sup>#</sup>**, **A33<sup>#</sup>**, **A35<sup>#</sup>**).

W ramach aktywności naukowej w zagranicznych jednostkach naukowych jestem członkiem zespołu naukowego zaangażowanego w bilateralną współpracę w ramach programu Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej z Uniwersytetem w Calabrii, we Włoszech (patrz pkt. **II.4.12<sup>#</sup>**). Byłem również członkiem zespołu naukowego, który uczestniczył w polsko-indyjskim projekcie międzyrządowym o współpracy naukowo-technologicznej (patrz pkt. **II.4.11<sup>#</sup>**).

Ponadto współpracuję ściśle z Zespołem XIII Instytutu Chemii Organicznej PAN, zajmującym się dichroizmem kołowym w badaniach strukturalnych związków organicznych. Wykonane przeze mnie tam badania pozwoliły na szersze zrozumienie przyczyny inwersji skrętności struktury helikoidalnej w ciekłokrystalicznej fazie antyferroelektrycznej, co zostało opisane w artykule **A13<sup>#</sup>**.

## **6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ**

Moja dotychczasowa działalność dydaktyczna poświęcona była przede wszystkim prowadzeniu wykładów (dla studentów studiów niestacjonarnych), ćwiczeń audytoryjnych i laboratoryjnych z chemii fizycznej. Prowadziłem również zajęcia laboratoryjne z takich przedmiotów jak: chemia ogólna, spektroskopia (w języku polskim i angielskim), materiałoznawstwo chemiczne, materiały ciekłokrystaliczne. W każdym roku akademickim wykonuję średnio 150% pensum dydaktycznego wynoszącego 240 godzin oraz jestem wysoko oceniany przez studentów w ankietach nauczyciela akademickiego. Jestem ponadto twórcą stanowiska laboratoryjnego do pomiarów elektrooptycznych ciekłych kryształów wykorzystywanego m.in. na ćwiczeniach laboratoryjnych z przedmiotu Materiały ciekłokrystaliczne. Recenzowałem 7 prac dyplomowych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT.

Poniżej przedstawiam wykaz prac, w których byłem promotorem lub współ promotorem:

1. Anna Drzewicz, „*Wpływ struktury związków na skrętność helisy ciekłokrystalicznej fazy smektycznej  $SmC_A^*$* ”, 2020r., rozprawa doktorska - **promotor pomocniczy**
2. Roksana Elżbieta Szmidt, „*Optymalizacja przedziałów temperaturowych mezofaz w wybranych mieszaninach związków z synkliczną fazą smektyczną*”, 2015r., praca magisterska - **promotor**



3. Ewelina Kryśkiewicz, „*Właściwości fizykochemiczne wieloskładnikowych mieszanin ciekłokrystalicznych z bezpośrednim przejściem fazowym SmCA\* - Izo*”, 2017r., praca magisterska - **promotor**
4. Magdalena Molendowska, „*Wpływ struktury wybranych klas związków na stabilność i parametry helisy fazy antyferroelektrycznej w materiałach z bezpośrednim przejściem fazowym SmCA\*-Izo*”, 2017r., praca magisterska - **promotor**
5. Wiktoria Bruździak, „*Wpływ czteropierścieniowych chiralnych estrów na właściwości fizykochemiczne mieszaniny z ciekłokrystaliczną fazą antyferroelektryczną*”, 2017r., praca magisterska - **promotor**
6. Marta Kulik, „*Wpływ budowy prętopodobnych monomerów akrylanowych na stopień ich polimeryzacji prowadzonej w matrycy ciekłokrystalicznej*”, 2017r., praca magisterska - **promotor**
7. Damian Kuć, „*Wpływ promieniowania UV na wybrane właściwości związków ciekłokrystalicznych*”, 2017r., praca magisterska - **promotor**
8. Renata Sekutowska, „*Wpływ budowy strukturalnej sztywnego rdzenia domieszek na właściwości szeroko-temperaturowych mieszanin ciekłokrystalicznych z fazą antyferroelektryczną*”, 2018r., praca magisterska – **promotor**
9. Aleksandra Bałdyga, „*Badanie wpływu polimeryzacji monomerów dwu- i czterofunkcyjnych na właściwości fizykochemiczne oraz elektrooptyczne mieszanin ciekłokrystalicznych z szeroko-temperaturową fazą antyferroelektryczną*”, 2019r., praca magisterska - **promotor**  
Praca zdobyła II nagroda za najlepszą pracę magisterską z zakresu ciekłych kryształów w konkursie organizowanym przez Polskie Towarzystwo Ciekłokrystaliczne
10. Magdalena Anna Makulska, „*Badanie właściwości fizykochemicznych w tym elektrooptycznych mieszanin ciekłokrystalicznych z szeroko-temperaturową fazą antyferroelektryczną domieszkowanych dimerami i stabilizowanych siecią polimerową*”, 2020r., praca magisterska - **promotor**
11. Eliza Barszczewska, „*Wpływ budowy monomerów dwu- i czterofunkcyjnych na właściwości mezomorficzne związków i mieszanin z fazą ferro- i antyferroelektryczną*”, 2020r., praca magisterska - **promotor**
12. Łukasz Skórka, „*Wpływ domieszek na właściwości fizykochemiczne związku (S)-(+)-4-[5-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutoksy)pentyl-1-oksy]-2-fluorobenzoesanu 4'-(1-metylopentyl-oksykarbonylo)bifenyl-4-ylu*”, 2017r., praca inżynierska - **promotor**
13. Daniel Filipiński, „*Wpływ struktury związków o obniżonej absorpcji promieniowania podczerwonego na stabilność fazy nematycznej*”, 2017r., praca inżynierska - **promotor**
14. Alicja Otremska, „*Badanie stabilności fazy synklinicznej w mieszaninach pochodnych*

- pirymidynowych, pirydynowych oraz tiadiazolowych*", 2017r., praca inżynierska - **promotor**
15. Bartosz Daniel Wojtalewicz, „*Wpływ struktury wybranych domieszek z podwójnym centrum chiralnym na ich zdolność skręcającą w mieszaninie pochodnych pirymidyn z ciekłokrystaliczną fazą smektyczną C*”, 2017r, praca inżynierska – **promotor**  
Praca nagrodzona za najlepszą pracę inżynierską w roku akademickim 2016/2017 przez Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT
16. Dawid Paczyński, "Wpływ konfiguracji absolutnej i sekwencji fazowej składników na właściwości szerokotemperaturowych mieszanin antyferroelektrycznych", 2019r., praca inżynierska - **współpromotor**
17. Klaudia Łuczak, „*Wpływ związków z jednym i dwoma centrami chiralności na właściwości mieszaniny z synkliniczną fazą smektyczną*”, 2020r., praca inżynierska – **promotor**
18. Ewa Topyła, „*Wpływ warunków tworzenia sieci polimerowej na parametry struktury helikoidalnej fazy antyferroelektrycznej*”, 2020r., praca inżynierska - **promotor**
19. Gabriela Biełaga, „*Fizykochemiczne właściwości mieszanin na bazie związków ciekłokrystalicznych z nienasyconym łańcuchem alifatycznym i pierścieniem pirydynowym lub pirymidynowym w sztywnym rdzeniu*”, 2021r., praca inżynierska – **promotor**
20. Mateusz Filipow, „*Wpływ budowy monomerów dwu- i czterofunkcyjnych na stabilizację polimerową struktury helikoidalnej w fazie antyferroelektrycznej*”, 2021r., praca inżynierska – **promotor**

Ponadto, w latach 2013-2016 pełniłem funkcję Opiekuna Koła Naukowego Chemików WAT (KNCh WAT), i w jej ramach kładłem duży nacisk na organizowanie licznych wizyt uczniów szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych na pokazach chemicznych w WAT oraz wyjazdy z pokazami chemicznymi do wielu szkół w całej Polsce. Misja popularyzowania badań naukowych, prowadzonych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT, przejawiała się również w corocznym przygotowywaniu stanowiska do pokazów na Pikniku Naukowym Polskiego Radia i Centrum Nauki Kopernik, przez członków Koła Naukowego Chemików WAT pod moim kierownictwem. W ramach opiekowania się KNCh WAT byłem współorganizatorem trzech Międzyuczelnianych Seminariów Kół Naukowych odbywających się w Wojskowej Akademii Technicznej (patrz pkt. II.3.3<sup>#</sup>, II.3.4<sup>#</sup> i II.3.5<sup>#</sup>). Jestem współautorem "Oferty edukacyjnej Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej" dla szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych. W jej ramach przeprowadziłem kilkanaście wykładów i pokazów laboratoryjnych dla uczniów między innymi:

- VII Liceum Ogólnokształcącego im. Juliusza Słowackiego w Warszawie
- II Liceum Ogólnokształcącego im. Marii Skłodowskiej-Curie w Gorzowie Wielkopolskim
- XXI Liceum Ogólnokształcącego im. Hugona Kołłątaja w Warszawie
- Zespołu szkół nr 55 im. Gen. Stanisława Maczka w Warszawie
- Zespołu Szkół Ponadgimnazjalnych im. Sylwestra Kaliskiego w Bystrzycy Kłodzkiej
- Liceum Ogólnokształcącego im. ONZ w Biłgoraju

Ponadto byłem kilkakrotnie opiekunem naukowym wolontariuszy Fundacji „PRZYSZŁOŚĆ W NAUCE”. Opiekowałem się również autorskim seminarium z kryminalistyki dla studentów na kierunku Mistrz i uczeń Uniwersytetu Dzieci, którego zajęcia odbywały się w trakcie kilku weekendów na przełomie roku 2019 i 2020 na Wydziale Nowych technologii i Chemii WAT.

#### **7. INFORMACJA O AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ NIE WYMIENIONEJ W ROZDZIALE 4**

Moje pierwsze prace badawcze związane były z działalnością w Kole Naukowym Chemików WAT, którą rozpocząłem na III roku studiów magisterskich na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Zajmowałem się badaniem mieszalności faz ciekłokrystalicznych, w których obserwuje się oddziaływania nieaddytywne, w szczególności tymi, w których indukuje się faza antyferroelektryczna. W lipcu 2009 roku ukończyłem jednolite studia magisterskie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej, uzyskując tytułu magistra inżyniera na kierunku: Chemia, w specjalności: Materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne z oceną bardzo dobry z wyróżnieniem. Moja praca magisterska dotyczyła badania wpływu struktury różnych cyjanozwiązków ciekłokrystalicznych na stabilność indukowanej fazy antyferroelektrycznej. Wyniki pracy zostały przedstawione w formie posteru na zagranicznej konferencji naukowej i opublikowane w artykule naukowym (A2<sup>#</sup>).

W październiku 2009 roku rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT. Pracę doktorską wykonywałem pod kierunkiem dr hab. inż. Marzeny Tykarskiej. Celem pracy było opracowanie materiałów ciekłokrystalicznych z fazą antyferroelektryczną o długim skoku helisy oraz próba wyjaśnienia przyczyny zmiany skrętności helisy w tego rodzaju materiałach. W ramach prowadzonych badań opracowałem sposób wytwarzania materiałów antyferroelektrycznych o długim skoku helisy, przez mieszanie związków o przeciwnej skrętności helisy ale o takiej samej budowie centrum chiralnego i różnej długości łańcucha achiralnego. Pozwoliło mi to na otrzymanie materiałów ciekłokrystalicznych wykazujących jednocześnie szeroki zakres temperaturowym

występowania fazy antyferroelektrycznej, wysoki kąt pochylenia direktora (bliskim lub równym  $45^\circ$ ) i bardzo długi skok helisy. Aby uzyskać takie materiały, opracowałem metody pomiaru skoku i skrętności helisy, a także metody wyznaczania dokładnej temperatury inwersji skrętności helisy w materiałach ciekłokrystalicznych z chiralnymi, skośnymi fazami smektycznymi. Przeprowadziłem wiele szeregów homologicznych związków oraz ich dwuskładnikowych mieszanin. Uzyskane wyniki umożliwiły mi sformułowanie ogólnych zasad, jak skok helisy i jej skrętność zależy od struktury cząsteczki, na podstawie których mogłem dobrać związki do opracowania korzystnych pod względem parametrów helisy, wieloskładnikowych mieszanin. W trakcie realizacji pracy doktorskiej nawiązałem również współpracę z zespołem Pani prof. dr hab. inż. Jadwigi Frelek, z Instytutu Chemii Organicznej PAN, zajmującym się dichroizmem kołowym w badaniach strukturalnych związków organicznych. W ramach tej współpracy wykonałem widma elektronowego i oscylacyjnego dichroizmu kołowego (ECD i VCD), badanych przeze mnie materiałów z fazą antyferroelektryczną. Zaobserwowałem zmianę znaku pasm absorpcji w pobliżu temperatury inwersji skrętności helisy. Umożliwiło mi to wyznaczenie dokładnej temperatury inwersji i jednocześnie potwierdzenie założeń teoretycznych, mówiących o powiązaniu zjawiska inwersji skrętności helisy ze zmianą konformacji cząsteczek tworzących chiralne fazy ciekłokrystaliczne. Wniosek ten poparłem obliczeniami metodami chemii kwantowej przy użyciu programu ADF i zaproponowałem struktury możliwych konformerów odpowiedzialnych za inwersję skrętności helisy w fazie antyferroelektrycznej. W dniu 21 stycznia 2014 roku uchwałą Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT - na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej pt. „Antyferroelektryczne mieszaniny ciekłokrystaliczne o długim skoku helisy” oraz po złożeniu wymaganych egzaminów uzyskałem stopień naukowy doktora nauk chemicznych w specjalności – fizykochemia ciekłych kryształów. Praca została obroniona z wyróżnieniem i wyróżniona Nagrodą Rektora Wojskowej Akademii Technicznej w konkursie na najlepszą rozprawę doktorską w roku akademickim 2013/2014. Część badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej była finansowana z kierowanego przeze mnie projektu PRELUDIUM pt. „Ortokoniczne antyferroelektryczne materiały ciekłokrystaliczne o długim skoku helisy” UMO-2011/03/N/ST4/0136, przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki. Wyniki badań zawarte w pracy doktorskiej zostały przedstawione na licznych krajowych i zagranicznych konferencjach oraz opublikowane w recenzowanych czasopismach (**A1<sup>#</sup>, A3<sup>#</sup>, A4<sup>#</sup>, A6<sup>#</sup>, A7<sup>#</sup>, A8<sup>#</sup>, A9<sup>#</sup>, A10<sup>#</sup>, A11<sup>#</sup>, A13<sup>#</sup>**). Badania nad parametrami struktury helikoidalnej chiralnych faz smektycznych kontynuowałem także po doktoracie. Ich wyniki również zostały zawarte w licznych publikacjach (**A14<sup>#</sup>, A20<sup>#</sup>, A21<sup>#</sup>, A24<sup>#</sup>, A25<sup>#</sup>, A26<sup>#</sup>, A28<sup>#</sup>, A29<sup>#</sup>, A30<sup>#</sup>, A35<sup>#</sup>**).

W ramach badań związanych z opracowywaniem i badaniem mieszanin z szerokim zakresem temperaturowym występowania fazy ferroelektrycznej, nie omówionych w osiągnięciu naukowym związanym z tematem wniosku habilitacyjnego, prowadziłem badania nad materiałami służącymi jako mieszaniny bazowe do domieszkowania różnego rodzaju cząstkami o rozmiarach nanometrycznych. Tego typu domieszki dały możliwość modulacji właściwości mezomorficznych, fizycznych i elektrooptycznych mieszanin bazowych. W przypadku niektórych materiałów kompozytowych dodawanie domieszek powodowało zmianę właściwości fotoluminescencyjnych oraz niwelowanie niekorzystnych efektów związanych z obecnością jonów w ciekłokrystalicznych mieszaninach bazowych. Większość powyższych badań była realizowana w ramach ścisłej współpracy naukowej i w trakcie mojego stażu w jednostkach naukowych w Indiach, w tym w ramach polsko-indyjskiego grantu międzyrządowego, w którym uczestniczyłem (patrz pkt. **II.4.11<sup>#</sup>**). Wyniki badań zostały opisane w kilku publikacjach naukowych (**A7<sup>#</sup>, A17<sup>#</sup>, A18<sup>#</sup>, A19<sup>#</sup>, A33<sup>#</sup>**).

W kręgu moich zainteresowań naukowo-badawczych jest również znalezienie i wyjaśnienie podstawowych powiązań między strukturą związków ciekłokrystalicznych a ich właściwościami. Dzięki użyciu różnych programów do obliczeń metodami chemii kwantowej (m.in. ADF, Gaussian, Scigress) i analizie uzyskanych wyników w kilku przypadkach znalazłem te powiązanie zarówno dla materiałów ciekłokrystalicznych z fazą nematyczną (**A5<sup>#</sup>, A12<sup>#</sup>, A16<sup>#</sup>, A27<sup>#</sup>**), jak i smektyczną (**A15<sup>#</sup>, A31<sup>#</sup>**).

W ramach projektu SONATA pt. „Nowe materiały ciekłokrystaliczne o niskiej absorpcji w zakresie promieniowania podczerwonego (NIR oraz MWIR)” nr 2012/05/D/ST5/03387 z Narodowego Centrum Nauki (patrz pkt. **II.4.10<sup>#</sup>**), w którym byłem wykonawcą, prowadziłem badania nad nematycznymi związkami i mieszaninami ciekłokrystalicznymi pełniącymi rolę ośrodka modulującego promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu bliskiej i średniej podczerwieni, do zastosowań w obszarach technologii cywilnych i wojskowych (**A37<sup>#</sup>, A39<sup>#</sup>**). Badania te były kontynuowane w ramach projektu pt. „Opracowanie unikalnego przestrajalnego medium optycznego dla bezpiecznej łączności światłowodowej” nr DOB-1P/01/03/2016 z Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (patrz pkt. **II.4.9<sup>#</sup>**), w którym również byłem wykonawcą. Rozpocząłem również badania nad nematycznymi ciekłymi kryształami o podwyższonej stabilności fotochemicznej na promieniowanie nadfioletowe (UV). Materiały tego typu także są poszukiwane, z jednej strony ze względu na ogólny problem trwałości materiałów organicznych w obszarze UV, z drugiej na szereg potencjalnych aplikacji wykorzystujących modulację fali elektromagnetycznej z zakresu UV, np. w fotolitografii i holografii. Wszystkie te badanie mają

na celu opracowanie materiałów ciekłokrystalicznych do przetworników elektrooptycznych pracujących poza obszarem promieniowania widzialnego.

W ramach moich kompetencji w zakresie pomiarów przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni (IR), uczestniczyłem w badaniach materiałów do plomb dentystycznych, w ramach których badałem stopień konwersji monomerów fotoutwardzalnych, poprzez obserwacje zaniku pasm absorpcji na widmie IR związanych z obecnością wiązania podwójnego. Wyniki tych badań zostały przedstawione w publikacjach **A22<sup>#</sup>** i **A23<sup>#</sup>**.

#### **8. INFORMACJA O OTRZYMANYCH NAGRODACH I STYPENDIACH**

- Laureat Stypendium dla Najlepszych Doktorantów Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT w roku akademickim 2010/2011 i 2011/2012
- Laureat Mazowieckiego Stypendium Doktorantów w ramach projektu "Potencjał naukowy wsparciem dla gospodarki Mazowsza-stypendia dla doktorantów" w roku akademickim 2012/2013
- Drugie miejsce w konkursie Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego na najlepszą pracę magisterską w roku 2009
- Trzecie miejsce w konkursie Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego na najlepszy plakat prezentowany na XIX Conference on Liquid Crystals", Międzyzdroje, 20.09.2011
- Nagroda rektora WAT za najlepszą rozprawę doktorską w roku akademickim 2013/2014
- Laureat Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców, przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, na lata 2018-2021



(podpis wnioskodawcy)