

STRESZCZENIE

Ciekłe kryształy (CK) to materiały, których unikalne właściwości wynikają zarówno z symetrii molekularnej, jak i fazowej. Kluczowym aspektem ich funkcjonowania jest anizotropia właściwości fizycznych – szczególnie optycznych – którą można łatwo kontrolować za pomocą pól zewnętrznych i efektów powierzchniowych. Z tego względu trwają intensywne prace nad odkrywaniem i projektowaniem nowych faz ciekłokrystalicznych o odmiennej symetrii, mogących prowadzić do materiałów o nowych, użytecznych właściwościach.

Faza nematyczna typu twist-bend (N_{TB}) stanowi unikalny przykład spontanicznego łamania symetrii lustrzanej, w układach zbudowanych z achiralnych cząsteczek, pozbawionych dalekozasięgowego uporządkowania pozycyjnego. W tej fazie średni kierunek orientacji cząsteczek, zwany директором, zatacza stożkową helisę o nanometrowym skoku, przy czym oś długiej cząsteczki pozostaje nachylona względem osi helisy. Taka struktura otwiera nowe możliwości zastosowań elektrooptycznych, oferując potencjalnie znacznie krótsze czasy przełączania niż w klasycznych materiałach cholesterycznych.

Pomimo licznych badań, zależność pomiędzy strukturą molekularną a stabilnością i właściwościami fizycznymi fazy N_{TB} nadal nie została w pełni wyjaśniona. Szczególnie istotną rolę odgrywa tu wygięcie molekularne, wynikające z geometrii i elastyczności fragmentu łączącego dwa ramiona mezogeniczne. Badane w pracy związki to dimery ciekłokrystaliczne, w których dwa sztywne segmenty mezogeniczne połączone są giętkim łańcuchem alkilowym o nieparzystej liczbie grup metylenowych, często zawierającym dodatkowy mostek chemiczny z heteroatomem (np. tlenem lub siarką). Taka architektura sprzyja powstawaniu zakrzywionych konformacji cząsteczek, uznawanych za kluczowy czynnik w powstawaniu fazy N_{TB} .

Niniejsza rozprawa stanowi kompleksową analizę eksperymentalną i teoretyczną wpływu budowy chemicznej dimerów ciekłokrystalicznych na formowanie się fazy N_{TB} oraz na jej makroskopowe właściwości. Dla wszystkich badanych układów podjęto próbę powiązania budowy cząsteczek oraz sposobu ich uporządkowania z makroskopowymi właściwościami fazy nematycznej oraz twist-bend. W tym celu zastosowano zestaw metod eksperymentalnych, takich jak mikroskopia polaryzacyjna, spektroskopia w podczerwieni i Ramana, a także pomiary anizotropii współczynnika załamania światła i przenikalności elektrycznej. Pozwoliło to na wyznaczenie charakterystycznych anizotropii – współczynnika załamania, absorbancji, przenikalności elektrycznej – w fazach nematycznej i twist-bend.

Szczególną uwagę poświęcono rodzajowi jednostki mezogennej (cyjanobifenyl, naftalen, terfenyl), długości i parzystości łącznika elastycznego oraz typowi mostka chemicznego ($-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$).

Wyniki badań eksperymentalnych porównano z obliczeniami kwantowo-mechaniczne (DFT), obejmującymi konformacje cząsteczek, drgania własne i oddziaływania międzycząsteczkowe. Wyznaczone jedno- i dwuosiowe orientacyjne parametry porządku posłużyły do określenia, jak zmienia się kąt rozwarcia dimeru wraz z temperaturą oraz do wyznaczenia kąta stożka helisy. Takie podejście umożliwia opracowanie modelu geometrycznego, który pozwala pośrednio oszacować skok helisy bez konieczności stosowania zaawansowanych technik rezonansowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (np. RSoXS).

Badaniami objęto dimery symetryczne (CB_nCB , CBS_nSCB , PNS_nSNP , DTC5C_n) oraz asymetryczne (CBS_nOCB , CBOCO_nSCN , CBCOO_nSCB) zawierające mostki alkilowe, eterowe, tioeterowe oraz estrowe jako elementy łączące dwie grupy mezogenne. Porównano homologiczne szeregi z mezogenami cyjanobifenylowymi (CB_nCB , CBS_nSCB , CBS_nOCB , CBOCO_nSCB , CBCOO_nSCB) naftalenowymi (PNS_nPNS) oraz terfenylowymi (DTC5C_n) w celu oceny wpływu sztywności rdzenia oraz orientacji momentu dipolowego. Przeanalizowano także wybrane dimery niesymetryczne i ich mieszaniny, w celu modyfikowania zakresu temperaturowego występowania fazy N_{TB} .

Wyniki eksperymentalne, wspierane modelowaniem kwantowo-mechanicznym, jednoznacznie wskazują, że rodzaj mostka chemicznego ma istotny wpływ zarówno na elastyczność konformacyjną cząsteczek, jak i na ich dwuosiowość, a tym samym na formowanie i właściwości fazy N_{TB} . Uzyskane zależności stanowią podstawę do racjonalnego projektowania nowych materiałów N_{TB} o kontrolowanych właściwościach fizycznych i o stabilnych zakresach temperaturowych, odpowiednich do zastosowań w szybkich przełączalnych urządzeniach elektrooptycznych i układach fotonicznych o regulowanych parametrach.

Badane materiały zostały pozyskane we współpracy z Toyohashi University of Technology (Japonia) oraz University of Hull (Anglia). Rozprawa oparta jest na cyklu czterech artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach, uzupełnionych o wyniki dotyczące dimerów terfenylowych i estrowych.