



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU**

mr Maja Stojanović

**ISPITIVANJE FEROELEKTRIČNIH TEČNIH KRISTALA  
SA HIRALNIM LAKTATNIM GRUPAMA**

– doktorska disertacija –

Novi Sad, 2008.

*Za Peru i Ninu,  
s ljubavlju i zahvalnošću*

Mnogi ljudi su pomogli izradu ovog rada na različite načine i pišući ove redove želela bih da kažem **VELIKO HVALA**:

*dr Dušanki Obadović, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, što me je u prvom redu uvela u čaroban svet tečnih kristala, na izboru problematike, velikoj moralnoj podršci i strpljenju*

*dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu za detaljan i savestan pregled rukopisa i za konstruktive primedbe koje su uticale da krajnji oblik ovog rada dobije na kvalitetu*

*dr Miladi Glogarovoj, zameniku direktora Instituta za fiziku, Češke akademije nauka, što mi je omogućila boravak na Institutu i izvođenje eksperimentalnih merenja*

*dr Alekseju Bubnovu, istraživaču Instituta za fiziku, Češke akademije nauka, mom dragom kolegi, na velikoj pomoći pri eksperimentalnim merenjima, obradi rezultata i nesebičnoj i prijateljskoj podršci i spremnosti da u svakom trenutku pritekne u pomoć, iako nas razdvajaju kilometri*

*dr Veri Hamplovoj i dr Miroslavu Kasparu, dr Vladimiri Novotnoj, dr Petri Bilkovoj i svim kolegama Instituta za Fiziku, Češke akademije nauka, na sintezi uzoraka i pomoći oko realizacije eksperimenta*

*dr Mići Mitroviću, vanrednom profesoru i dr Andrijani Žekić, docentu Fizičkog fakulteta u Beogradu, mojim velikim prijateljima na izuzetnoj moralnoj podršci*

*dr Darku Kaporu, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sad, na svesrdnoj pomoći oko prevoda*

*dr Sonji Skuban, dr Imre Gúthu, dr Fedoru Skubanu, dr Srđanu Rakiću, profesorima Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mojim dragim prijateljima na nesebičnoj prijateljskoj podršci*

*i na kraju **NAJVIŠE HVALA** mojim najdražima: mojoj princezi Nini, suprugu Peri i mom ocu Milenku za ogromno razumevanje i ljubav kojom su me okružili i koja mi je dala snage da istrajem do kraja.*

Novi Sad, april 2008.

Maja Stojanović

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>TEORIJSKI DEO</b>	
1. TEČNO-KRISTALNE FAZE .....	6
1.1. Klasifikacija tečnih kristala.....	6
1.1.1. Izotropna faza.....	12
1.1.2. Plava faza.....	13
1.1.3. Nematska faza.....	13
1.1.4. Holesterička faza.....	16
1.1.5. Smektičke faze.....	17
1.1.5.1. <i>Smektička A faza</i> .....	17
1.1.5.2. <i>Smektička C faza</i> .....	19
1.1.5.3. <i>Smektička B faza</i> .....	20
1.2. Struktura i osobine tečnih kristala sa dipolnim uređenjem .....	21
1.2.1. Feroelektrična smektička $C^*$ faza.....	21
1.2.2. Antiferoelektrična smektička $C^*_A$ .....	24
1.2.3. Ferielektrična smektička $C^*$ faza .....	25
1.2.4. Tečni kristali oblika banane .....	26
2. TEORIJSKI PREGLED DIELEKTRIČNIH MODOVA .....	28
2.1. Landauova teorija $SmA-SmC^*$ faznog prelaza .....	28
2.2. Dielektrično proučavanje $SmA-SmC^*$ faznog prelaza .....	31
2.2.1. “Soft” mod i Goldstonov mod .....	31
2.2.1.1. “Soft” mod .....	31
2.2.1.2. Goldstonov mod .....	32
2.2.2. Termodinamički model.....	33
2.2.2.1. <i>Relaksacione frekvencije “soft” i Goldstonovog moda</i> .....	35
2.2.2.2. <i>“Soft” i Goldstonov mod na osnovu generalisanog Landauovog modela</i> .....	36
2.2.3. Disperzija frekvencija i “Cole-Cole” formula .....	36
2.2.4. Doprinosi nisko-frekventne provodljivosti .....	39
2.2.5. “Thickness” mod .....	40
2.3. Elektro-optičke osobine feroelektričnih tečnih kristala .....	41

## EKSPERIMENTALNI DEO

3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE I METODE	46
3.1. Optička ispitivanja	46
3.2. Merenje spontane polarizacije	48
3.2.1. Metod Sojer-Tauerovog mosta	48
3.3. Merenje ugla nagiba u $SmC^*$ fazi	50
3.4. Merenje koraka spirale u $SmC^*$ fazi	50
3.5. Difrakcija X-zraka na tečnim kristalima	51
3.6. Dielektrična merenja	53
3.7. Elektrooptička merenja	54
4. KARAKTERIZACIJA NOVIH FEROELEKTRIČNIH TEČNIH KRISTALA	56
4.1. Serija H n/m	58
4.1.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije	58
4.1.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije	61
4.1.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja	65
4.2. Serija H n/**	76
4.2.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije	76
4.2.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije	76
4.3. Serija HOL n/m	80
4.3.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC	80
4.3.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije	82
4.3.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja	85
4.4. Serija HOLL n/m	86
4.4.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC	86
4.4.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije	88
4.5. Serija KL n/m	91
4.5.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC	91
4.5.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije	93
4.3.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja	96
5. ZAKLJUČAK	98
6. LITERATURA	101

PRILOG I

PRILOG II

## UVOD

Oblast istraživanja tečno-kristalnih materijala poslednjih decenija zauzima značajno mesto u eksperimentalnoj fizici kondenzovane materije, pre svega zbog aplikativnih potencijala koje imaju. Osnovno svojstvo tečnih kristala koje ih čini pogodnim za primenu, je mogućnost upravljanja njihovim optičkim osobinama spoljašnjim električnim ili magnetnim poljem. Spoljašnje polje utiče na orijentaciju molekula, a na taj način na optičke osobine materijala. Upravo na ovim elektro-optičkim efektima zasnivaju se sledeće primene:

- konstrukcija displeja: transmisionih, reflektivnih i trans-reflektivnih; pasivnih i aktivnih. Napon (električno polje) utiče na svetlosnu propustnost ili refleksivnost piksela displeja i tako stvara sliku. Koriste se kako za ekrane displeja, tako i unutar projekcionih aparata.
- aktivni optički filtri; Napon utiče na frekventnu karakteristiku svetlosnog filtra – menja se opseg svetlosti koju filter propušta.
- elektronski prekidači svetlosti (optički ventili) i modulacija intenziteta svetlosti u optičkim sistemima; Električnim naponom se utiče na transparentnost materijala. Snop svetlosti se propušta, ili prekida. Koristi se u sistemima za optičku komunikaciju.
- upravljanje pravcem svetlosti - primene su u komutatorima svetlosti u optičkim komunikacionim linkovima; ćelije za samokorekciju pravca svetlosti (sistemi za pisanje i čitanje optičkih diskova) ili u holografiji.
- kontrola i stabilizacija ravni polarizacije u optičkim sistemima.
- u elektronski kontrolisanoj nelinearnoj optici (NLO); radi se na tečno-kristalnim materijalima koji mogu da zamene skup  $\text{LiNbO}_3$  u ćelijama.
- medijumi za memorisanje holografskih slika
- elektronske fotografije, fleksibilni elektronski displeji i elektronske knjige

Da bi istakao specifičnosti, koje razlikuju ovakve supstancije (tečni kristali, polimeri, ferrofluidi, koloidalna zrna, supstancije koje smanjuju površinski napon – sapuni, deterdženti, gelovi,...) od uobičajenih kondenzovanih sistema (kristali, čvrsti amorfni materijali, ...), francuski naučnik de Žen (P.-G. de Gennes – Nobelova nagrada 1991. god.) ovakve materijale svrstava u grupu „meke materije“ - soft matter. Od brojnih, do sada utvrđenih različitih tipova tečno-kristalnih supstancija, poslednjih godina poseban interes posvećen je ispitivanju **feroelektričnih tečnih kristala**, zbog njihove primene u industriji i tehnologiji displeja. Prvo feroelektrično jedinjenje (hiralno smektičko C) sintetizovano je radom Mejera, Liberta,

---

Strzeleckog i Kelera (R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki i P.Keller) (DOBAMBC, 1975. god.) [1].

Za razliku od nematskih, tečni kristali sa dipolnim uređenjem imaju značajne prednosti: brzu odziv signala i bistabilnu operaciju. Kombinacija ove dve osobine daje mogućnost proizvodnje visoko multipleksiranih\* ravnih displeja, koji su širokougaoni, imaju veliki kontrast i sposobni su da prikazuju visok sadržaj informacija video signala. Mogućnost primene feroelektričnih tečnih kristala u pasivnim matričnim „matrix-addressed“ tečno-kristalnim displejima prvi su uočili Klark (Clark) i Lagerval (Lagerwall) [2,3].

Danas postoje veoma različiti displeji sa tečnim kristalima i mnogi od njih su našli primenu u specijalnim oblastima. Po metodi upravljanja displeje sa tečnim kristalima delimo na:

- **displeje sa segmentima**, imaju male mogućnosti za pokazivanje informacije, ali se pobuđuju direktno i po želji stalno;
- **displeje sa matricom** (pikseli ili zrna slike), kod kojih postoji mogućnost upravljanja svakim pikselom posebno; Displeji sa matricom mogu biti: *pasivni* (pikseli se pobuđuju za kratko vreme, sa mnogo dužim periodom od vremena same pobude; oni treba da drže informaciju o stanju za vreme neaktivnog dela periode, sve dok se ponovo ne pobude) i *aktivni* (svakim pikselom se upravlja aktivnom elektronskom komponentom, naprimer kao aktivna komponenta se koristi MOS („metal oxide semiconductor“ – metal oksid poluprovodnik) tranzistor u tankom filmu od polisilicijuma ili amornog silicijuma.

Koje osobine treba da ima „idealni“ feroelektrični tečni kristal?

Osobine feroelektričnih tečnih kristala koji će se koristiti u tehnologiji displeja su [4]:

- širok temperaturski opseg SmC\* faze;
- brz odziv signala, što je obezbeđeno niskom viskoznošću i relativno visokom spontanom polarizacijom;
- odgovarajući ugao nagiba (u idealnom slučaju približno 22,5°), u celom temperaturskom intervalu rada displeja
- širok ugao gledanja. Pošto se kontrast ne menja u zavisnosti od ugla gledanja, moguće je dobiti visoku rezoluciju;
- hemijska i fotohemijska stabilnost.

\* Multipleksiranje je postupak u elektrotehnici kojim se signali sa više ulaza kombinuju u jedan izlaz. Ako je to kombinovanje tako da svakom ulaznom signalu dodeljuje jedan interval vremena u izlaznom signalu, tada govorimo o vremenskom multipleksu.

U tabeli 1 prikazani su literarni podaci za neke feroelektrične tečne kristale [5], [6],[7], [8], [9], [10], [11] u cilju poređenja sa materijalima koji su predmet ispitivanja ove teze.

**Tabela 1** Podaci za neke feroelektrične tečne kristale

Materijal	proizvođač	Faze [temperatura u °C]	$P_s$	$\theta$	Primedba
DOBAMBC	-	I 117 SmA* 95 SmC* 63 SmI* - X X 75 SmC* ...	42 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 50 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	22° 26°	pri 90°C pri 80°C
FELIX 016-100	Hoechst	-	105 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	27.15°	Na 25°C
Felix 015/000	Hoechst	SmX 11 SmC* 71 SmA 83 N 86-83 I	90 - 100 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	24°	Na 25°C; korak 100 $\mu\text{m}$
ZLI 4237-100	Merck	-	200 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	24.5°	Na 20°C
ZLI 4237-000	Merck	-20 SmC* 63	70 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	26°	na sobnoj T; Dugačak korak spirale > 40 $\mu\text{m}$
W399	FLCMRC	X 0 SmC* 68 SmA* 94 I	4250 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	33.5°	na 25°C; eksperimentalni nelinearni materijal u razvoju za NLO
CS-1011	Chisso Corp.	-	130 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	22°	na 25°C; korak 5 $\mu\text{m}$ ; $\gamma$ izračunat iz $\tau=1054\mu\text{s}$
CS-1015	Chisso Corp.	I 78 N* 68 SmA 57 SmC*-17 X	66 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	-	$\Delta n=0.14$
CS-1025	Chisso Corp.	X -3 SmC* 62 SmA 84 N 90 I	164 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	21°	na 25°C; korak 10 $\mu\text{m}$
FLC-422	Lebedev Fiz. Institut Moskva	X 10 SmC* 58 SmA 80 I	1000 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	23.5°	na 25°C
PBH-132	T.U. Darmstadt	X 20 SmC* 87 SmA 100 N 101 I	1300 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	35°	na 25°C; korak 200nm
W107	MUT Varšava	X 38 SmCa* 118.4 SmC* 122.4 SmA* 132 I	80 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 314 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	33° 45°	u SmC* na 120°C u SmCa na 40°C
DOF-0009	Dainippon Ink & Chem.	X -20 SmC* 52 SmA* 70 N* 76 I	245 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	21.6°	$\gamma$ izračunat iz ton(10- 90%)=28 $\mu\text{s}$
FLC-1TUD	LFI Moskva TUD	I 97 N* 96 SmA* 72 SmC* (< -20°C) X	920 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	28°	pri 25°C, Lebedev Fizički Institut Moskva i T.U. Darmstadt
FLC- 13TUD	LFI Moskva TUD	X 35 SmC* 85 SmA* 96 I	1200 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	33°	pri 25°C, Lebedev Fizički Institut Moskva i T.U. Darmstadt
FLC 5679	Hoffmann- LaRoche	X 5 SmC* 60 SmA 62 I	1000 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	-	korak 0.35 $\mu\text{m}$
SCE 8	Merck	I 100 N 79 SmA* 59 SmC*	51 $\mu\text{C}/\text{m}^2$	19°	$\Delta n=0.16$ , $\delta\epsilon=0.30$ , $\Delta\epsilon=-2.0$ (100kHz)

X - kristalna faza, I - izotropna faza,  $P_s$  - spontana polarizacija (data je absolutna vrednost; znak nije naznačen),  $\theta$ -ugao nagiba,



Feroelektrični tečni kristali ne zahtevaju skupe prekidačke elemente, kao aktivni matrični pogonski sistemi kod TFT LCD-a, već omogućavaju dobijanje displeja visoke rezolucije sa velikim kapacitetom informacija korišćenjem jednostavnih pasivnih matričnih adresa. Ovi displeji su još uvek u razvoju, ali su očekivanja velika da će ova tehnologija otkriti značajne potencijale LCD-a. Budući izazovi leže u ispravljanju poteškoća proizvodnje u vezi sa smanjenjem zračenja.

Zadatak teze je ispitivanje fizičkih karakteristika novosintetizovanih tečnih kristala, koji pripadaju različitim serijama feroelektričnih tečnih kristala sa hiralnim laktatnim grupama. Uzorci su sintetisani na Departmanu za hemiju, Instituta za fiziku Češke akademije nauka. Serije se razlikuju prema položaju, načinu vezivanja i broju laktatnih grupa. Ispitivano je preko dvadeset uzoraka svrstanih u pet serija. Ispitivanja su preduzeta sa ciljem formiranja sistema pogodnih za primenu u tehnologiji displeja. Ove sisteme u odnosu na komercijalno korišćene, karakterišu kako poboljšane karakteristike, tako i niža cena. U okviru ispitivanja primenjene su eksperimentalne metode: metoda optičke mikroskopije, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, dielektrična meranja, (nisko frekventna dielektrična spektroskopija) i metoda difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka.

Ove metode omogućuju:

- određivanje temperatura i tipova faznih prelaza,
- formiranje faznih dijagrama,
- određivanje dielektrične propustljivosti u okolini  $SmA - SmC^*$  faznog prelaza
- ispitivanje uticaja debljine uzorka na dielektrična svojstva i spontanu polarizaciju, u okolini faznih prelaza u feroelektričnu fazu
- utvrđivanje ponašanja Goldstonovog moda u feroelektričnoj fazi i “soft” (mekog) moda u paraelektričnoj fazi, kao i poređenje teorijski predviđenog ponašanja ovih modova sa eksperimentalno dobijenim podacima
- određivanje molekulskih parametara, kao i njihove temperaturske zavisnosti kao što su: debljine smektičkih slojeva, ugla nagiba vektora spontane polarizacije, srednjeg rastojanja između uzdužnih paralelnih osa molekula

Izvršena je analiza i interpretacija dobijenih rezultata, kao i poređenje sa srodnim sistemima u smislu procene poboljšanja karakteristika novosintetizovanih supstancija.

Pored uvodnog dela, u **teorijskom delu** je dat kratak prikaz mezomorfnih faznih prelaza tečnih kristala, njihova klasifikacija i osnovne karakteristike. Posebna pažnja fokusirana je na osnovna svojstva tečno – kristalnih materijala u blizini  $SmA - SmC^*$  faznog prelaza, kao i

ponašanje relaksacionog moda korišćenjem Landau-Lifshitz - og modela razvoja slobodne energije u red, dinamičko ponašanje kompleksne dielektrične permitivnosti u blizini  $SmA$ - $SmC^*$  faznog prelaza i ponašanje "soft" moda, Goldstonovog moda i "thickness" moda, koji karakteriše debljinu smektičkih slojeva u ispitivanim fazama.

**Eksperimentalni deo** podeljen je u tri dela. U prvom delu dat je opis eksperimentalnih tehnika i metoda, kao i opis potrebne opreme neophodne za određivanje osnovnih karakteristika tečnih kristala sa dipolnim uređenjem, kao što su: tip mezomorfnog faznog prelaza, molekulski parametri, sponatana polarizacija, ugao nagiba, dužina koraka spirale, dielektrična permitivnost feroelektričnih tečnih kristala,... Drugi deo sadrži eksperimentalne rezultate i njihovu interpretaciju. Za sve ispitivane supstancije određene su temperature i temperaturni opseg faznih prelaza, molekulski parametri, kao i vrednosti spontane polarizacije. Temperaturska zavisnost ugla nagiba i dužine koraka spirale, su mereni na odabranim supstancijama u cilju dobijanja što detaljnijih i potpunijih podataka o njihovim karakteristikama. Takođe su prikazani i rezultati dielektričnih merenja u hiralnoj feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi i paraelektričnoj  $SmA$  faze u opsegu frekvencija od  $10^1$ Hz do  $10^6$ Hz. Dati su rezultati dva kolektivna relaksaciona procesa, tzv. „soft” moda i Goldstonovog moda.

Na kraju je dat prikaz zaključnih razmatranja sa odgovarajućom diskusijom.

U prilogu je data galerija fotografija najčešćih tekstura, pojedinih tečno-kristalnih faza.



**TEORIJSKI DEO**

# 1. TEČNO-KRISTALNE FAZE

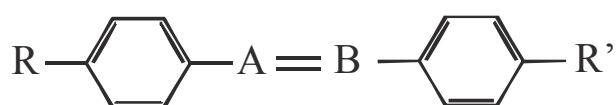
## 1.1. Klasifikacija tečnih kristala

Tečni kristali predstavljaju specifično, mezomorfno, stanje materije, koje se po svojim osobinama može svrstati između anizotropnih kristalnih supstancija i izotropnih tečnosti [12]. Ovakvo “tečno-kristalno” stanje odlikuje se nekim karakteristikama čvrstog, kristalnog stanja – uređenost molekula i anizotropija fizičkih osobina, ali i nekim osobinama tečnosti – fluidnost. Suprotno čvrstom kristalnom stanju, uređenost molekula u tečno-kristalnom stanju je samo delimična i opada sa porastom temperature. Anizotropija je veoma izražena i u tome se tečno-kristalno stanje jasno razlikuje od izotropnih tečnosti. Ovakvo intermedijalno stanje je prvi otkrio 1888. godine austrijski botaničar Fridrih Rajnicer (Friedrich Reinitzer), koji je proučavao uticaj različitih suspstancija na rast biljaka. Primetio je da holesteril-benzoat prilikom topljenja na 145,5 °C obrazuje mutni rastop, a postaje prozirna tečnost na 178,5 °C. Pri hlađenju bistra tečnost je menjala boju od plavkaste na temperaturi prelaza, do ljubičaste neposredno pre kristalizacije. Rajnicer i Lemann (Otto Lehmann) su posle razmatranja i diskusija o ovom fenomenu postavili tezu da je u pitanju novo termodinamičko stanje (faza) materije. Sve suspstancije, koje u određenoj temperaturnoj oblasti poseduju prelaznu fazu, koja se po svojim strukturnim osobinama nalazi između strogo uređenih čvrstih kristala i neuređenih amorfnih tečnosti, Lemann je 1889. godine nazvao **tečnim kristalima**.

Tečne kristale kod kojih promena temperature određuje prelaz, *kristalna* ↔ *tečno* – *kristalna* ↔ *izotropna faza*, zovemo termotropnim. Termotropni tečni kristali se mogu podeliti na monotropne i enantiotropne. Razlika između ova dva tipa je u tome, što se u slučaju monotropnih tečnih kristala mezofaza obrazuje samo u procesu hlađenja, a u slučaju enantiotropnih, kako u procesu zagrevanja, tako i u procesu hlađenja. Liotropni tečni kristali obrazuju mezofazu prilikom rastvaranja u vodi, ili organskim rastvaračima, pri čemu koncentracija rastvora utiče kako na temperaturu obrazovanja, tako i na temperaturnu oblast mezofaze. Imajući u vidu da se ovaj rad bavi isključivo termotropnim tečnim kristalima, biće prikazane osnovne karakteristike samo ovog tipa tečno – kristalnih supstancija.

Strukturu tečnih kristala uglavnom formiraju:

1) organski molekuli sa opštom formulom:

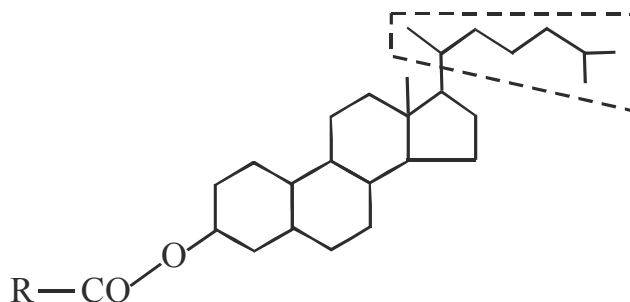


gde su R i R' kratki, elastični lanci.

Tipični primeri su p-azoksi anizol

(PAA) i N-(n-metoksibenziliden)-n-butyl-anilin (MBBA).

2) estri holesterola sa opštom formulom:



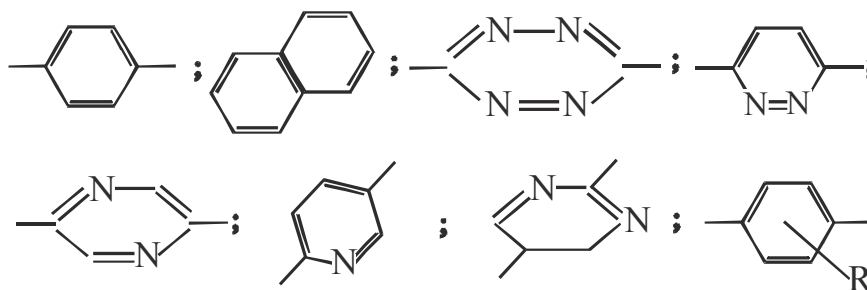
- 3) izdužena spiralna jezgra – koja se javljaju kod nekih sintetičkih polipeptida, zatim kod DNK i kod nekih virusa.
- 4) složenije kombinacije molekula i jona – tipični primeri se mogu naći u sistemima sapun-voda

O molekulima termotropnih tečnih kristala možemo reći sledeće:

- a) Oblik molekula je izdužen, sastoji se iz izlomljeno-pravih pljosnatih jedinica, kao što su npr. benzolovi prstenovi. Benzolovi prstenovi umnogome povećavaju polarizovanost molekula i sa tim indukovane dipolne interakcije.
- b) Molekuli su kruti u pravcu dugih osa. U ovom pravcu najčešće se nalaze dvostruke veze.
- c) Molekuli se sastoje iz grupa koje je lako polarizovati i koje su, istovremeno, jaki dipoli.
- d) Grupe, koje su slabi dipoli, nalaze se na krajevima („repu“) molekula.

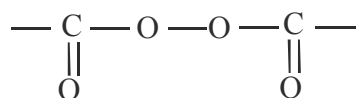
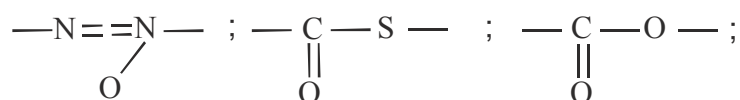
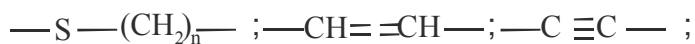
Termotropne tečne kristale izgrađuju sledeće grupe:

1. aromatične grupe:

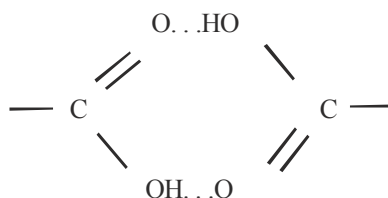


gde je: R= CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN;

## 2. vezivni delovi:

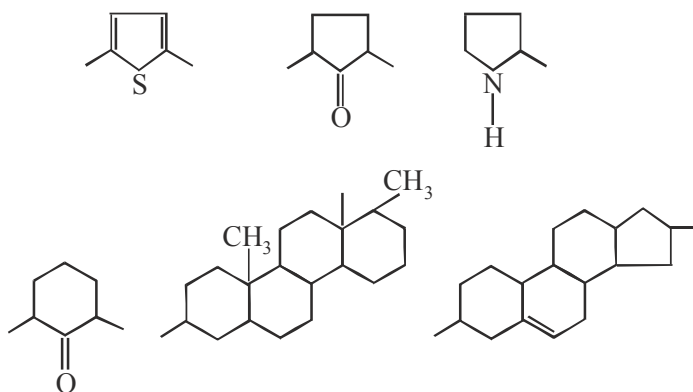


kod dimera:

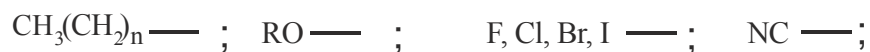


(ciklična grupa)

## 3. ciklične grupe, steroidi:

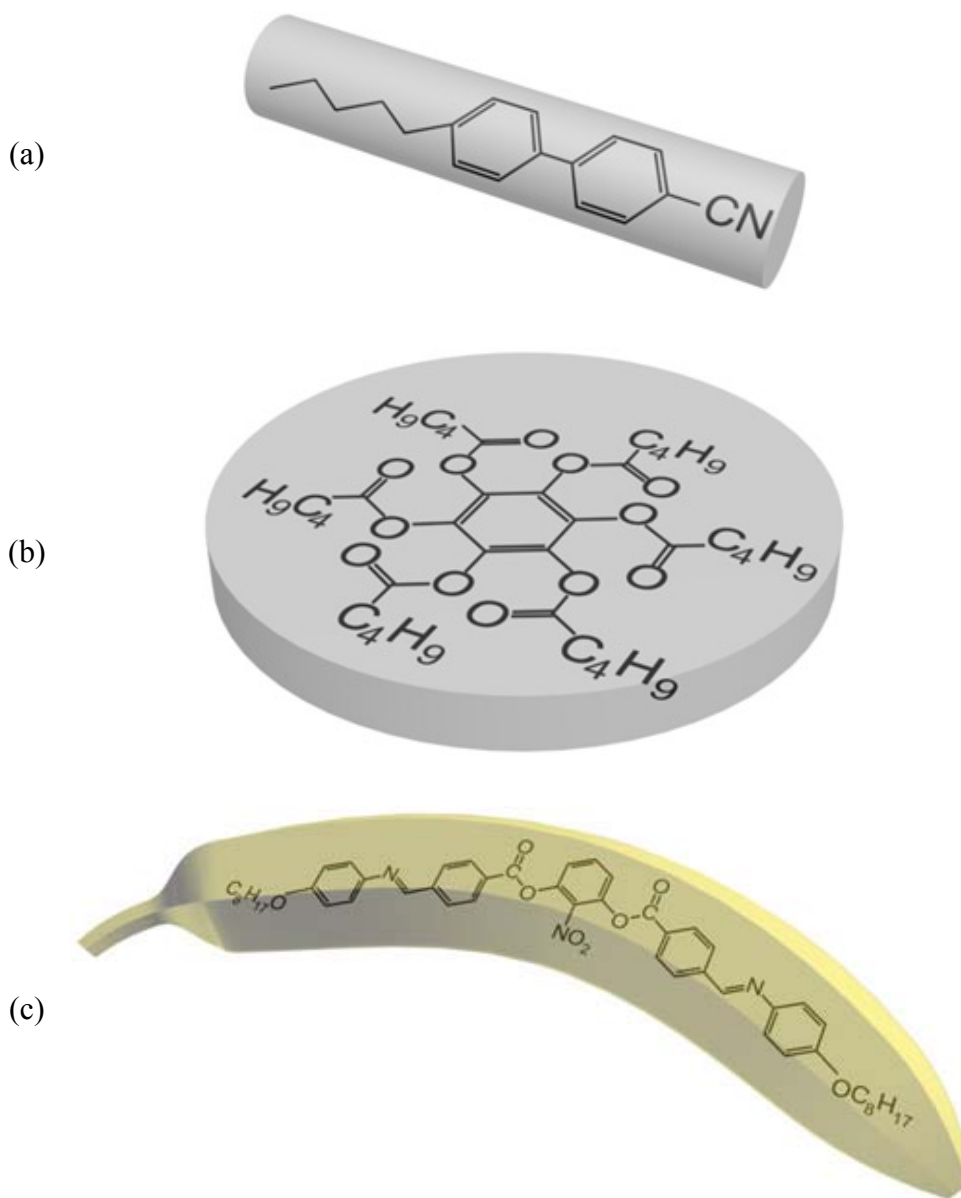


## 4. krajevi („repovi“) molekula:



gde je R – alkilna – ili aromatična grupa ili Li, Na, K, Rb, Cs.

Neki primeri supstancija koje poseduju tečno kristalne osobine izgrađenih od organskih molekula anizotropnog oblika, na primer: oblik štapića, diska ili banane prikazane su na slici 1.1 (a), (b) i (c), respektivno.



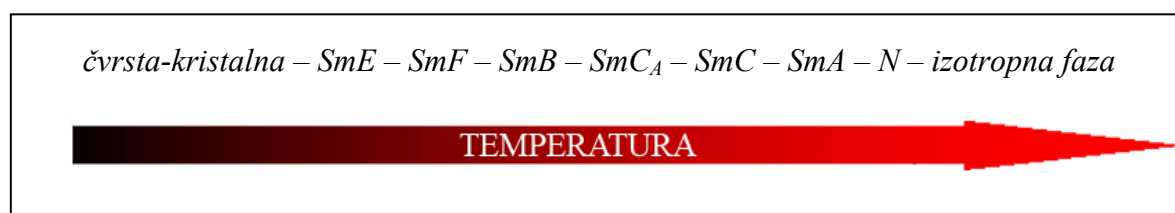
**Slika 1.1.** Strukturne formule različiti tipovi molekula tečnih kristala:

a) *5CB* (p-n pentil-p'-cianobifeni) - oblik štapića (rod-like), b) *benzene-hexa-n-alkanoate derivatives* - oblik diska (disk-like) i c) oblik banane (bent-like)

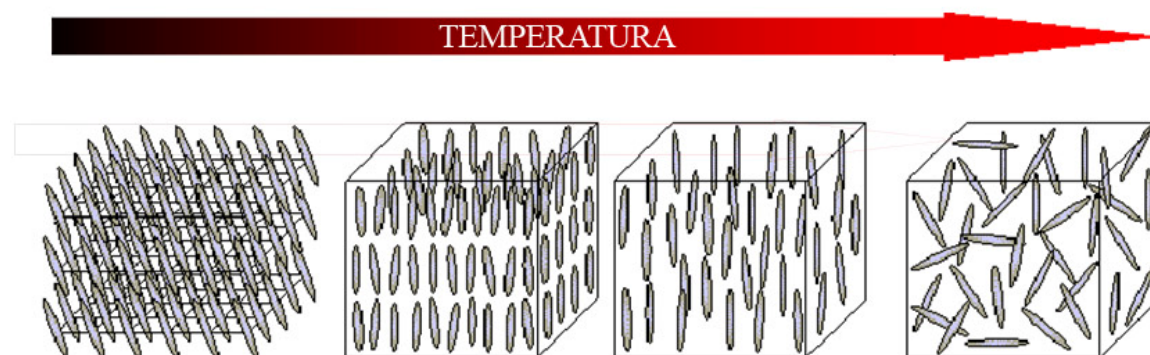
Molekuli u tečno-kristalnoj fazi uvek poseduju orijentacionu uređenost, a prostorno su neuređeni ili delimično uređeni (slika 1.2). U zavisnosti od stepena prostorne uređenosti tečne kristale delimo na [13]:

- smektičke – prostorno uređene po slojevima (12 potklasa, npr.  $SmE$ ,  $SmH$ ,  $SmB$ ,  $SmC_A$ ,  $SmC$ ,  $SmA$  ...) i
- nematske – prostorno neuređene ( $N$ )

Fazni prelazi iz čvrstog kristalnog u različita tečno-kristalna stanja, zavise od temperature po sledećoj šemi:



Faze su poređane po stepenu uređenosti mezogena. Pojedinačne tečno-kristalne supstancije, ili smeše poseduju samo neke od tih faza: pri zagrevanju ili hlađenju one prolaze samo kroz neke od njih. U opštem slučaju, fazni dijagrami nisu isti u procesu hlađenja i zagrevanja.



Čvrsto kristalno stanje	Smektička A faza	Nematska faza	Izotropna tečna faza
- orijentaciona uređenost	- orijentaciona uređenost	- orijentaciona uređenost	- nema orijentacije
- prostorna uređenost u 3D	- prostorna uređenost u 1D (po slojevima)	- bez prostorne uređenosti	- nema prostorne uređenosti

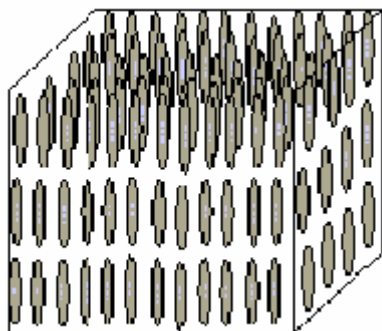
**Slika 1.2.** Uređenost molekula u različitim fazama tečno-kristalnog materijala

U smektičkim fazama molekuli su uređeni po slojevima (slika 1.3). Postoji delimična translaciona simetrija. U  $SmA$  i  $SmC$  mezofazama, molekuli slobodno difunduju

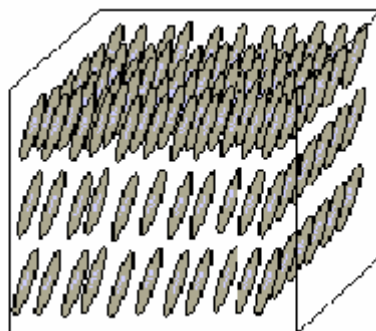


u sloju kome pripadaju – nema prostorne uređenosti (translatorske simetrije) unutar sloja. Ove faze se ponašaju kao 2D slojevi tečnosti; slojevi slobodno klize jedan po drugom, međusobno ne interagujući.

U heksagonalnim smektičkim mezofazama molekuli imaju delimičnu prostornu uređenost u okviru sloja. U zavisnost od ugla orijentacije mezogena razlikujemo podgrupe: *SmB*, *SmI*, *SmF*...



**Smektička A faza: *SmA***  
direktor je normalan na  
smektičke slojeve



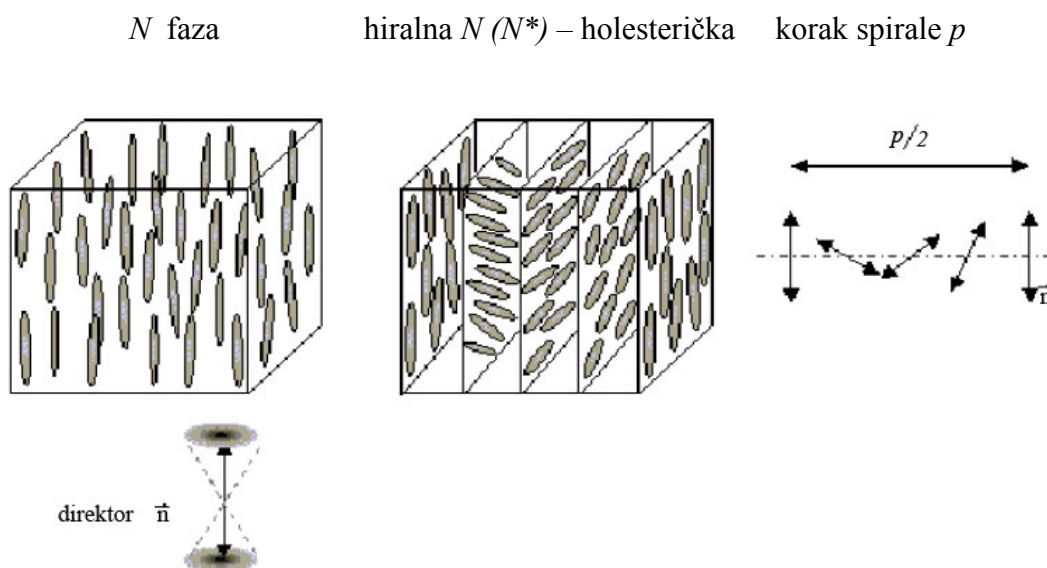
**Smektička C faza: *SmC***  
direktor zaklapa sa normalom  
na smektičke slojeve neki ugao

**Slika 1.3.** Uređenost molekula u smektičkim fazama tečno-kristalnog materijala

Hiralnost menja kvalitativno organizaciju i osobine tečnog kristala. Tečni kristal je hiralan, ako njegova slika u ogledalu ne može da se dobije kombinacijom rotacije i translacije. Mezogen je hiralan, ako ne poseduje rotaciono-translacionu simetriju sa svojom slikom. Hiralni molekuli obično daju hiralan materijal. Međutim, hiralne osobine materijala mogu da daju i nehiralni molekuli, kao na primer banana mezogeni [14].

Hiralnost kvalitativno menja uređenost i osobine, kako nematskih, tako i smektičkih tečnih kristala. Hiralni centar uzrokuje međumolekularne sile, koje teže da orijentišu molekule za neki mali ugao jedan u odnosu na drugi. Posledica je razvoj spiralnih struktura u materijalu (slika 1.4).

Kod  $N^*$  direktori  $\vec{n}$  (jedinični vektori koji određuju pravac uređenosti dugih osa molekula) leže u ravni slojeva i zaklapaju karakterističan ugao u odnosu na direktore susednih slojeva. Taj ugao je mali i kao posledica, mnogo slojeva je sadržano u koraku spirale. Struktura  $N^*$  je potpuno drugačija od strukture *Sm*, gde su direktori normalni na smektičke slojeve (*SmA*) ili sa njima zaklapaju neki ugao (*SmC*).



**Slika 1.4.** Spiralna struktura kao posledica hiralnosti mezogena u nematskoj fazi – holesterički tečni kristali

U nastavku biće opisane detaljnije samo one tečno-kristalne faze koje se najčešće formiraju, kao i faze koje su karakteristične za supstance obrađene u ovom radu.

### 1.1.1. Izotropna faza

U izotropnoj ( $I$ ) fazi ne postoji uređenost uzdužnih osa molekula u određenom pravcu, a takođe ne postoji ni dugodometno uređenje težišta molekula (slika 1.5). U nekim slučajevima jedan ili drugi tip uređenosti može se pojaviti samo u veoma uskom području, reda veličine desetina angstrema, odnosno nekoliko molekulskih rastojanja.



**Slika 1.5.** Šematski prikaz izotropne faze

### 1.1.2. Plava faza

Plava faza (*BP*) je pronađena kod izvesnog broja tečno-kristalnih supstancija, neposredno ispod tačke topljenja [14]. Plava faza se uobičajeno obrazuje u uskom temperaturnom intervalu od samo nekoliko stepeni, između izotropne i holesteričke faze. Ime je dobila zbog pojave rasejanja svetlosti od izotropnih čestica, čije su dimenzije približne talasnoj dužini vidljive svetlosti. Ova pojava je daleko uočljivija u refleksiji nego u transmisiji. Postoje tri termodinamički stabilna tipa plave faze kao i neki tipovi koji se indukuju pod uticajem električnog polja i stabilni su jedino u prisustvu električnog polja [15].

### 1.1.3. Nematska faza

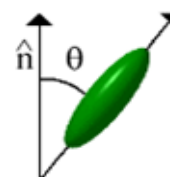
Nematski tečni kristali dobili su naziv po grčkoj reči νεμα (konac), zato što molekuli podsećaju na niti. Nematska faza (*N*), se obrazuje iz izotropne tečnosti u procesu hlađenja. Karakteriše je parcijalna paralelna uređenost u pravcu dugih osa molekula, koju definiše jedinični vektor  $\vec{n}$  (direktor) (slika 1.6). Nematska faza je invarijantna prema promeni znaka lokalnog direktora  $\vec{n}$  u  $-\vec{n}$  (smer vektora). Izduženi molekuli nematske supstancije mogu da rotiraju oko svoje duge ose ili da se translatorno pomeraju u tri dimenzije.



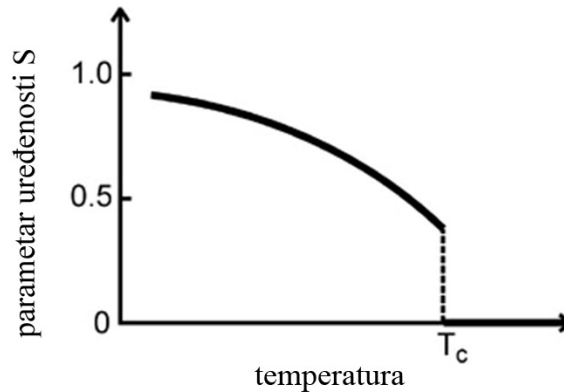
Slika 1.6. Šematski prikaz nematske tečno-kristalne faze.

U nematskoj fazi međumolekularne sile su ravnomerno raspoređene duž pravca molekula. One se ne menjaju sa translacionim pomeranjem molekula, nego zavise od ugla između molekula. Sila se povećava sa povećanjem ugla  $\theta$  između njegove ose i direktora, kod pojedinačnog molekula. Mera uređenosti nematske faze je data parametrom uređenosti *S*, koji je definisan na sledeći način:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$



Kod izotropnih tečnosti  $S=0$  (odsustvo orijentacione uređenosti), dok je kod čvrstih tela  $S=1$ . Sa porastom temperature  $S$  opada (slika 1.7), a na temperaturi faznog prelaza iz nematske faze u izotropnu tečnost,  $S$  skokovito pada na 0. Tečni kristali imaju tipične vrednosti  $0,5 < S < 0,7$  [16].



**Slika 1.7.** Zavisnost parametra uređenosti od temperature, gde je  $T_c$  “clearing” temperatura (temperatura prelaska u izotropnu (prozračnu) tečnost)

Nematska faza je optički jedno-osna (uniaksijalna). Postoji jedna optička osa i dva indeksa prelamanja materijala:  $n_{\parallel}$  za zrak polarizovan paralelno optičkoj osi i  $n_{\perp}$  za zrak polarizovan normalno na optičku osu materijala. Razlika  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  je koeficijent anizotropije indeksa prelamanja. Tečni kristali spadaju u materijale sa  $\Delta n \neq 0$ . Ako polarizovana svetlost upada u sloj tečnog kristala ona će da se razloži na dve komponente: redovnu i neredovnu komponentu. Redovna komponenta ima polarizaciju normalnu na optičku osu, a neredovna polarizaciju paralelno optičkoj osi. Oba zraka imaju različite indekse prelamanja i putuju kroz sloj različitim brzinama. Posle izlaska kroz sloj tečnog kristala javlja se fazno kašnjenje između ta dva zraka. Redovan (ordinaran) zrak ima indeks prelamanja  $n_o = n_{\perp}$  za sve upadne pravce, dok neredovan (ekstraordinaran) zrak ima indeks prelamanja  $n_e = n_{\parallel} n_{\perp} / (n_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + n_{\perp}^2 \sin^2 \alpha)^{1/2}$ , gde je  $\alpha$  ugao između optičke ose i upadnog pravca svetlosti. Ako svetlost pada duž optičke ose ( $\alpha = 0$ ), oba zraka imaju isti indeks prelamanja  $n_{\perp}$ . Ako svetlost pada normalno na optičku osu ( $\alpha = 90^\circ$ ) redovan zrak ima kao uvek  $n_o = n_{\perp}$ , dok neredovan zrak ima  $n_e = n_{\parallel}$ .

Bez spoljašnjeg električnog polja, nema vektora polarizacije usled karakteristika samog materijala – odnosno nema unutrašnjeg polja. Kada se primeni spoljašnje polje ono ne može da preorijentiše (obrne) molekule i polarizuje materijal dejstvujući na stalne dipole mezogena, jer su međumolekularne sile koje obrazuju nematsku fazu jače od momenta usled stalnog dipola mezogena. Tako nematski materijal posle ukidanja spoljašnjeg polja ostaje nepolarisan. Do sada nije nađena feroelektrična nematska supstancija.

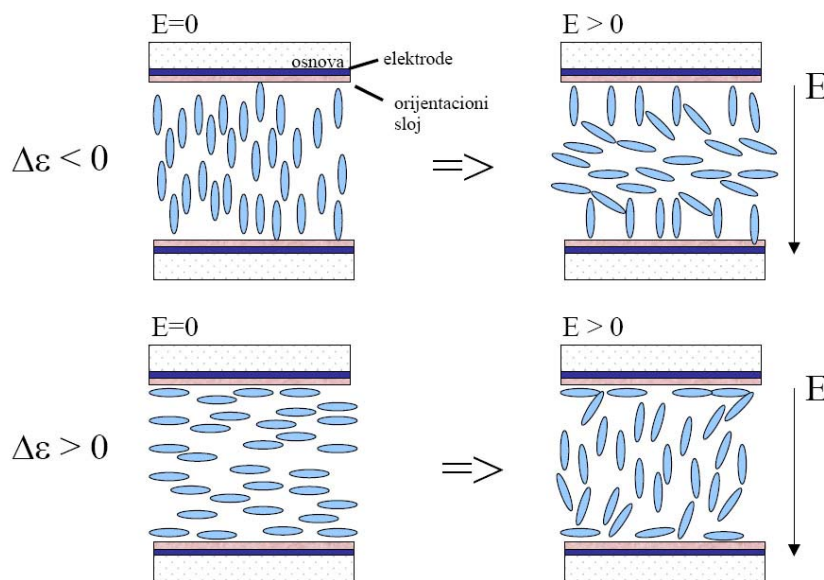
U nematskom materijalu spoljašnje polje stvara indukovane dipole mezogena. Interakcija između indukovanog dipola i lokalnog električnog polja dovodi do optimalne orijentacije molekula. U opštem slučaju indukovani dipoli teže da se orijentišu u pravcu električnog polja, tako da je smer dipola (od - ka +) suprotan smeru polja. Nematski mezogeni pokazuju različitu polarizabilnost u pravcu duže ose molekula od one u pravcima kraćih osa. Kao posledica sledi dielektrična anizotropija:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (1.2)$$

gde  $\varepsilon_{\parallel}$  je (relativna) permitivnost u pravcu paralelnom dužoj osi, a  $\varepsilon_{\perp}$  permitivnost u pravcima kraćih osa (normalno na dužu osu). Za materijale sa  $\Delta\varepsilon > 0$  kažemo da imaju pozitivnu anizotropiju permitivnosti, a za  $\Delta\varepsilon < 0$  je u pitanju negativna anizotropija permitivnosti.

Direktor se pomera u odnosu na električno polje, tako da je maksimalna permitivnost u pravcu električnog polja.

Kod nematskih materijala sa  $\Delta\varepsilon > 0$  molekuli se orijentišu sa dužim osama u pravcu električnog polja, dok kod onih sa  $\Delta\varepsilon < 0$  poprečno na pravac polja (slika 1.8). Orijehtacija nije potpuna jer joj se suprotstavljaju elastične sile u materijalu.



**Slika 1.8.** Ponašanje tečnog kristala sa negativnom i pozitivnom dielektričnom anizotropijom u električnom polju, koje je primenjeno normalno na ćeliju

Što se tiče materijala sa  $N^*$  fazom, i oni su jedno-osni. Međutim, pravac lokalne optičke ose, poput direktora, spiralno se menja unutar materijala. Posledica je vrlo izražena optička aktivnost  $N^*$  materijala, odnosno jaka sposobnost obrtanja ravni polarizacije upadnog

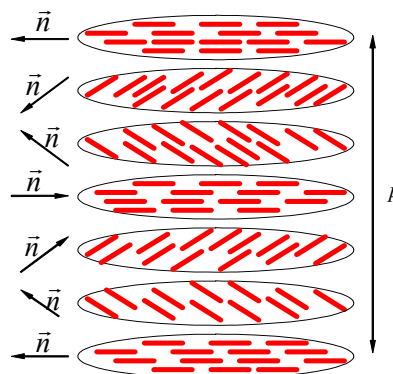
zraka pri prolasku kroz materijal. Lokalni direktor  $\vec{n}$  je uvek normalan na pravac spirale. Korak spirale odgovara okretaju direktora za  $2\pi$ , ali je usled simetrije  $\vec{n} = -\vec{n}$  periodičnost strukture data polovinom koraka (slika 1.4). Takođe,  $N^*$  tečno-kristalna faza pokazuje jedan specifičan optički efekat tzv. *kružno dvojno prelamanje* (“*circular birefringence*”). Ako se pravac linearno polarizovane svetlosti poklapa sa osom spirale, levo i desno kružno-polarizovana komponenta će se kretati različitim brzinom kroz tečni kristal, u zavisnosti od toga da li je ona u smeru spirale ili suprotnog smera od smera spirale. Različite brzine kretanja leve i desne (jednake) komponente su posledica različitih indeksa prelamanja koje one vide. Kada svetlost prođe duž ose spirale, ona će iz materijala izaći ponovo linearno polarizovana, ali sa pomerenim uglom polarizacije.

Nematska faza se obično koristi u komercijalno dostupnim tečno-kristalnim displejima (LCD).

#### 1.1.4. Holesterička faza

Holesterička faza (*Ch*) ima višu simetriju od nematske. Molekuli su uređeni po slojevima, tako da su im duge ose aproksimativno paralelne među sobom, kao i u odnosu na ravan sloja, te su slojevi veoma tanki [17,18]. Slično nematicima, raspored težišta molekula u sloju je potpuno neuređen. Molekuli tih jedinjenja se sastoje od holesteričkog jezgra, a ugljovodonični lanac, R – grupa ili  $\text{CH}_3$  – grupa, izlaze iz ravni i dovode do zaokretanja molekulskih slojeva izvestan ugao (oko 10 ugaonih minuta), u odnosu na glavnu molekularnu osu.

Na taj način se oko hipotetičke ose molekula, koja je normalna na granice slojeva, obrazuje spiralna (helikoidna) struktura. Ovakva struktura je periodična po  $z$  ukoliko su  $\vec{n}$  i  $-\vec{n}$  ekvivalentni, sa prostornim periodom,  $L$ , koji iznosi oko 300 nm, a predstavlja polovinu koraka holesteričke spirale,  $p$  (slika 1.9). Vrednost prostornog perioda je daleko veća od dimenzija molekula, i dovodi do pojave selektivne refleksije svetlosti u oblasti talasnih dužina vidljivog dela spektra [19].



Slika 1.9. Šematski prikaz holesteričke tečno-kristalne faze.

### 1.1.5. Smektičke faze

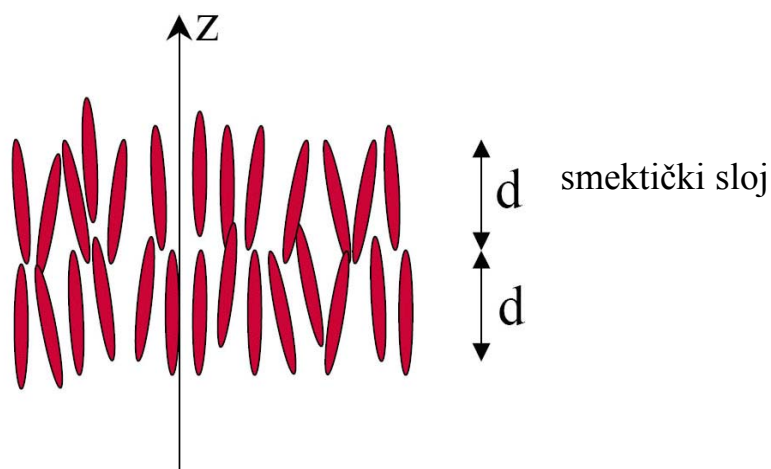
U smektičkoj tečno-kristalnoj fazi molekuli su uređeni u slojevima, sa tačno određenim rastojanjima između slojeva. Ovu fazu karakteriše najveći stepen uređenosti. Za razliku od nematske faze, osim dominantne orijentacije molekula koja definiše direktor  $\vec{n}$ , u smektičkoj fazi postoji i prostorna uređenost (slika 1.2). Međumolekularne sile su dominantne između centara molekula, dok su sile između perifernih krajeva molekula slabe, tako da nema korelacije u poziciji molekula između susjednih slojeva. Slojevi skoro slobodno klize jedan po drugom. Termin smektički dolazi od grčke reči “σμηγμα” – sapun.

U zavisnosti od uređenja unutar sloja i stepena korelacije između slojeva, smektički tečni kristali se mogu podeliti u različite grupe. Tri osnovna tipa su: smektik *A* (*SmA*), smektik *B* (*SmB*) i smektik *C* (*SmC*). Pored ova tri osnovna tipa postoje i smektik *D*, *E*, *F*, *G*, *H*, *I*.

Ako su ove faze prisutne kod optički aktivnih materijala, imaju uticaj na njihova feroelektrična svojstva [20], [21]. Eksperimentalno je dobijeno da su redosled pojavljivanja faza i njihov prioritet u čistim materijalima strogo definisani u odnosu na temperaturu [22].

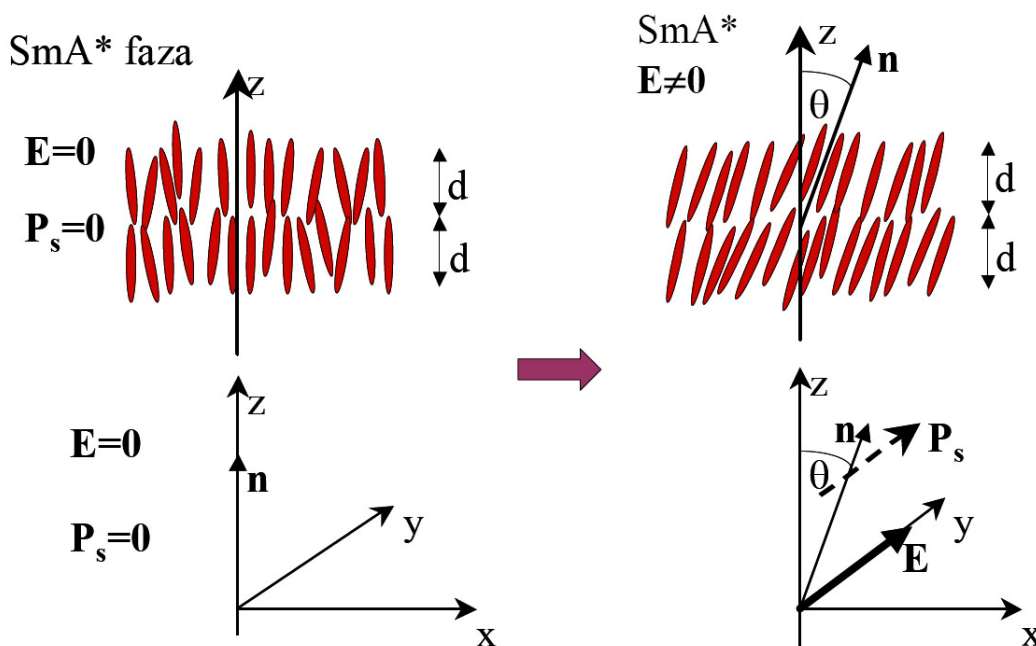
#### 1.1.5.1. Smektička *A* faza

U smektičkoj *A* (*SmA*) fazi molekuli su uređeni tako da su im duge ose normalne na ravan sloja, odnosno direktor  $\vec{n}$  je paralelan sa jediničnim vektorom,  $\vec{z}$ , normale na ravan sloja (slika 1.10). Zbog toga je širina sloja približno je jednaka dužini molekula. Obzirom da ne postoji dugodometna uređenost težišta molekula, a privlačne sile između slojeva su veoma slabe, slojevi se skoro slobodno kreću jedan u odnosu na drugi, obrazujući mezofazu sa mehaničkim osobinama dvodimenzionalne tečnosti. *SmA* faza je optički



**Slika 1.10.** Prostorna i orijentaciona raspodela mezogena u *SmA* fazi.

jedno-osna (uniaksijalna), poput N faze. Molekuli, takođe, slobodno rotiraju oko svoje duže ose. Sama  $SmA$  faza nije našla primenu u elektro-optičkim uređajima. Interesantnija je hiralna  $SmA^*$  faza. Ona ima istu uređenost poput  $SmA$  faze (direktor je normalan na smektičke slojeve), ali je elektro-optički aktivna. Usled slobodne rotacije molekula oko duže ose, efektivna polarizacija (spontana polarizacija  $P_s$ ) materijala je 0 u svakoj tački  $SmA^*$  faze. Ako se primeni spoljašnje električno polje  $E$  paralelno smektičkim slojevima, usled brze reakcije dipola hiralnih molekula sa  $E$ , dolazi do stvaranja  $P_s$  u pravcu  $E$  i predominantne orijentacije molekula, tako da oni zaklope ugao  $\theta$  sa normalom na smektičke slojeve. Ovaj efekat se zove elektroklinički ("electroclinic") efekat i veoma je brz (slika 1.11).



Slika 1.11. Elektroklinički efekat

( $P_s$  je u pravcu  $E$ . Pri promeni smera  $E$ ,  $P_s$  takođe menja smer. Tako, pri promeni naizmeničnog električnog polja ugao nagiba se periodično menja od  $\theta$  ka  $-\theta$  i natrag)

Ravan nagiba je takva da je  $E$ , odnosno  $P_s$ , normalan na nju (slika 1.11). Ugao nagiba direktno zavisi od polja  $E$  i može da se poljem moduliše:

$$\theta = e_c E$$

gde je  $e_c$  elektroklinički koeficijent i za slaba polja je konstantan. On zavisi od temperature

[22], a po teoriji prelaza Landau-a važi:  $e_c = \frac{c}{\alpha(T - T_c)}$ , gde je  $c$  konstanta elektrokliničke

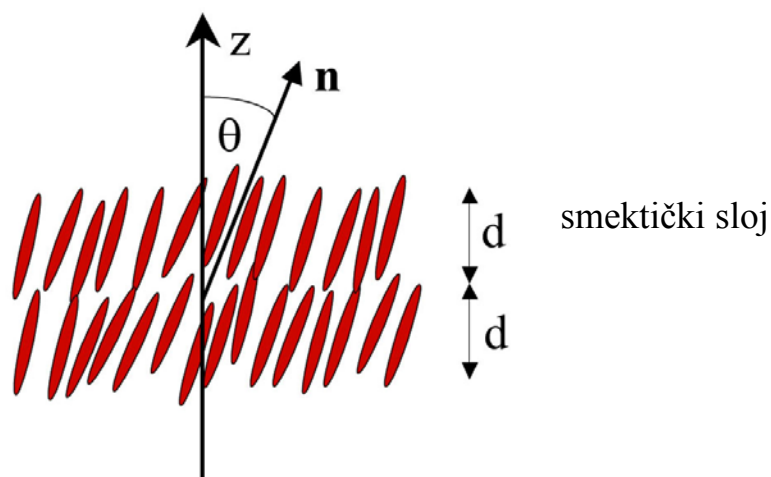


sprege,  $\frac{1}{2}\alpha(T-T_c)$  prvi koeficijent Landau-a u razvoju slobodne energije u red, a  $\alpha$  koeficijent osetljivosti koji kontroliše nagib molekula. Veličina  $A = \alpha(T-T_c)$  je moduo elastičnosti za ravan nagiba. Konstanta sprege  $c$  je veza između stvorenog ugla  $\theta$  i time spontane polarizacije  $P_s$ :  $P_s = c \cdot \theta$

Korišćenjem elektroklinskog efekta moguće je električnim poljem modulirati dvojno prelamanje u vrlo kratkom vremenskom intervalu. To omogućava realizaciju aktivnih optičkih filtra sa brzom analognom kontrolom (sve do 20  $\mu$ s) [23,24]. Takvi aktivni optički filtri sa smektičkim materijalima su oko 100x brži od onih sa nematskim [24].

#### 1.1.5.2. Smektička C faza

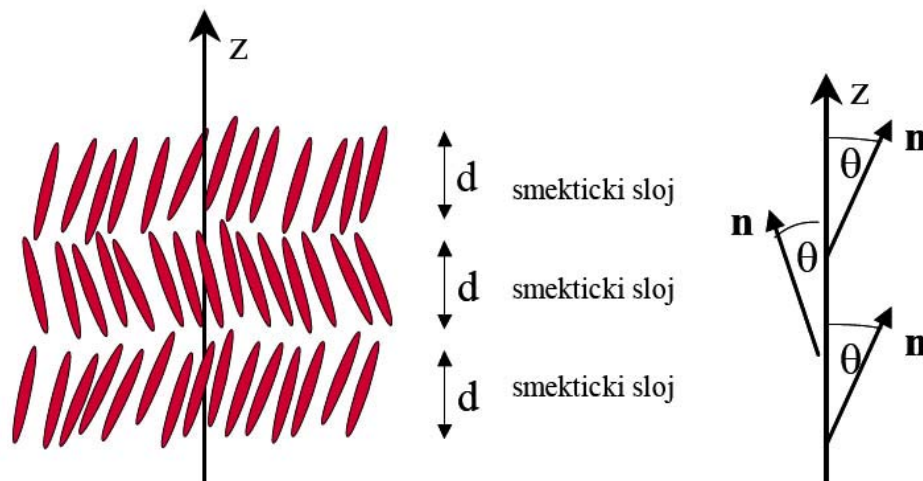
U smektičkoj C (*SmC*) fazi, koja je uređenija od smektičke A faze, molekuli su nagnuti u odnosu na normalu na ravan sloja ( $\vec{z}$ ) i sa njom zaklapaju ugao  $\theta$ . Ugao nagiba  $\theta$  je isti za sve smektičke slojeve, a direktor  $\vec{n}$  ima isti pravac u svim smektičkim slojevima. Definiše se ravan nagiba, koju određuje normala na smektičke slojeve i direktor  $\vec{n}$ . Debljina smektičkih slojeva je  $d = l \cos \theta$ , gde je  $l$  - dužina molekula (slika 1.12). Direktori mogu da rotiraju opisujući kupu čija osnova leži u smektičkog ravni, a osa je normala na smektičke slojeve. Unutar smektičkog sloja, ne postoji uređenost težišta molekula, tako da svaki sloj predstavlja dvodimenzioni fluid. U *SmC* fazi moguća je preorijentacija molekula i oko dugih i oko kratih osa. *SmC* faza je optički dvo-osna (biaksijalna).



**Slika 1.12.** Prostorna i orijentaciona raspodela mezogena u *SmC* fazi

Ako su molekuli koji grade  $SmC$  fazu hiralni, obrazuje se spirala od smektičkih slojeva, a osa spirale je normalna na slojeve. Posmatrajući sloj po sloj direktor  $\vec{n}$  rotira oko ose spirale. Projekcije direktora  $\vec{n}$  na smektičke ravni su pod malim uglom za susedne slojeve. Kao posledica hiralnosti  $SmC^*$  faze, proizilaze veoma značajna feroelektrična svojstva ovih materijala.

Kod nekih materijala javlja se smektička tečno-kristalna faza  $SmC_A$ , koja je još uređenija od  $SmC$  faze. Kod  $SmC_A$  faze molekuli alternativno menjaju ugao nagiba  $\theta$  u susednim slojevima, dok je jedan sloj ekvivalentan smektičkom sloju kod faze  $SmC$ . Ako jedan sloj ima ugao nagiba  $\theta$ , sledeći sloj je nagnut za  $-\theta$  i tako redom. Projekcije direktora  $\vec{n}$  na smektičke ravni imaju isti pravac, a naizmenično menjaju smer po slojevima (sl.1.13)



**Slika 1.13.** Prostorna i orijentaciona raspodela mezogena u  $SmC_A$  fazi.

### 1.1.5.3. Smektička B faza

Smektička B ( $SmB$ ) faza je najbolje uređena smektička faza. U ovoj fazi slojevi pokazuju periodičnost, a materijal tvrdoću čvrstog tela. Slojevi su skoro savršeno ravni. Ose molekula grupisanih unutar slojeva su paralelne, a težišta molekula imaju gusto heksagonalno pakovanje u ravni, duž rastojanja od 200-600 Å [25]. Razlikuju se dve strukture  $SmB$  faze:  $SmB_A$  - ose molekula su normalne na ravan sloja i struktura je u ovom slučaju optički jednoosna i  $SmB_C$  - ose molekula su nagnute u odnosu na ravan sloja, a struktura je optički dvoosna.

## 1.2. Struktura i osobine tečnih kristala sa dipolnim uređenjem

Osnovna karakteristika ovakvih tečno - kristalnih faza je visoka simetrija, koja ne dozvoljava spontanu polarizaciju (lokalni električni dipolni moment), koja predstavlja osnovnu karakteristiku feroelektričnih materijala. U svojim prvim radovima, 1974.god., Mejer (Meyer) je koristeći argument o simetriji, zaključio da  $SmC$  faza (ili bilo koji nagnuta smektička faza) koja je sastavljena od hiralnih (ogledalski asimetričnih) molekula treba da bude feroelektrik [26]. Nastavljajući istraživanja [20], 1975.god., zaključuje da jedino  $SmC^*$  faza ima dovoljno nisku simetriju, koja dozvoljava postojanje hiralno-indukovanog feroelektričnog uređenja, koje ne rezultuje iz dipol-dipol interakcije.

### 1.2.1. Feroelektrična smektička $C^*$ faza

U ne-hiralnoj  $SmC$  fazi molekuli su nagnuti u odnosu na ravan sloja. Elementi simetrije ( $C_{2h}$ ) su: ogledalska ravan, dvostruka osa simetrije i centar inverzije. Prisustvo ogledalske ravni ne dozvoljava pojavu spontane polarizacije,  $P_s$  (lokalni električni dipolni moment) duž dvostruke ose simetrije. Ako su molekuli hiralni, ogledalska ravan i centar inverzije izostaju. Molekuli u svakom smektičkom sloju rotiraju oko uzdužnih osa, ali je ova rotacija delimično zasnovana na rotaciji duž dvostruke ose tačkaste grupe simetrije  $C_2$  (osna simetrija drugog reda). Slabe sile lokalne simetrije uslovljavaju uređenost molekula u pravcu normalnom na ravan nagiba, što dozvoljava postojanje spontane polarizacije duž smektičkih slojeva. Oba smera vektora  $P_s$  su moguća u pravcu  $C_2$ : po definiciji,  $P_s$  je pozitivna kada je u smeru vektorskog proizvoda ose  $\vec{z}$  (normale na slojeve) i direktora  $\vec{n}$ , a negativna suprotnog smera fazi. Otuda se, po analogiji sa čvrstim feroelektricima,  $SmC^*$  faza naziva feroelektričnom fazom.

Hiralnu  $SmC^*$  fazu karakteriše  $\theta$ - ugao nagiba direktora,  $\vec{n}$ , u odnosu na normalu na smektički sloj, dok je jedinični vektor  $\vec{z}$  paralelan sa normalom na sloj. Ravan nagiba čini direktor,  $\vec{n}$ , njegova projekcija na smektički sloj,  $\vec{c}$  i jedinični vektor  $\vec{z}$ . Svaki smektički sloj poseduje spontani električni dipolni moment,  $\vec{P}$ , normalan na direktor  $\vec{n}$  i paralelan sa ravni smektičkog sloja ( $\vec{c} \perp \vec{P}$ ). Lokalna makroskopska polarizacija je data izrazom:

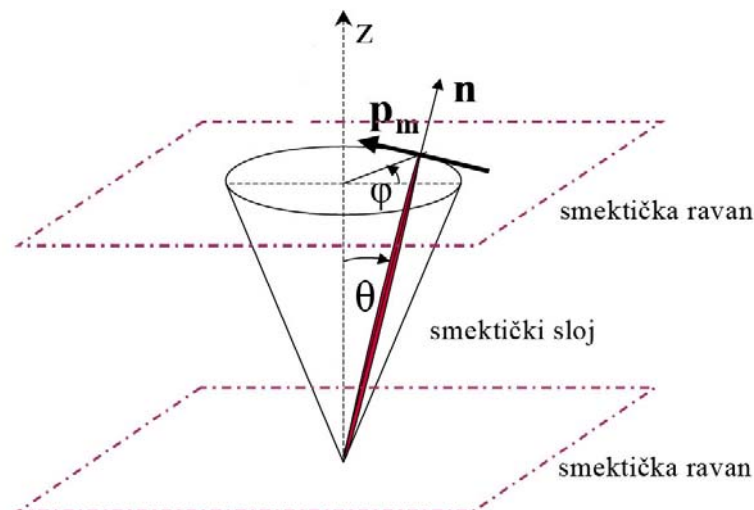
$$\vec{P} = P_s \frac{\vec{n} \times \vec{z}}{|\vec{n} \times \vec{z}|} \quad (1.2)$$

Zbog hiralnosti,  $SmC^*$  faza ima helikoidnu strukturu (slika 1.14) koja se karakteriše korakom spirale  $p$  i azimutnim uglom  $\varphi$  (slika 1.13):

$$\varphi(z) = \pm \frac{2\pi}{p} z \quad (1.3)$$

Obično je korak spirale daleko veći od debljine slojeva i približno je  $10^3$  debljine sloja [27]. Postoje dve vrste molekulskih interakcija, koje su obuhvaćene formiranjem spirale [28,29]. Prva, slično holestericima, predstavlja spontano uvrtnje usled hiralnosti molekula. Druga spontano uvrtnje nastaje usled polarne simetrije strukture. Oba efekta utiču na formiranje helikoide.

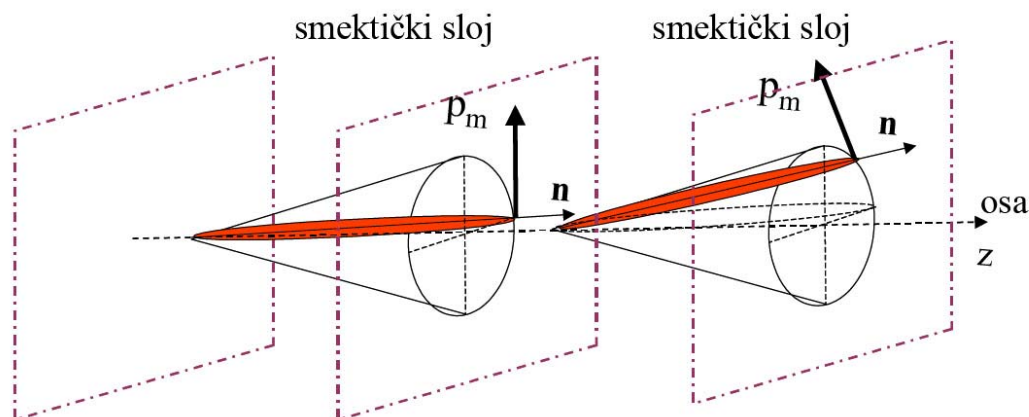
Simetrijska razmatranja za  $C_2$  i polarizacija  $P_s$  strogo važe za jedan smektički sloj. Skup svih smektičkih slojeva međutim nije orijentisan u istom smeru. U  $SmC^*$  fazi molekuli u susednim smektičkim slojevima teže da zauzmu neki ugao jedan u odnosu na drugi. Molekuli u istom sloju imaju isti ugao  $\theta$  u odnosu na normalu na slojeve i isti pravac direktora  $\vec{n}$  (slika 1.14). Tako se u  $SmC^*$  fazi stvara “super” spirala, pri čemu direktor  $\vec{n}$  rotira u prostoru prolazeći normalom kroz smektičke slojeve (slika 1. 15). Direktor rotira po površini tzv. smektičke kupe, slika 1.14. Osnovu kupe čini krug u smektičkoj ravni čiji je poluprečnik dat projekcijom direktora na smektičku ravan, a visina kupe je debljina smektičkog sloja. Ugao kupe je  $2\theta$ .



**Slika 1.14.** Feroelektrična  $SmC^*$  faza

Osa spirale je normala na slojeve. Razlika u azimutu direktora  $\varphi$  između susednih slojeva je mala, reda veličine  $1^\circ$  u praksi (azimut direktora  $\varphi$  je ugao projekcije direktora u smektičkoj ravni), slika 1.15. Definiše se korak spirale  $p_o$ , za obrt azimuta direktora od

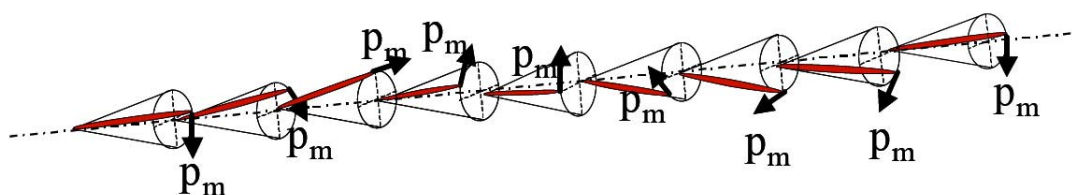
$360^\circ$ . Usled malog koraka azimuta direktora između susednih slojeva, korak spirale tipično sadrži mnogo smektičkih slojeva (od oko 100 do nekoliko hiljada).



**Slika 1.15.** Rotacija direktora po površini smektičke kupe u  $SmC^*$  fazi: azimut  $\varphi$  direktora  $\vec{n}$  i vektora polarizacije  $\vec{p}_m$  je pomenen za mali ugao za susedne smektičke slojeve.

Ugao  $\theta$  je isti za sve slojeve.

Usled obrtanja direktora oko (duž) ose spirale, osa rotacije  $C_2$  i vektor polarizacije smektičkog sloja  $P_s$  (odnosno  $\vec{p}_m$ ) rotiraju u prostoru, opisujući pun krug za jedan korak spirale (slika 1.16). Važi da je  $\vec{p}_m$  uvek normalan na osu spirale ( $z$ ). Makroskopska neto polarizacija je 0, za masivan materijal koji sadrži slobodno razvijene spirale. Zato se takvi materijali često zovu helielektrični, umesto feroelektrični.

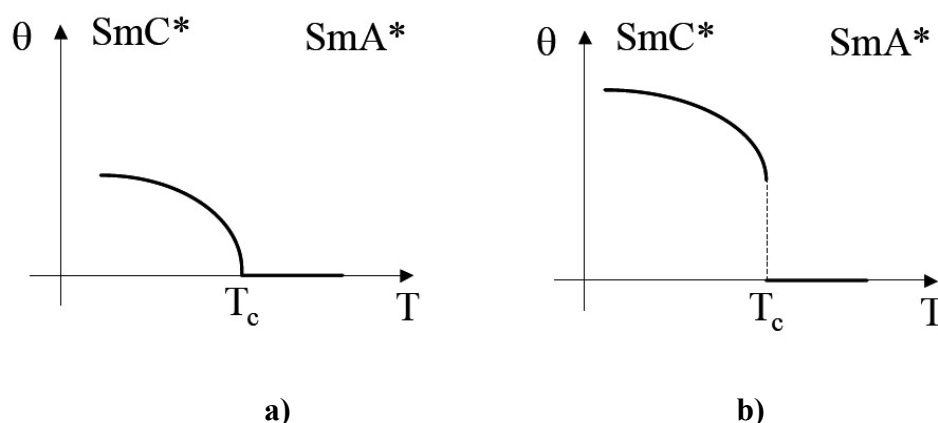


**Slika 1.16.** Rotacija direktora  $\vec{n}$  i vektora polarizacije  $\vec{p}_m$  u smektičkim slojevima  $SmC^*$  materijala duž koraka spirale (spiralna je desno orijentisana, a  $p_m$  je negativan).

Električno (ili magnetno) polje primenjeno paralelno sa smektičkim slojem, može da dovede do razmotavanja spiralne strukture, što rezultuje makroskopskom spontanom polarizacijom u ravni. Polje potrebno za razmotavanje spirale, poznato je kao kritično ispravljačko polje, a njegova veličina je od izuzetnog značaja, kada je u pitanju njihova primena.

Kod čvrstih kristalnih feroelektričnih materijala dipoli molekula stvaraju snažno unutrašnje polje koje kumulativno reorijentiše ostale molekule utičući na njihov dipol. Tako se pri padu temperature ispod Kirijeve  $T_c$  feroelektrični materijal (domeni) naglo polariše. Kod  $SmC^*$  tečnih kristala spontana polarizacija takođe raste ispod temperature prelaza u  $SmC^*$  fazu, ali je početni mehanizam spontane polarizacije diktiran intermolekularnim silama koje organizuju  $SmC^*$  fazu, a nije posledica polarizacije.

Tipični materijali imaju fazni prelaz druge vrste, gde pri smanjenju temperature ugao nagiba  $SmC^*$  faze,  $\theta$ , počinje neprekidno da raste od nula posle prelaza  $SmA^*$  u  $SmC^*$  [30] (slika 1.17). Ti materijali imaju  $\theta$  obično do  $25^\circ$ . Pri faznom prelazu prve vrste ugao nagiba  $\theta$  se pri smanjenju temperature skokovito menja od 0 u  $SmA^*$  fazi ka nekoj početnoj vrednosti u  $SmC^*$  fazi. Pri daljem smanjenju temperature ugao  $\theta$  raste i saturira u  $SmC^*$  fazi. Ovo ponašanje je ostvareno u nekim novim materijalima sa velikim  $\theta$  ( $45^\circ$ ) [31,32].



**Slika 1.17.** Fazni prelazi  $SmA^* \rightarrow SmC^*$ : a) druge vrste i b) prve vrste

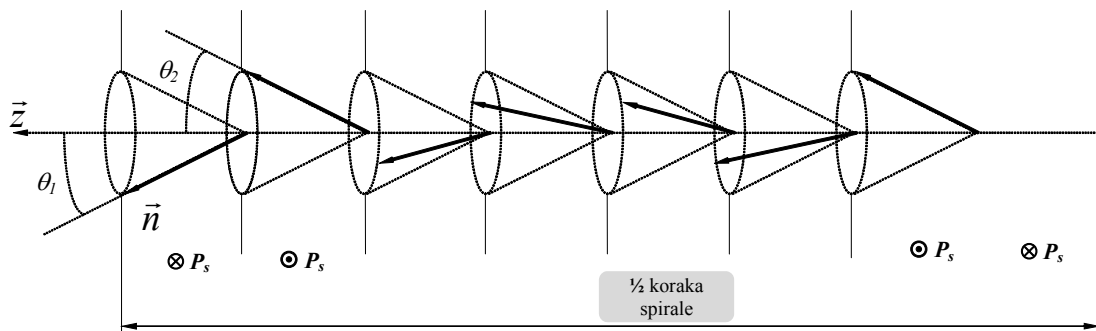
Interesantno je da eksperimentalni rezultati i teorijska razmatranja daju za direktan prelaz  $I \rightarrow SmC^*$  takođe fazni prelaz prve vrste [33].

### 1.2.2. Antiferoelektrična smektička $C_A^*$ faza

Od otkrića antiferoelektriciteta u tečnim kristalima, 1989.god. [34], sintetisan je veliki broj antiferoelektričnih tečnih kristala [35,36].

Struktura antiferoelektrične hiralne smektičke,  $SmC_A^*$ , faze je prikazana na slici 1.18. Molekuli u susednim slojevima su nagnuti u istom pravcu, za ugao  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , ali u suprotnom smeru, te je spontana polarizacija susednih slojeva suprotnog smera u odnosu na pravac normale na ravan nagiba, i na taj način je ukupna polarizacija jednaka nuli [35]. Hiralnost molekula indukuje slabu precesiju nagiba molekula, od sloja do sloja, što dovodi

do polarizacije u ravni, kao i obrazovanja spiralne strukture sa osom paralelnom sa normalom na ravan sloja. Kao u feroelektričnoj fazi, pojavljuje se spiralna struktura.



**Slika 1.18.** Šematska prikaz antiferoelektrične spiralne strukture

Spirala se sastoji od dve spirale pomerene za azimutni ugao  $\varphi = 180^\circ$ . Tako je razlika azimuta direktora u dva susedna smektička sloja jednaka  $180^\circ + \delta\varphi$ , gde  $180^\circ$  dolazi usled naizmjenične prirode ugla  $\theta$  u  $SmC_A$  fazi, a  $\delta\varphi$  je posledica hiralnosti. Obrazuje se spirala u pravcu ose normalne na smektičke slojeve. Periodičnost je zadovoljena za pola koraka spirale. Vektor polarizacije praktično se potire već za dva susedna smektička sloja, nezavisno od postojanja spirale. Makroskopska polarizacija  $SmC_A$  materijala je 0, bez prisustva spoljašnjeg električnog polja.

U antiferoelektričnoj fazi, primećeno je tri-stabilna preorijentacija molekula. To znači, da se prilikom primene električnog polja, prelaz od feroelektričnog stanja FO(+) do drugog feroelektričnog stanja FO(-) odvija preko još jednog stabilnog, antiferoelektričnog, AF, stanja.

### 1.2.3. Ferielektrična smektička $C^*$ faza

Do sada postoji nekoliko tipova [37], [38] ferielektrične smektičke faze. Neophodno je spomenuti da ferielektrična faza ima spiralnu strukturu. Osnovna razlika između ferielektrične i feroelektrične faze je u postojanju neuređenih lokalnih dipolnih momenata. Mada struktura ferielektrične faze još uvek nije potvrđena, u literaturi se pominju sledeći modeli:

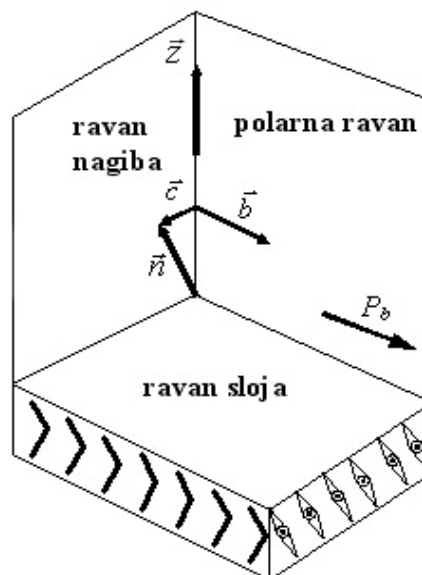
- Model sličan strukturi antiferoelektrične faze
- Molekuli u susednim slojevima imaju različit ugao nagiba,  $\theta$ , a takođe se razlikuju i po veličini polarizacije  $P$  [39]. Razlika azimutnih uglova susednih slojeva je,  $\Delta\varphi \neq 0, 180^\circ$ .
- Model strukture sa tri sloja: u dva sloja molekuli su nagnuti u istom pravcu, a u trećem je ugao nagiba,  $\theta$ , suprotan. Veličina  $\theta$  je konstant na duž sloja [38].

#### 1.2.4. Tečni kristali oblika banane

Noir i saradnici, [40], su 1996.god., otkrili novu feroelektričnu smektičku fazu obrazovanu kod ahiralnih molekula oblika banane (slika 1.1.(c)).

Hepke (Heppke) i saradnici, [41] i Vajsflög (Weissflög) i saradnici, [42] sintetišu nove homologe ahiralnih materijala oblika banane. Njihova elektro-optička ispitivanja, ukazuju na postojanje antiferoelektričnih osobina smektičke faze. Noviji radovi [41,43,44] ukazuju da i neki alkyloxy homologe ovih banana molekula pokazuju antiferoelektričnu, umesto feroelektrične tečno-kristalne faze.

Polarno uređenje nastaje kao posledica uređenja dipola duž dvostruke ose simetrije smektičkih slojeva (kao povijena strela), čija je rotacija oko dugih osa molekula, ometena zbog velike gustne pakovanja molekula unutar svakog sloja. Kao posledica javlja se spontana polarizacija u ravni. Strukturu sloja  $SmCP_A$  faze (slika 1.19.), koja ima feroelektrično polarno uređenje, karakteriše direktor,  $\vec{b}$ , orijentisan paralelno sa polarnom ravni i rezultujućom polarizacijom  $P_b$ , koja je lokalno normalna na pravac nagiba molekula,  $\vec{c}$  [45].



**Slika 1.19.** Geometrija  $SmCP_A$  faze: smektički sloj, polarna ravan, formiranje smektičkih slojeva normalnih na jedinični vektor  $\vec{z}$ , nagib molekula u pravcu  $\vec{c}$  i polarno uređenje molekula duž jediničnog vektora  $\vec{b}$  [46].



Čitav set dosadašnjih eksperimentalnih rezultata obećava razvoj novih materijala, koji su ahiralni, kombinovano feroelektričnih ili antiferoelektričnih i tečno-kristalnih svojstava. Ovakvi materijali mogu biti od velikog interesa za piezoelektričnu, piroelektričnu, elektro-optičku i ne-linearnu optičku primenu [47].

U temperaturnom intervalu između  $SmA$  i  $SmC$  faze, vidno polje polarizacionog mikroskopa sa ukrštenim polarizatorima se ponekad zatamni. To ukazuje na pojavu izotropne faze između dve anizotropne faze. U ovoj tzv. smektičkoj  $D$  fazi molekuli se, iz nekih još ne utvrđenih razloga, tako grupišu da grade kubnu strukturu makroskopski gledano. Ovakva struktura se često javlja kod liotropnih tečnih kristala.

Videli smo da se  $SmB$  faza izgrađuje na nižoj temperaturi od  $SmA$  faze. Snižavanjem temperature smanjuje se pokretljivost molekula i dvodimenziona, po pravcu uređena tečnost –  $SmA$  – „zamrzava“ u dvodimenzioni kristal –  $SmB$ . Daljim snižavanjem temperature „zamrzava“ se rotacija molekula oko duge ose. Ovo je tzv. smektik  $E$  ( $SmE$ ) faza. U ovoj tečno-kristalnoj fazi kratke ose molekula međusobno zaklapaju isti ugao. Na taj način se obrazuje karakteristični raspored nalik na riblju kost.

Slično kao kod  $SmA$ , i u nagnutoj strukturi  $SmC$ , snižavanjem temperature molekuli unutar jednog sloja mogu da se uredi u heksagonalnu strukturu. U zavisnosti od odnosa konstanta dvodimenzionalne rešetke, tj. da li je  $a/b < 1$  ili  $a/b > 1$  govorimo o smektičkoj  $I$  ( $SmI$ ), odnosno smektičkoj  $F$  ( $SmF$ ) strukturi, respektivno.

Na nižim temperaturama se obrazuju smektik  $G$  ( $SmG$ ) i smektik  $H$  ( $SmH$ ). Duge ose molekula su i u ovim fazama nagnute u odnosu na normalu slojeva, težišta se unutar slojeva uređuju u kristalnu rešetku, a kratke ose molekula mogu zauzeti tri ili šest različitih pravaca.

## 2. TEORIJSKI PREGLED DIELEKTRIČNIH MODOVA

### 2.1. Landauova teorija $SmA-SmC^*$ faznog prelaza

U procesu hlađenja hiralnih tečnih kristala feroelektrična tečno - kristalna faza se može obrazovati u slučaju prelaza iz: holesteričke ili izotropne faze (fazni prelaz prvog reda);  $SmA$  faze (fazni prelaz drugog reda ili slab prvog reda). Priroda faznog prelaza karakteriše svojstva osobine  $SmC^*$  faze. U prvom slučaju vrednosti spontane polarizacije ( $P_s$ ) i ugla nagiba ( $\theta_s$ ), na temperaturi faznog prelaza  $T_c$ , rastu skokovito do neke vrednosti koja praktično ne zavisi od temperature prilikom hlađenju. U drugom slučaju vrednosti sponatne polarizacije i ugla uvrtnanja rastu kontinuirano.

U cilju objašnjenja svojstava feroelektričnih tečnih kristala u blizini  $SmA - SmC^*$  prelaza, primenjuje se Landau - ov teorijski model [12]. Na osnovu tog modela, kao parametar prvog reda sistema uzima se dvekomponentni vektor nagiba  $\vec{\xi} = (\xi_x, \xi_y)$ , a kao parametar drugog reda, dvekomponentna spontana polarizacija  $\vec{P} = (P_x, P_y)$ . Štaviše, parametar  $\vec{P} = (P_x, P_y)$  zavisi od  $\vec{\xi}$  i ima istu simetriju kao  $\vec{\xi} = (\xi_x, \xi_y)$ . Pošto je dužina spirale, koja je obično reda veličine nekoliko mikrometara, mnogo veća od debljine slojeva, može se uzeti reprezentacija kontinuuma. Tako se gustina slobodne energije sistema,  $g_0(z)$ , može predstaviti Landau –ovim parametrima drugog reda i njihovim izvodima u pravcu normalnom na sloj ( $z$ ), (2.1), predpostavljajući da je uređenje unutar slojeva ( $x, y$ ) homogeno:

$$g_0(z) = \frac{1}{2}a(\xi_x^2 + \xi_y^2) + \frac{1}{4}b(\xi_x^2 + \xi_y^2)^2 - \Lambda \left( \xi_x \frac{d\xi_y}{dz} - \xi_y \frac{d\xi_x}{dz} \right) + \frac{1}{2}K_{33} \left[ \left( \frac{d\xi_x}{dz} \right)^2 + \left( \frac{d\xi_y}{dz} \right)^2 \right] + \frac{1}{2\varepsilon_0\chi_h} (P_x^2 + P_y^2) - \mu \left( P_x \frac{d\xi_x}{dz} + P_y \frac{d\xi_y}{dz} \right) + C(P_x\xi_y - P_y\xi_x) \quad (2.1)$$

U ovom izrazu jedino koeficijent,  $a$ , zavisi od temperature,  $a = \alpha(T - T_0)$ ; koeficijent  $\chi_h$  predstavlja dielektričnu susceptibilnost, koja je na temperaturi višoj od temperature faznog prelaz konstantna,  $\chi_h > 0$ , što ukazuje na činjenicu da dipola – dipol interakcija ne dovodi do faznog prelaza;  $K_{33} > 0$ , predstavlja elastični modul; koeficijent  $\Lambda$  odgovara takozvanom Lifshitz-ovom članu, odgovornom za spiralnu strukturu;  $\mu$  i  $C$  su koeficijenti fleksoelektričnog i piezoelektričnog dvostrukog kuplovanja između ugla uvrtnanja i polarizacije, respektivno; koeficijent  $b$  je pozitivan za fazni prelaz drugog reda između  $SmA$  i hiralne faze [48];  $\varepsilon_0$  je dielektrična propustljivost za vakuum ( $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ).

Za spiralnu strukturu, u kojoj se direktor obrće za ugao  $\psi = qz$  duž  $z$  ose, za dovoljno male vrednosti ugla uvrtnja  $\theta$ , važe izrazi:

$$\xi_x = \theta \cos(qz), \quad \xi_y = \theta \sin(qz), \quad (2.2(a))$$

$$P_x = -P \sin(qz), \quad P_y = P \cos(qz), \quad (2.2(b))$$

gde  $q$  predstavlja talasni vektor spirale ( $q=2\pi/p$ ). Zamenom (2.2 (a)) i (2.2 (b)) u (2.1), the dobija se:

$$g_0(\vec{z}) = \frac{1}{2}\alpha\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 - \Lambda q\theta^2 + \frac{1}{2}K_{33}q^2\theta^2 + \frac{1}{2\varepsilon_0\chi_h}P^2 - \mu q P\theta - CP\theta. \quad (2.3)$$

Minimiziranjem izraza (2.3) po  $\theta, P$  i  $q$ , dobija se temperaturna zavisnost  $\theta_s$ :

$$\theta_s = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_c - T)}. \quad (2.4)$$

Spontana polarizacija  $P_s$  se takođe može dobiti iz jednačine (2.3). Ona je proporcionalna uglu uvrtnja  $\theta_s$ , a dvostruko linearno kuplovanje između njih je:

$$P_s = \varepsilon_0\chi_h(C + \mu q_0)\theta_s. \quad (2.5)$$

U ovom slučaju talasni vektor spirale  $q$ , pri čemu je  $q$  ekvivalentno dužini koraka spirale  $q_0$ , je nezavisan od temperature:

$$q_0 = \frac{\Lambda + \varepsilon_0\chi_h\mu C}{K_{33} - \varepsilon_0\chi_h\mu^2} = \frac{\tilde{\Lambda}}{\tilde{K}_{33}}. \quad (2.6)$$

Kritična temperature  $T_c$  faznog prelaza  $SmA-SmC^*$  u jednačini (2.4) može se izraziti kao:

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\alpha}[\varepsilon_0\chi_h C^2 + \tilde{K}_{33}q_0^2], \quad (2.7)$$

gde je  $T_0$  temperature prelaza iz  $SmA$  u  $SmC$  fazu za nehiralne supstancije. Iz (2.7) se vidi da su temperature prelaza u hiralnu fazu više od temperatura prelaza koje odgovaraju nehiralnim fazama. Ove razlike nastaju usled: linearnog kuplovanja između ugla nagiba i polarizacije (prvi član u uglastoj zagradi (2.7)), i spiralne strukture  $SmC^*$  faze (drugi član u uglastoj zagradi (2.7)). Ako je supstancija hiralna, ali je struktura ne spiralna (na primer u slučaju kada je primenjeno električno polje i spiralna struktura neoštećena) temperature prelaza se može izraziti:

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\alpha}\varepsilon_0\chi_h C^2. \quad (2.8)$$

Jednostavan Landau model (2.1) ne može u potpunosti da objasni eksperimentalno dobijene rezultate. Model dovodi do kvalitativnih neslaganja sa eksperimentalnim podacima [49] kao što su:

- korak spirale, koji bi trebalo da zavisi od temperature (vidi jednačinu (2.6)) sporo raste sa povišenjem temperature, dosežući maksimum približno 1K ispod  $T_c$ , i potom naglo opada [50];
- proporcionalnost između spontane polarizacije  $P_s$  i spontanog ugla uvrtnja  $\theta_s$  predpostavljena modelom (2.1) se ne održava u potpunosti za ispitivane supstancije. Umesto toga odnos  $P_s/\theta_s$  ima konstantnu vrednost u blizini  $T_c$  koja raste prilikom hlađenja [51].
- u suprotnosti sa klasičnom zavisnošću predviđenom modelom (2.1), merenje spontane polarizacije obično pokazuje temperatursku zavisnost u  $SmC^*$  fazi u obliku slova S [52].

Zbog ovih nesuglasica, B. Žekš i R. Blinc [49] u izraz (2.1) dodaju član višeg reda. Rezultujući generalisani Landau-ov model za gustinu slobodne energije [53,54,55] faznog prelaza  $SmA-SmC^*$  daje:

$$g_1 = g_0 - \frac{1}{2}\Omega(P_x\xi_2 - P_y\xi_1)^2 + \frac{1}{4}\eta(P_x^2 + P_y^2)^2 - d(\xi_1^2 + \xi_2^2)\left(\xi_1\frac{d\xi_2}{dz} - \xi_2\frac{d\xi_1}{dz}\right), \quad (2.9)$$

gde je  $g_0$  gustina slobodne energije data izrazom (2.1). Koeficijent  $\Omega$  predstavlja bikvadratno kuplovanje između ugla nagiba i polarizacije. Pošto ovaj član ima ne hiralni karakter, on je različit od nule za ne hiralne supstancije. Koeficijent  $\eta$  je dodat zbog stabilizacije sistema, a koeficijent  $d$  opisuje monotono povećanje koraka spirale na niskim temperaturama.

Minimiziranjem (2.9) u odnosu na spontanu polarizaciju  $P_s$ , daje:

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_0\chi_h} - \Omega\theta_s^2\right)P_s + \eta P_s^3 - C\theta_s = 0. \quad (2.10)$$

Iz (2.10), se vidi da u blizini  $T_c$ , gde je  $\theta_s$  malo,  $P_s$  je takođe slabo proporcionalno  $\theta_s$ . Ako zanemarimo članove višeg reda, može se pokazati da je  $P_s \cong \varepsilon_0\chi_h C\theta_s$ , što je isto kao (2.5). Daleko ispod  $T_c$ , gde je  $\theta_s$  veliko, iz (2.10) se može videti da je  $P_s$  opet proporcionalno sa  $\theta_s$ , ali sa većim koeficijentom proporcionalnosti, koji sadrži više članove:  $P_s \cong \theta_s\sqrt{\frac{\Omega}{\eta}}$ , ali ne uključuje hiralne članove. Za helikoidalne strukture, talasni vektor spirale ( $q_0$ ) dobijen minimiziranjem gustine slobodnih energija (2.9) je:

$$q_0 = \frac{1}{\tilde{K}_{33}} \left( \Lambda + d\theta_s^2 + \mu \frac{P_s}{\theta_s} \right). \quad (2.11)$$

U blizini  $T_c$ , gde su  $\theta_s$  i  $P_s$  mali, talasni vektor spirale,  $q_0$  (2.11) je dat izrazom (2.6). Treći član u (2.11) je odgovoran za naglu promenu  $P_s/\theta_s$  u temperaturnom intervalu ispod  $T_c$ , dok drugi član u (2.11) pokazuje, na niskim temperaturama, blag porast koraka spirale sa promenom temperature. Izraz (2.11) opisuje eksperimentalno dobijenu zavisnost koraka spirale u feroelektričnim tečnim kristalima.

## 2.2. Dielektrično proučavanje $SmA - SmC^*$ faznog prelaza

Ovaj deo je posvećen diskusiji dielektričnih osobina  $SmA$  i  $SmC^*$  faza. Za ove faze će biti dat opis relaksacionih procesa, “soft” (mekog) moda [56], Goldstone-ovog moda [57] i “thickness” (mod debljine) moda [58], polazeći od termodinamičkog modela. Prikazan je i “Cole-Cole” model koji je korišćen za analizu eksperimentalnih rezultata da se dobiju dielektrična jačina i relaksaciona frekvencija.

Dielektrična merenja daju mogućnost da se dobiju vredni podaci koji su od velikog značaja kako sa tačke gledišta fundamentalnih, tako i primenjenih istraživanja. Ovim proučavanjem bilo je moguće dobiti informaciju koja se odnosi na uređenost dipola u nekim tečno-kristalnim fazama.

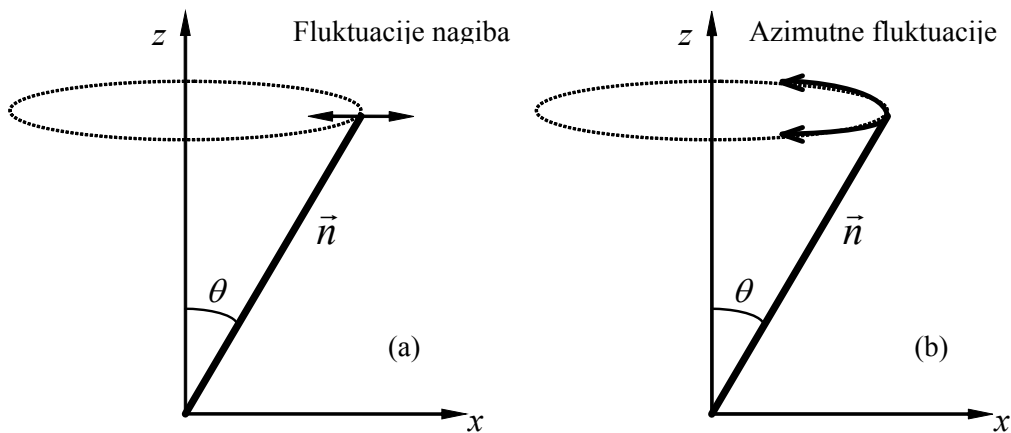
### 2.2.1. “Soft” mod i Goldstonov mod

Karakteristična crta feroelektričnih tečnih kristala je spiralna raspodela molekula koji nose permanentne dipole. Kada se merno električno polje primeni duž pravca paralelnog slojevima i normalno na osu spirale, polje remeti spiralu na dva načina. Prvo, ono indukuje dodatni nagib (usled elektrokliničkog efekta [59]) kao posledicu bilinearnog kuplovanja nagiba i primenjenog polja. Drugo, azimutni pravac nagiba se menja (menja fazu), omogućujući dipolima da se urede duž pravca polja. Stoga se poremećaj ravnotežnih parametara uređenosti usled primenjenog električnog polja može podeliti u dva dela: amplitude i faze [60]. One se označavaju kao “soft” mod i Goldstone-ov mod, respektivno. Dok su oba moda prisutna u feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi, u  $SmA$  fazi primećen je samo „soft” mod.

#### 2.2.1.1. “Soft” mod

Raman i Nedungadi [56] su prvi uočili postojanje „soft” moda u strukturno faznom prelazu u čvrstim telima. Koristeći Raman-ovo rasejanje, oni su našli da frekvencija totalno simetričkog optičkog fonona opada (omekšava se) pri približavanju faznom prelazu.

U feroelektričnim tečnim kristalima, elastične sile koje kontrolišu fluktuacije nagiba postaju “mekane” kada se približavamo  $SmA$ - $SmC^*$  faznom prelazu, usled čega amplituda fluktuacija nagiba (videti sliku 2.1 (a)) drastično raste, njegova susceptibilnost divergira a njegova frekvencija teži nuli na temperaturi  $T_c$ . Iz ovog razloga se mod fluktuacija amplitude nagiba naziva „soft” mod. „Soft” mod takođe postoji i u nehiralnim tečno-kristalnim sistemima. Iako je amplituda moda u  $SmA$  fazim vrlo niska, može se proučavati korišćenjem dielektrične spektroskopije. U feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi, doprinos „soft” moda je mnogo slabiji i prigušuje ga Goldstone-ov mod [59].



**Slika 2.1.** Shematski dijagram koji ilustruje modove fluktuacija direktora u  $SmC^*$  fazi za:

(a) „soft” mod, (b) Goldstone-ov mod.

### 2.2.1.2. Goldstonov mod

Jedna od karakteristika  $SmA \rightarrow SmC^*$  faznog prelaza je da  $SmC^*$  faza ima nižu simetriju od  $SmA$  faze na višoj temperaturi. U  $SmA$  fazi, molekuli su orijentisani u pravcu normale na sloj, odnosno faza je jednoosna (uniaksijalna). U  $SmC^*$  fazi, molekuli su nagnuti, te je struktura dvoosna (biaksijalna). Ipak, postojanje spiralne strukture dopušta  $SmC^*$  fazi da povрати makroskopsku uniaksijalnu simetriju. Relaksacioni mod vraćanja simetrije – o kojem se obično govori kao o Goldstone-ovom modu, treba povezati sa spiralnom strukturom ili ekvivalentno sa faznim promenama nagiba parametra uređenosti (videti sliku 2.1 (b)). Drugim rečima, Goldstone-ov mod je fluktuacija azimutnog ugla direktora sa talasnim vektorom  $q=2\pi/p$  (gde je  $p$  korak spirale) usmerenim duž normale smektičnog sloja. Zahvaljujući makroskopskim dimenzijama spirale ( $\sim \mu\text{m}$ ), relaksaciona frekvencija Goldstone-ovog moda je veoma niska ( $10^2$ - $10^3$  Hz), a dielektrična jačina ovog moda je velika.

### 2.2.2. Termodinamički model

Ovaj model daje termalne varijacije „soft” i Goldstone-ovog moda u  $SmA$  i  $SmC^*$  fazama na osnovu Landauovog modela prikazane su u radovima [61,62,63]. Nađeno je da su predviđanja Landauovog modela u dobrom slaganju sa eksperimentalno posmatranim osobinama.

Kada se slabo spoljašnje električno polje ( $E$ ) primeni normalno na osu spirale, ukupno sprezanje (kuplovanje) se sastoji od dva tipa interakcije. Prvi tip, (2.12), tzv. feroelektrično sprezanje, menja se linearno sa  $E$  i utiče na uređenost električnih dipola duž električnog polja:

$$g_E = -\vec{P}\vec{E} = -P_x E. \quad (2.12)$$

Drugi tip se odnosi na sprezanje energija usled dielektrične anizotropije. Ono je kvadratno po polju (2.13) i utiče na preorijentaciju molekula, tako da im najveća komponenta dielektrične propustljivosti bude u pravcu polja:

$$g'_E = -\frac{\Delta\varepsilon}{2}(\vec{E}\vec{n})^2. \quad (2.13)$$

U graničnom slučaju slabog električnog polja, dielektrično sprezanje je malo i može se zanemariti. U tom slučaju, gustina slobodne energije se može opisati jednačinom:

$$g(z) = g_0 + g_E, \quad (2.14)$$

gde je  $g_0$  dato sa (2.1). Minimiziranjem izraza za gustinu slobodne energije u prisustvu električnog polja po polarizaciji, dobija se izraz za  $P_x$  i  $P_y$

$$P_x = \varepsilon_0 \chi_h \left( \mu \frac{d\xi_x}{dz} - C\xi_y + E \right), \quad (2.15 \text{ (a)})$$

$$P_y = \varepsilon_0 \chi_h \left( \mu \frac{d\xi_y}{dz} + C\xi_x \right). \quad (2.15 \text{ (b)})$$

Zamenom izraza (2.15 (a)) i (2.15 (b)) u (3.1) i koristeći definiciju susceptibilnosti

$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE}$ , može se dobiti izraz za dielektričnu susceptibilnost. U  $SmA$  fazi dielektrična

susceptibilnost data je kao:

$$\chi = \chi_h + \frac{\varepsilon_0 \chi_h^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + \tilde{K}_{33} q_0^2} \quad (T > T_C), \quad (2.16)$$

gde je  $\chi_h$  temperaturski nezavisna dielektrična susceptibilnost. Drugi član (2.16) označen sa:

$$\Delta\chi_S = \chi - \chi_h, \quad (2.16 \text{ (a)})$$

je temperaturski zavisna dielektrična susceptibilnost, koja opisuje fluktuacije amplitude parametra uređenosti  $\delta\theta$ . Ove fluktuacije se nazivaju „soft” mod.

U  $SmC^*$  fazi, dielektrična susceptibilnost je data kao:

$$\chi = \chi_h + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_h^2 C^2 \left[ \frac{1}{\tilde{K}_{33} q_0^2} + \frac{1}{\tilde{K}_{33} q_0^2 + 2\alpha(T_C - T)} \right] \quad (T < T_C). \quad (2.17)$$

Jednačina (2.17) se sastoji od tri člana. Prvi član opisuje temperaturski nezavisnu visokofrekventnu dielektričnu propustljivost (kao i u  $SmA$  fazi (2.16)); drugi je takođe temperaturski nezavisan i opisuje varijacije azimutnog ugla  $\delta\varphi$ . Ovaj član karakteriše Goldstone-ov mod i može se izraziti kao:

$$\Delta\chi_G = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \chi_h^2 C^2}{\tilde{K}_{33} q_0^2}. \quad (2.18)$$

Treći član jednačine (2.17) je temperaturski zavisna i povezan je sa fluktuacijama parametra uređenosti. Doprinos mekog moda se može napisati kao:

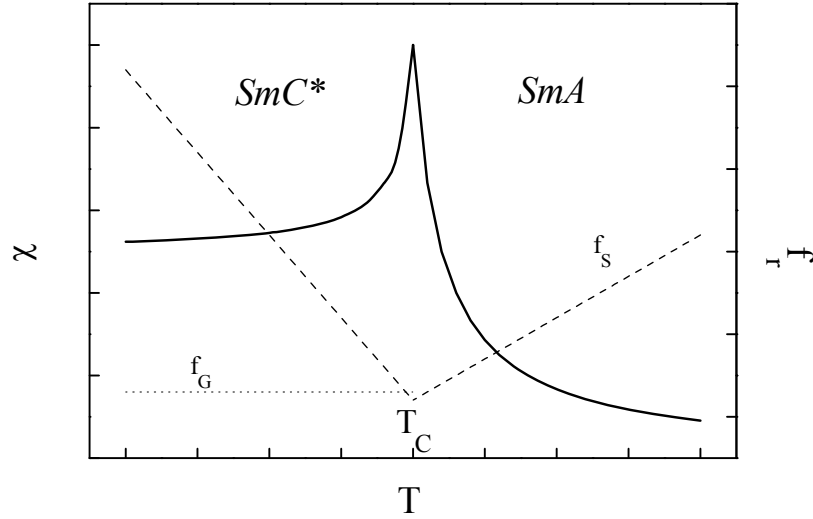
$$\Delta\chi_S = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \chi_h^2 C^2}{\tilde{K}_{33} q_0^2 + 2\alpha(T_C - T)}. \quad (2.19)$$

Vrednost dielektrične susceptibilnosti na temperaturi ( $T=T_C$ ) faznog prelaza iz  $SmA$  u  $SmC^*$  fazu je konačna i jednaka:

$$\chi_0 = \chi_h + \frac{\varepsilon_0 \chi_h^2 C^2}{\tilde{K}_{33} q_0^2}. \quad (2.20)$$

Teorijske temperaturske zavisnosti dielektričnog doprinosa “soft” moda u  $SmA$  fazi i oba, i “soft” i Goldstone-ovog moda u  $SmC^*$  fazi, dobijene korišćenjem izraza (2.16) i (2.17), su prikazane na slici 2.2.





**Slika 2.2** Temperaturske zavisnosti dielektrične konstante (puna linija) i relaksacionih frekvencija "soft" moda (isprekidana linija) i Goldstone-ovog moda (tačkasta linija).

### 2.2.2.1. Relaksacione frekvencije "soft" i Goldstonovog moda

Relaksaciona frekvencija "soft" i Goldstone-ovog moda se može dobiti rešavanjem jednačina kretanja Landau – Khalatniko-va [64]:

$$\begin{aligned}
 \gamma_1 \frac{d\xi_1}{dt} &= -\frac{\delta F}{\delta \xi_1}, & \gamma_1 \frac{d\xi_2}{dt} &= -\frac{\delta F}{\delta \xi_2} \\
 \gamma_2 \frac{dP_x}{dt} &= -\frac{\delta F}{\delta P_x}, & \gamma_2 \frac{dP_y}{dt} &= -\frac{\delta F}{\delta P_y},
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

gde su  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  kinetički koeficijenti za ugao nagiba i polarizaciju, respektivno. Ovi temperaturski nezavisni kinetički koeficijenti su obrnuto srazmerni koeficijentu viskoznosti. Srednja vrednost gustine slobodne energije,  $F = \frac{1}{p} \int_0^p g(z) dz$ , dobija se kao integral duž koraka spirale,  $p$ . U jednačini (2.21),  $g(z)$  je gustina slobodne energije (2.14), koja uključuje spoljašnje električno polje duž pravca  $x$ ,  $E_x = E_0 e^{i\omega t}$  [64].

Rešavanjem jednačina, mogu se dobiti sledeće relaksacione frekvencije. Relaksaciona frekvencija "soft" moda u  $SmA$  fazi je:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\gamma_s} \left[ \alpha(T - T_C) + \tilde{K}_{33} q_0^2 \right] \quad (T > T_C). \tag{2.22}$$

Postoje dva tipa relaksacionih procesa  $SmC^*$  fazi: “soft” mod i Goldstone-ov mod. Relaksaciona frekvencija “soft” moda,  $f_s$ , je data izrazom (2.23):

$$f_s = \frac{1}{2\pi\gamma_s} \left[ 2\alpha(T_c - T) + \tilde{K}_{33}q_0^2 \right] \quad (T < T_c) \quad (2.23)$$

a za Goldstone-ov mod  $f_G$ , izrazom (3.24):

$$f_G = \frac{1}{2\pi\gamma_G} \tilde{K}_{33}q_0^2 \quad (T < T_c). \quad (2.24)$$

Izrazi (2.16), (2.18), (2.19), (2.22), (2.23) i (2.24) su dobijeni korišćenjem Landau-ovog razvoja u red (2.1).

### 2.2.2.2. “Soft” i Goldstonov mod na osnovu generalisanog Landauovog modela

Karlson (Carlsson) i drugi su koristili generalisani Landau-ov model, koji uzima u obzir članove višeg reda i dobili doprinose “soft” i Goldstone-ovog moda dielektričnoj susceptibilnosti [62].

Doprinos “soft” moda u  $SmA$  fazi je od velikog značaja upravo iznad temperature  $T_c$ . U ovoj temperaturskoj oblasti, jednačine koje opisuju relaksacionu frekvenciju i dielektričnu susceptibilnost “soft” moda su iste kao one dobijene za Landau-ov model (videti iraze (2.19) i (2.23)).

Doprinos Goldstone-ovog moda dobijen iz generalisanog Landau-ovog modela je temperaturski zavisian (videti jednačinu (2.24 (a))) suprotno od jednačine (2.18):

$$\Delta\chi_G = \frac{1}{2\tilde{K}_{33}} \left( \frac{P_s}{q\theta_s} \right)^2 = \frac{1}{8\pi^2\tilde{K}_{33}} \left( \frac{pP_s}{\theta_s} \right)^2. \quad (2.24 (a))$$

Ova temperaturska zavisnost je posledica promene kako koraka spirale, tako i odnosa  $P_s/\theta_s$ . u funkciji temperature. Izraz za relaksacionu frekvenciju Goldstone-ovog moda, dobijen rešavanjem jednačina Landau – Khalatniko-va, je isti kao i izraz dobijen na osnovu Landau-ovog modela [48].

Jednačine za relaksacionu frekvenciju i susceptibilnost u  $SmA$  fazi ostaju iste kao i jednačine dobijene na osnovu Landau-ovog modela (jednačine (2.16 (a) i (2.22)), jer članovi višeg reda, sa koeficijentima  $\Omega$ ,  $\eta$  i  $d$  u razvoju slobodne energije, u tom slučaju nemaju uticaja.

### 2.2.3. Disperzija frekvencija i “Cole-Cole” formula

Kompleksna dielektrična propustljivost  $\varepsilon^*$  (permitivnost) se može napisati preko svoje realne i imaginarne komponente [65] kao:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f). \quad (2.25)$$

Kompleksna dielektrična propustljivost  $\varepsilon^*(f)$  za jedan relaksacioni mehanizam Debaj-evog tipa [65] je data sa:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i f/f_r}, \quad (2.26)$$

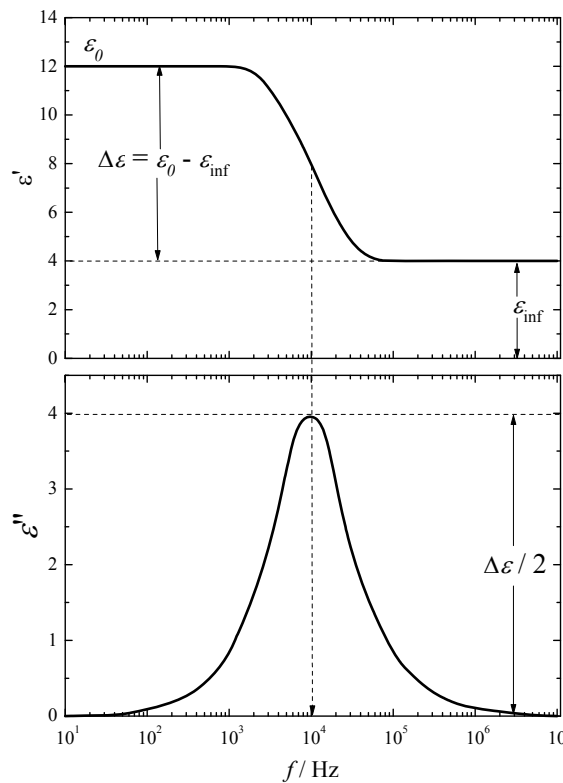
gde se  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  naziva dielektrična jačina, a  $f_r$  je relaksaciona frekvencija relaksacionog procesa.

Realni  $\varepsilon'(f)$  i imaginarni  $\varepsilon''(f)$  deo kompleksne dielektrične propustljivosti (2.26) su dati sa:

$$\varepsilon'(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (f/f_r)^2}, \quad (2.27 (a))$$

$$\varepsilon''(f) = \frac{f}{f_r} \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (f/f_r)^2}. \quad (2.27 (b))$$

Grafik spektra  $\varepsilon'$  i  $\varepsilon''$  za jednostavnu Debaj-evu relaksaciju prikazan je na slici 2.3.



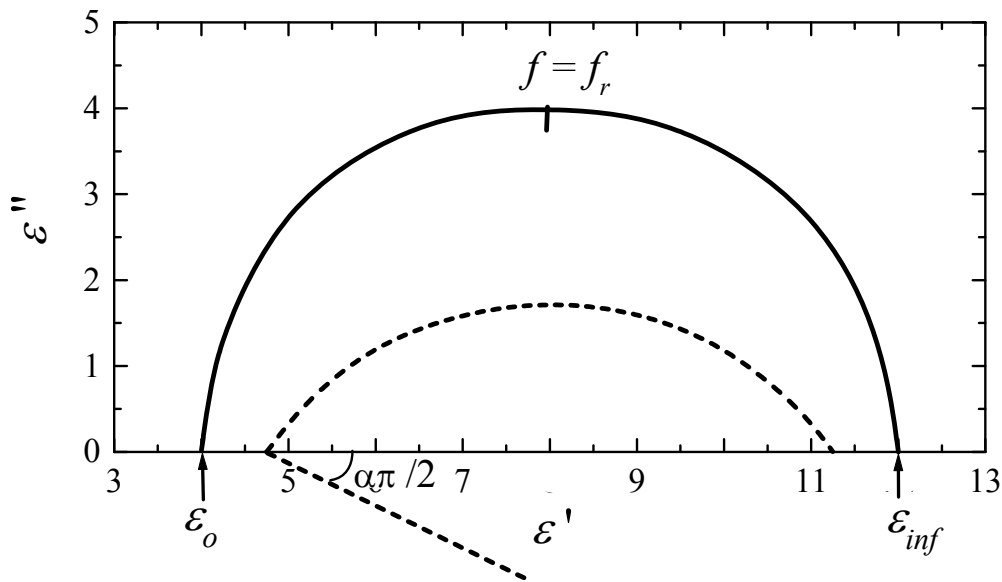
**Slika 2.3.** Frekventna zavisnost realog  $\varepsilon'(f)$  i imaginarnog  $\varepsilon''(f)$  dela kompleksne dielektrične propustljivosti prema jednačinama 2.27(a) i 2.27(b). ( $\varepsilon_{inf}$  označava  $\varepsilon_\infty$ )

Godine 1941., K. S. Cole i R. H. Cole (K. S. Cole i R. H. Cole) [66] su predložili grafički prikaz pomoću kojeg odmah postaje jasno da li se eksperimentalne tačke mogu opisati jednim relaksacionim vremenom ili ne.  $\varepsilon''(f)$  se prikazuje u funkciji  $\varepsilon'(f)$  za istu frekvenciju. Ovaj prikaz se obično naziva “Cole-Cole” grafik. Iz jednačina 2.27 (a) i 2.27 (b) se lako dobija jednačina kruga:

$$\left(\varepsilon'(f) - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + [\varepsilon''(f)]^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2, \quad (2.28)$$

sa centrom na realnoj osi, kao što je prikazano na slici 2.4 (puna linija).

Relaksacioni procesi često pokazuju odstupanje od ponašanja sa jednim vremenom relaksacije. Generalizacija jednačina (2.26), (2.27) i (2.28) za takav slučaj je prvi put data u [60].



**Slika 2.4.** “Cole-Cole” prikaz relaksacionog procesa opisanog izrazima (2.26) (puna linija) i (2.29) (isprekidana linija).

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (if/f_r)^{(1-\alpha)}}, \quad (2.29)$$

Ako je  $\alpha=0$ , ova jednačina prelazi u (2.26). Parametar  $\alpha$  se naziva parametar raspodele relaksacionih vremena. Realni deo  $\varepsilon'(f)$  i imaginarni deo  $\varepsilon''(f)$  kompleksne dielektrične propustljivosti (2.29) su dati sa:

$$\varepsilon'(f) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \frac{1 + (f/f_r)^{(1-\alpha)} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(f/f_r)^{(1-\alpha)} \sin(\alpha\pi/2) + (f/f_r)^{2(1-\alpha)}}, \quad (2.30 \text{ (a)})$$

$$\varepsilon''(f) = \Delta\varepsilon \frac{(f/f_r)^{(1-\alpha)} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(f/f_r)^{(1-\alpha)} \sin(\alpha\pi/2) + (f/f_r)^{2(1-\alpha)}}. \quad (2.30 \text{ (b)})$$

#### 2.2.4. Doprinos nisko-frekventne provodljivosti

Tokom fitovanja eksperimentalnih podataka dobijenih iz dielektričnih merenja u zavisnosti od frekvencije, nužno je uzeti u obzir dva izvora sistematskih grešaka. Prve se pojavljuju na niskim frekvencijama jona koji se slobodno kreću, a drugi problem se pojavljuje na visokim frekvencijama usled relativno visokog otpora ITO (indijum-titanijum-oksidnih) provodnih slojeva .

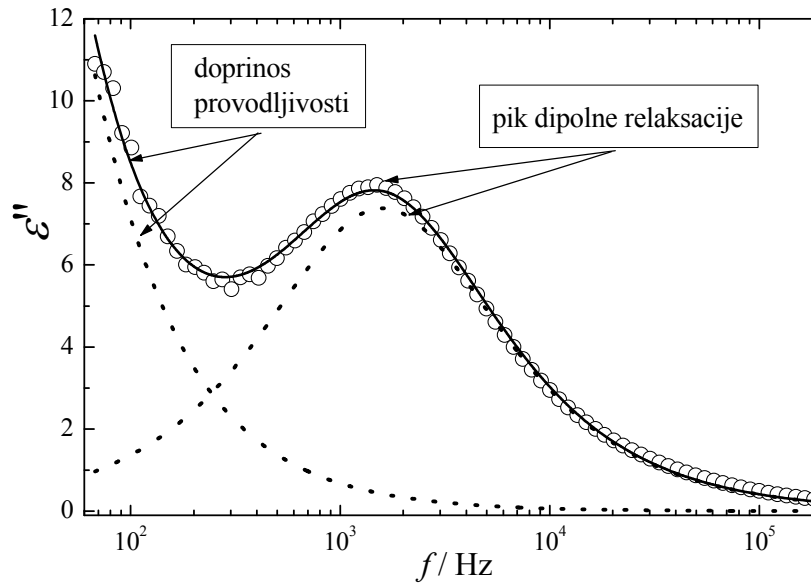
Svi podaci iz dielektričnih merenja koji će biti uključeni u disertaciju su dobijeni u oblasti frekvencija  $10^1 < f < 10^6$ . U ovoj oblasti, visoko-frekventni doprinos otpora ITO provodnih slojeva je zanemarljivo mali. Stoga će ovde biti diskutovan samo nisko-frekventni doprinos frekventnoj disperziji.

Mereni realni  $\varepsilon'(f)$  i imaginarni  $\varepsilon''(f)$  deo dielektrične propustljivosti  $\varepsilon^*(f)$  sadrže na niskom frekvencijama doprinose preorijentacije dipola i naelektrisanja koja se slobodno kreću, a mogu se napisati kao:

$$\varepsilon^*(f) - \varepsilon_{\infty} = \left( \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (f/f_r)^{1-\alpha}} \right) + \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{f^n} \right), \quad (2.31)$$

gde je  $\sigma$  specifična provodljivost uzorka,  $f$  frekvencija struje, a  $\varepsilon_0$  je dielektrična propustljivost vakuuma. I  $\sigma$  i  $n$  su parametri koji se fituju. Prvi član u (2.31) je doprinos preorijentacije dipola (videti jednačinu (2.29)). Slika 2.4 pokazuje tipičnu frekventnu zavisnost merene  $\varepsilon''(f)$ .

Fitovanjem na osnovu jednačine (2.31) realnog i imaginarnog dela kompleksne dielektrične propustljivosti  $\varepsilon^*(f)$ , moguće je dobiti doprinos provodljivosti dielektričnom spektru na niskim frekvencijama u cilju korektnog karakterisanja dielektričnih parametara: dielektrične susceptibilnosti  $\Delta\varepsilon$ , relaksacione frekvencije  $f_r$  i parametra distribucije  $\alpha$  (slika 2.5).



**Slika 2.5.** Frekventna zavisnost merene  $\varepsilon''(f)$ . (pune linije - fitovane krive prema jednačini (2.31), tačkaste linije - doprinus nisko-frekventne provodljivosti i pik dipolne relaksacije) [67].

### 2.2.5. “Thickness” mod

Debljina ćelije je jedan od značajnih parametara, koji određuje dielektrične osobine feroelektričnih tečno - kristalnih ćelija (FLC) jer utiče na spiralnu strukturu i veličinu spontane polarizacije [68]. Dielektrični odgovor FLC - a zavisi od debljine ćelije posebno u  $SmC^*$  fazi, koji je pre svega pod uticajem doprinosa Goldstonovog moda definisanog kao fluktuacija azimutnog ugla, oko normale na sloj. U dovoljno tankim uzorcima, gde nije prisutna spiralna struktura (sprečava je površinska interakcija, [69,70,71,72], detektuje se još jedan nisko-frekventni dielektrični doprinus u  $SmC^*$  fazi [73]. Ovaj doprinus se naziva “thickness” mod, a njegova veličina je ista ili veća nego u slučaju spiralnih uzoraka [74]. Ova deformacija uvrtnja fiksirana na površinama uzorka, a vrednost azimutnog ugla,  $\varphi$ , se menja za  $\pi$  kada se prelazi sa jedne površine uzorka na drugu [75].

U nespiralnim uzorcima  $SmC^*$ , “thickness” mod je glavni uzrok dielektrične propustljivosti. Ovaj mod potiče od fluktuacija ugla uvrtnja direktora između površina uzorka. Izraz za dinamički dielektrični odgovor spiralne strukture može se dobiti iz Landau-Halatljkove relaksacione jednačine dobijene na osnovu slobodne energije sa gradijentnim članovima [76]. Konačno, zavisnost od debljine statičke susceptibilnosti,  $\chi_t$  i relaksacione frekvencije,  $f_t$ , su date kao:

$$\chi_t = \left( \frac{P_s}{\theta_s} \right)^2 \frac{d^2}{(2\pi)^3 K} \quad \text{i} \quad f_t = (2\pi\tau)^{-1} = \frac{K\pi^2}{\gamma d^2}, \quad (2.34)$$

gde je  $K$  - orijentaciona elastična konstanta iz razvoja slobodne energije;  $\gamma$  - rotaciona viskoznost;  $d$  - debljina ćelije.

Ovaj model se dobro slaže sa eksperimentalnim podacima, jer daje monodisperzivni dielektrični odgovor i povećanje kako susceptibilnosti, tako i vremena relaksacije sa porastom debljine.

### 2.3. Elektro-optičke osobine feroelektričnih tečnih kristala

Kako je direktor u feroelektričnoj tečno - kristalnoj fazi povezan sa optičkom osom, promene  $\theta$  u primenjenom polju se detektuju u elektrooptičkom odgovoru, slično kao za dielektrični odgovor [37]. Respektivno u  $SmA$  i  $SmC^*$  fazi, elektrooptički koeficijenti,  $e_A$  i  $e_C$  dati su izrazima:

$$e_A = \frac{\varepsilon_0 \chi_h C}{\alpha(T - T_C) + \tilde{K}_{33} q_0^2} \quad \text{za } (T < T_C) \quad (2.33)$$

$$e_C = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_h C \left[ \frac{1}{\tilde{K}_{33} q_0^2} + \frac{1}{\tilde{K}_{33} q_0^2 + 2\alpha(T_C - T)} \right] \quad \text{za } (T < T_C) \quad (2.34)$$

Poreklo  $e_A$  i drugog člana u  $e_C$  je “soft” mod [79], a prvog člana u (2.34) je Goldstone-ov mod.

Dinamičke jednačine u prisustvu homogenog vremenski-zavisnog električnog polja  $E_x = E_0 \exp(j\omega t)$ , daju relaksacione frekvencije svih modova povezanih sa  $SmA$ - $SmC^*$  faznim prelazom [64,77].

### 2.4. Nisko-frekventni modovi kod feroelektričnih tečnih kristala

U feroelektričnoj,  $SmC^*$ , fazi postoje dva nisko-frekventna moda, “soft” i Goldstone-ov mod, koji su povezani sa strukturnom promenom pri faznom prelazu  $SmA$ - $SmC^*$ . Ova promena, naginjanja molekula u odnosu na normalu smektičkog sloja, opisuje se 2-dimenzionalnim parametrom  $\xi_x$  i  $\zeta_y$  [64] (jednačina 2.2(a)), gde  $\theta$  označava amplitudu a  $\psi$  predstavlja fazu srednje molekulske inklinacije (nagiba) u odnosu na normalu sloja ( $z$ -osa). “Soft” mod predstavlja fluktuaciju  $\delta\theta$ , dok Goldstone-ov mod, koji postoji usled prekida kontinualne simetrije, predstavlja fazne fluktuacije  $\delta\psi$ . Pošto je lokalna optička osa paralelna sa pravcem srednje uzdužne ose molekula (direktorom) oba moda se mogu detektovati u elektro-optičkom odzivu. Elektro-optički odziv “soft” moda u

fazi  $SmA$  je poznat kao elektroklinični efekat [59]. Zbog linearne interakcije parametra uređenosti sa polarizacijom, oba moda se mogu takođe detektovati u dielektričnom odzivu.

Dobro je poznato da se u fazi  $SmC^*$  “soft” mod može detektovati samo u blizini faznog prelaza  $SmA-SmC^*$  i kada je Goldstone-ov mod prigušen nametnutim jednosmernim poljem. U suprotnom on je poništen Goldstone-ovim modom.

Kod realnih planarnih uzoraka (smektički sloj normalan na ravan uzorka), slika je nešto drugačija. U disperziji frekvencije detektovani modovi veoma zavise od debljine uzorka. Ova činjenica se reflektuje na strukturu u realnim uzorcima, koja je različita od idealne, uglavnom zbog efekata površinskog vezivanja („usidranja”). Zbog površinskog vezivanja, na površini se grade slojevi bez spirale (helikoide). Pošto je površinsko vezivanje veoma polarno, što je obično slučaj sa hirlnim smekticima, duge molekulske ose na suprotnim krajevima površine uzorka grade ugao  $2\theta_s$  i vektori spontane polarizacije  $P_S$  su anti-paralelni. Ova konfiguracija rezultuje “twist-bend“ (savijanje uvijanjem) direktora sloja u smektiku, iskošenjem vektora  $P_S$  duž  $x$ -ose normalne na površine [75]. Struktura koja nastaje predstavlja rezultat superponiranja zavojnice duž normale smektičkog sloja paralelno površinama uzorka ( $z$ -osa) i uvojnim savijanjem direktora. Neuvijeni površinski slojevi i zavojnice, u masivnim uzorcima, su nekompatibilne strukture i njihova kombinacija je neizbežno praćena periodičnim nizom linija dehiralizacije.

Slabi niskofrekventni mod (označen kao **mod 1**) je bio detektovan pri frekvencijama od nekoliko kHz u planarnim uzorcima. Ako je spiralna struktura prisutna u uzorku, dva moda doprinose **modu 1**: Goldstonov mod, koji potiče of spiralne strukture i “thickness” mod debljine, čije je poreklo upravo u uvojnem savijanju direktora.

Kada veličina zavoja spirale postane uporediva sa debljinom uzorka, što se dešava kada je debljina uzorka dovoljno smanjena, ili u materijalima kod kojih se pod uticajem temperature dešava spontano odvijanje spirale u blizini temperature inverzije spirale [78], spirala u potpunosti nestaje i ostaje samo direktor uvojnog savijanja zbog vezivanja molekula za površine. Radi uprošćenja, ova prostorna modulacija se zove uvijena struktura [75]. Ovi modovi su ili povezani tako da čine jedinstven relaksacioni proces, ili pak njihove relaksacione frekvencije nisu mnogo različite. Kada je spiralna struktura odvijena (odmotana), **mod 1** se može pripisati čistom modu debljine (fluktuacije direktora uvojnog savijanja duž normale na ravan uzorka).

Kod vrlo tankih uzoraka, ili uzoraka kod kojih je površinsko vezivanje samo malo polarno, usmerivač u površinske slojeve postaje paralelan. Tada se dobija homogena struktura u celom uzorku.



Pokazalo se da dielektrični odziv meren za uzorke sa planarnom geometrijom veoma zavisi od debljine [74,79,80,81,82], kako kod tankih (neuvijenih), tako i debelih (spiralnih) uzoraka. Dielektrični odziv homogene strukture bio je ispitivan u [82] i bilo je ustanovljeno da, i relaksaciona frekvencija, i dielektrična moć odziva, zavise od debljine kao  $f_r \sim 1/d^2$  i  $\Delta\varepsilon \sim d$ , respektivno, gde je  $d$  debljina uzorka.

Kod većine ispitivanih jedinjenja otkriven je jedan dodatni mod (označen kao **mod 2**) pri još nižim frekvencijama (oko nekoliko Hz) u  $SmC^*$  fazi. On je bio pripisan fluktuacijama dirigujućeg polja (polja direktora) modifikovanim nehomogenom raspodelom jonskog naelektrisanja u uzorku. Nađeno je da ovaj mod (**mod 2**) jako zavisi od debljine uzorka.

Kod ne-spiralnih uzorka, mod debljine je glavni izvor dielektrične propustljivosti. Da bismo odredili ponašanje moda debljine [76] polazimo od slobodne energije, koju dozvoljava simetrija prelaza  $SmA-SmC^*$  sa članovima gradijenta [83],

$$f = \frac{1}{2}a(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{1}{4}b(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 - \Lambda \left( \xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) + \frac{1}{2}K_3 \left\{ \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2}K' \left( \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \xi_2}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2}K'' \left( \frac{\partial \xi_2}{\partial x} - \frac{\partial \xi_1}{\partial y} \right)^2 - E_x P_x, \quad (2.35)$$

gde je  $a = \alpha(T - T_0)$ . Uzima se da temperatura  $T_0$ , Lifshitz-ova konstanta  $\Lambda$  i orijentacione konstante elastičnosti  $K_3$ ,  $K'$ ,  $K''$  bivaju renormalizovane usled kuplovanja direktora  $\xi$  i polarizacije  $P$  [64], i zbog uprošćenja  $K' = K'' = K$ . Direktor se predstavlja u polarnim koordinatama kao:  $\xi_1 = \theta_S \cos \phi$ ,  $\xi_2 = \theta_S \sin \phi$ , a polarizacija  $P_x = -P_S \sin \phi$ ,  $P_y = P_S \cos \phi$ , gde su  $P_S$ ,  $\theta_S$  ravnotežne vrednosti,  $\phi$  je ugao između direktora  $\xi$  i  $x$ -ose (normala pločastog uzorka), a  $\phi + \pi/2$  je ugao između  $P$  i ose  $x$ .

Razmotramo feroelektrični tečni kristal postavljen između dve staklene ploče pri  $x = 0$  i  $x = d$ . Vezivanje molekula za površinu može se opisati pomoću slobodne energije kao [78]

$$F_s = \mp \gamma_p \cos \phi - \gamma_d \cos^2(\phi - \phi_0), \text{ "−" ili "+" , za } x = 0 \text{ ili } x = d, \text{ respektivno} \quad (2.36)$$

Drugi član opisuje kvadropolnu interakciju molekula tečnog kristala sa površinama i to bi bio vodeći doprinos za nepolarne molekule [81]. U  $SmC^*$ , hiralni molekuli poseduju dipolni momenat i polarna interakcija (prvi član) dobija glavnu važnost. Polarna površinska interakcija podržava anti-paralelnu orijentaciju polarizacije na suprotnim površinama i time stvaranje uvijene strukture. Nepolarni deo interakcije se nadalje zanemaruje,  $\gamma_d = 0$ . Mi se ograničavamo na granicu jakog površinskog vezivanja ( $\gamma_p \rightarrow \infty$ ); slučaj konačne površinske energije  $\gamma_p$  samo bi malo modifikovao rezultate. Onda, jednostavni granični uslovi slede iz jednačine (2.36):

$$\phi(x=0) = -\pi/2, \quad \phi(x=d) = \pi/2, \quad (2.37)$$

to jest, polarizacija u blizini površina je paralelna sa unutrašnjim normalama ploča:  $P(x=0, d) = (\pm P_s, 0, 0)$ . Usled vezivanja („usidranja“) molekula, fazni prelaz iz *SmA* faze u feroelektričnu uvijenu strukturu *SmC\** se odvija na temperaturi koja zavisi od debljine  $T_c^*$ :

$$T_c^* = T_0 - \frac{K\pi^2}{d^2\alpha} < T_0 < T_c = T_0 + \frac{\Lambda}{\alpha}, \quad (2.38)$$

gde  $T_c$  predstavlja temperaturu faznog prelaza *SmA-SmC\** masivnog (bulk) kristala.

Tada je:

$$\theta_s = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_c^* - T)}, \quad \phi_s = \frac{\pi}{d}x - \frac{\pi}{2}, \quad \text{gde je } 0 \leq x \leq d. \quad (2.39)$$

Dinamički dielektrični odziv uvijene strukture može se dobiti iz Landau-Khalatnikov-ljeve relaksacione jednačine izvedene na osnovu slobodne energije (2.35):

$$\gamma\theta_s^2 \frac{\partial\phi}{\partial t} = K\theta_s^2 \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} - P_s E_x(t) \sin(\phi + \frac{\pi}{2}), \quad (2.40)$$

Pretpostavlja se da je  $\theta_s$  vremenski i prostorno nezavisno, a  $\gamma$  rotaciona viskoznost. Uvođenjem oscilatornog električnog polja  $E_x(t) = E e^{i\omega t}$  dovodi do perturbacije ravnoteže uvijene strukture, tako da je  $\phi(x,t) = \phi_s(x) + \delta(x) e^{i\omega t}$ , gde  $\delta(x)$  predstavlja malu perturbaciju. Tada rešenje dinamičke jednačine (2.40) uz granične uslove (2.37), može biti lako nađeno:

$$\delta(x) = -\frac{EP_s}{(K\pi^2/d^2 + i\omega\gamma)\theta_s^2} \sin \frac{\pi x}{d}. \quad (2.41)$$

Lokalna susceptibilnost:

$$\chi(x) = \frac{\partial P_x}{\partial E_x} = -\frac{\delta}{E} P_s \sin(\phi_s + \frac{\pi}{2}) = \left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi x/d)}{K\pi^2/d^2 + i\omega\gamma}, \quad (2.42)$$

i, najzad, prosečna susceptibilnost:

$$\chi_{av} = \frac{1}{d} \int_0^d \chi(x) dx = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (2.43)$$

uz statičku susceptibilnost  $\chi_0$  i relaksacionu frekvenciju  $f_l = (2\pi\tau)^{-1}$ , ima oblik:

$$\chi_0 = \left(\frac{P_s}{\theta_s}\right)^2 \frac{d^2}{2\pi^3 K} \quad \text{and} \quad f_l = (2\pi\tau)^{-1} = \frac{K\pi^2}{\gamma d^2} \quad (2.44)$$

Podaci disperzije frekvencija,  $\varepsilon'(f)$  i  $\varepsilon''(f)$  analizirani su korišćenjem jednačine:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (if/f_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (if/f_2)^{(1-\alpha_2)}} - i \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f}, \quad (2.45)$$

što daje za  $\varepsilon'(f)$  i  $\varepsilon''(f)$  sledeće jednačine:

$$\varepsilon' = \operatorname{Re} \left[ \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (if/f_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (if/f_2)^{(1-\alpha_2)}} \right], \quad (2.46 \text{ (a)})$$

$$\varepsilon'' = \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (if/f_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (if/f_2)^{(1-\alpha_2)}} \right] - \frac{\sigma}{f^N}. \quad (2.46 \text{ (b)})$$

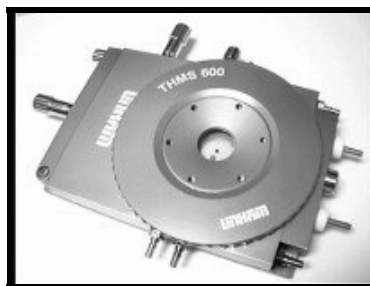
Postupkom fitovanja dolazi se do relaksacionih frekvencija  $f_1$ ,  $f_2$ , dielektričnih jačina  $\Delta\varepsilon_1$ ,  $\Delta\varepsilon_2$  i distribucionih parametara  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  za **mod 1** i **mod 2**, respektivno. Treći član u (2.45), a takođe i u jednačini (2.46 (b)) se koristi da se eliminiše doprinos provodljivosti pri jednosmernoj struji  $\sigma$  veličini  $\varepsilon''$ .

## **EKSPERIMENTALNI DEO**

### 3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE I METODE

#### 3.1. Optička i DSC ispitivanja

Optička ispitivanja vršena su pomoću polarizacionih mikroskopa CARL ZEISS Amplival<sup>®</sup> pol•d i “NIKON Elipse E600Pol”, u transparentnoj svetlosti, sa posebnim dodatkom za grejanje, odnosno hlađenje uzorka. U tu svrhu koristio se komercijalni THMS600 sto za hlađenje i grejanje (LINKAM Scientific instruments Ltd) prikazan na slici 3.1. Komora, napravljena od aluminijuma relativno velikog toplotnog kapaciteta, obezbeđuje dobru temperaturnu stabilnost uzorka. Grejni element, napravljen od srebra velike termičke provodnosti, povezan je sa temperaturnim regulatorom koji može da održava temperaturu sa  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ , u intervalu temperatura od  $-200^{\circ}\text{C}$  do  $600^{\circ}\text{C}$ . Komora ima konektor za primenjivanje električnog polja. Niska temperatura se može postići uvođenjem tečnog azota kroz nosač uzorka.



**Slika 3.1.** THMS600 grejni sto (LINKAM Scientific instruments).

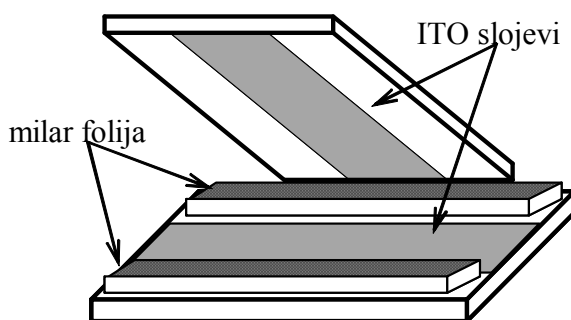
Ispitivanje uzoraka se vrši u ortoskopskoj tehnici sa ukrštenim polarizatorom i analizatorom. Brzina grejanja i hlađenja bila je  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a u oblasti faznih prelaza i  $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Postavljanjem fotoadaptera na polarizacioni mikroskop i stavljanjem digitalnog fotoaparata vršeno je fotografisanje uzoraka.

Ova kombinacija polarizacionog mikroskopa i stola za grejanje i hlađenje omogućava dobijanje sledećih informacija: redosleda, tipa i temperature mezomorfnih faznih prelaza, kao i teksture mezofaze.

Pošto je za većinu eksperimentalnih tehnika neophodan homogeno uređenje feroelektričnog tečnog kristala, ono se postiže metodom mehaničke obrade površine. Na staklenu pločicu koja služi kao nosač uzorka, i koja je prevučena rastvorom indijum-kalaj-oksidiom (ITO,  $\text{InSnO}_3$ ) nanosi se 0,3% rastvor poliamida. Za uniformno raspoređivanje ovog

rastvora po površini pločice, ona se postavlja u uređaj koji je obrće (nekoliko sekundi) brzinom od nekoliko hiljada obrtaja u minuti. Za vreme obrtanja višak rastvora isparava. Potom se pločica jedan sat zagreva, u peći na temperaturi od  $100^{\circ}\text{C}$ , i zatim polira. Poliranje se vrši prevlačenjem staklene pločice preko parčeta tkanine (naprimer somota), u jednom smeru. Pritisak na staklenu pločicu, dok se prevlači preko tkanine, odgovara pritisku koji obezbeđuje težina same pločice. Smer u kome se vrši poliranja određuje pravac uređenja direktora.

Ćelija, koja se sastoji iz dve staklene pločice čija je jedna površina prevučena sa ITO provodnim slojem (otpor sloja je  $< 200\Omega$ ) i poliamidnim ispoliranim slojem prikazana je na slici 3.2. Površina elektroda je  $25\text{mm}^2$  ( $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ ). Dve staklene pločice su razdvojene finom tankom aluminijumskom folijom, koja služi kao držač rastojanja, a čija debljina može da varira,  $d = 6, 12, 25, 50, 100\mu\text{m}$ . Pločice su spojene specijalnim lepkom (cyanoacrylate lepak). Kao kontakti za primenu električnog polja služe spiralne srebrne žice ( $\varnothing=50\mu\text{m}$ ) koje su fiksirane za staklene pločice. Ćelija se puni tečno-kristalnom supstancijom, koja se nalazi u izotropnoj fazi, zahvaljujući efektu kapilarnosti. Mora se voditi računa da je uzorak raspoređen uniformno i da nema mehurića vazduha. U slučaju pojave mehurića postupak se mora ponoviti.

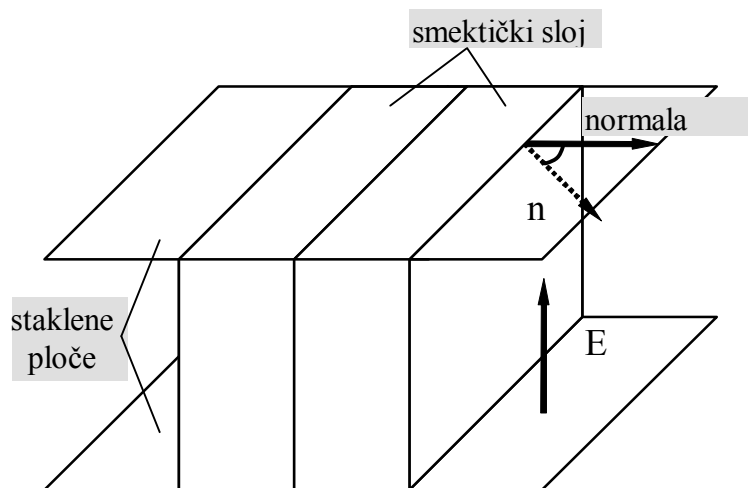


Slika 3.2. Šematski prikaz ćelije

Sva merenja su vršena na uzorcima sa planarnim uređenjem slično uređenosti knjiga na polici, slika 3.3. (takozvana „book shelf” geometrija). U ovom slučaju smektički sloj je normalan na staklene pločice, odnosno elektrode i stoga se polje primenjuje paralelno smektičkom sloju. Skoro idealna uređenost može se postići, ako se primenu sledeći koraci:

- odgovarajući tretman površine substrata [84];
- veoma sporo hlađenje uzorka (brzina  $0.5-1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), unutar temperaturnih intervala  $I - SmA$ , ili  $I - N^* - SmA$  faznih prelaza;

- primena nisko-frekventnog (od 1-20 Hz) električnog polja, jačine  $40 \text{ kVcm}^{-1}$  u blizini temperature prelaza u  $SmC^*$  fazu (vreme trajanja primene polja zavisi kako od karakteristika uzorka, tako i od stepena čistoće i može iznositi od nekoliko minuta do deset časova).



**Slika 3.3.** Šematski prikaz uređenosti molekula u “book shelf” geometriji.

Temperature faznih prelaza su proveravane metodom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije, pomoću uređaja “DSC Pyris Diamond Perkin-Elmer 7”, sa korakom grejanja i hlađenje od  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Korišćeni uzorci hermetički zatvoreni u aluminijumske tiglove, u atmosferi azota, imali su mase od 3 do 8 mg.

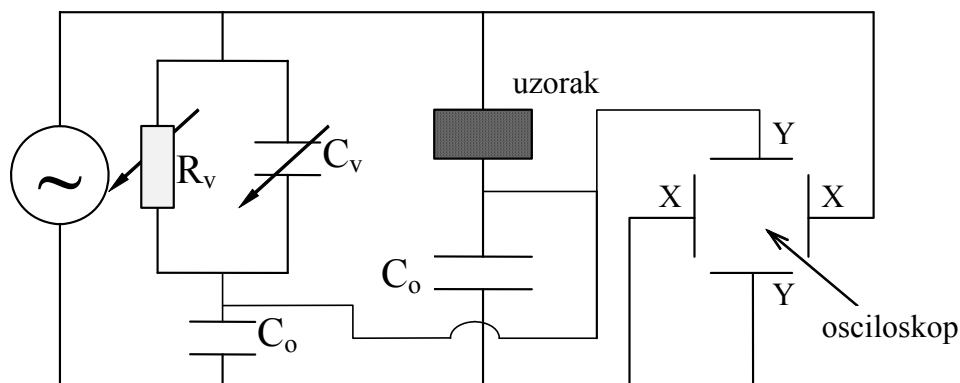
### 3.2. Merenje spontane polarizacije

Za merenje spontane polarizacije  $P_s$  feroelektričnih tečnih kristala korišćen je metod Sojer – Tauerovog (Sawyer-Tower) mosta [85]. Merenja spontane polarizacije su vršena na planarnim uzorcima, sa razmakom između ćelija od  $25 \mu\text{m}$  i površinom elektroda od  $25 \text{ mm}^2$ . Vrednosti spontane polarizacije ( $P_s$ ) određene su iz histerezisne krive  $P(E)$ , snimane za vreme  $P_s$  preorijentacije u promenljivom električnom polju  $E$  frekvencije 60 Hz.

#### 3.2.1. Metod Sojer –Tauerovog mosta

U Sojer –Tauerovom kolu [85], (slika 3.4.), na feroelektričnom uzorku primenjivan je nisko frekventni (oko 55-60Hz) sinusni ili trouglasti talas, odnosno polje dovoljno velike amplitude. Slika ulazog, odnosno izlaznog signala, integrisane kapacitivnosti  $C_0$  daje krivu histerezisa na ekranu osciloskopa (LeCroy 9304, slika 3.5.). Kapacitet  $C_0$  mora biti znatno viši od kapaciteta uzorka, da ne bi došlo do opadanja spoljašnjeg polja koje deluje na uzorak.

Glavni nedostatak ovog jednostavnog metoda je što tečno-kristalni materijali imaju relativno veliku električnu provodljivost ( $10^7$ - $10^{10} \Omega\text{m}^{-1}$ ). Zbog toga je kriva histerezisa koja se dobija na ekranu osciloskopa deformisana, a precizno merenje  $P_s$  otežano. Problem je rešen primenom kombinacije promenljivog otpornika ( $R_v$ ) i kondenzatora ( $C_v$ ) čime je obezbeđeno kompenzovanje električne provodljivosti i kapacitance uzorka [86].

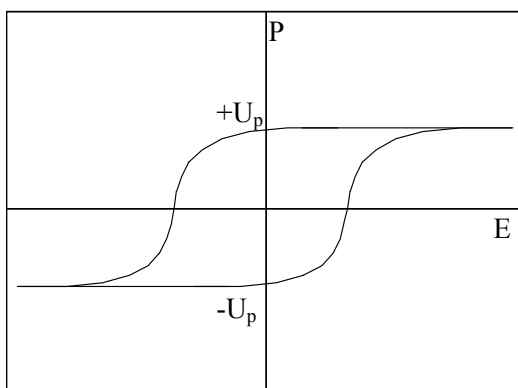


**Slika 3.4.** Šematski prikaz Sojer -Tauerovog mosta sa kolom za kompenzaciju.

Merenjem amplitude  $U_p$  izlaznog talasa pri  $E=0$ , vrednost spontane polarizacije se može izračunati korišćenjem sledeće relacije:

$$P_s = \frac{C_o U_p}{S}, \quad (3.1)$$

gde su  $C_o$  i  $S$  vrednosti standardnog kapaciteta i aktivna površina elektrode ćelije sa uzorkom, respektivno.



**Slika 3.5.** Šematski prikaz krive histerezisa na ekranu osciloskopa.



### 3.3. Merenje ugla nagiba u $SmC^*$ fazi

Predpostavljajući idelanu “book shelf” geometriju (isti uslovi kao i kod merenja polarizacije  $P_s$ ), ugao nagiba  $\theta_s$  je određen iz položaja „gašenja uzorka” postavljenog između ukrštenih polarizatora i primenjenog pravougaonog polja  $\pm E$  ( $\pm 40 \text{ kVcm}^{-1}$ ) [87]. Razlika u očitavanju uglova na mikroskopu goniometra za dva transmisiona minimuma daje ceo konusni ugao  $SmC^*$  faze, to jest dvostruki ugao nagiba  $2\theta_s$ .

### 3.4. Merenje koraka spirale u $SmC^*$ fazi

Postoje dve mogućnosti određivanja koraka spirale: na bazi podataka refleksije Bragovog tipa pri homeotropnom uređenju (smektički slojevi su paralelni sa supstratom), ili na bazi podataka koji se mogu dobiti putem refleksione spektroskopije. Refleksioni pik, u zavisnosti od supstancije leži u vidljivoj, bliskoj IR ili IR oblasti.

Karakteristična tekstura  $SmC^*$  faze kod planarnih uzoraka čija debljina zadovoljava uslov  $d \gg p$  (gde je  $p$  dužina koraka spirale) je poznata kao sistem ekvidistantnih linija paralelnih smektičkom sloju, koji se može zapaziti kako pri polarizovanoj, tako i pri nepolarizovanoj svetlosti [70]. Pojava ovih linearnih defekata ukazuje na istovremeno postojanje periodične i homogene strukture. Ovaj sistem defekata, koji čine uvrnute linije disklinacije (dehiralizacione linije [88]) povezuje homogenu planarnu strukturu površine uzorka sa helikoidalnom strukturom uzorka u masi. Tada je rastojanje linija blizu bilo koje površine jednako  $p$ , što je reda veličine nekoliko  $\mu\text{m}$ .

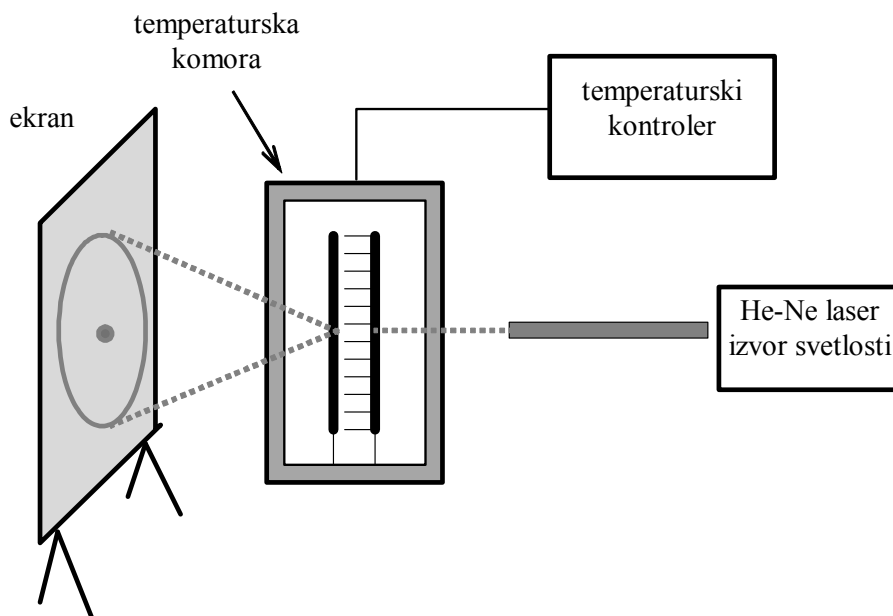
Temperaturna zavisnost koraka spirale određena je difrakcijom crvene svetlosti (He-Ne lasera,  $\lambda=630 \text{ nm}$ ) na mreži dehiralizacionih linija. Ovaj metod je prvi predložio Kondo sa saradnicima 1982.godine [89].

Korak je računat korišćenjem Bragovog zakona difrakcije:

$$p \sin \alpha = n \lambda, \quad (3.2)$$

gde su  $\alpha$  i  $n$ , ugao rasejane laserske svetlosti i p-red difrakcionog maksimuma ( $p=2d$ , d-međuravansko rastojanje), respektivno. Korak je praktično nezavisan od debljine za ćelije čija je debljina veća od  $20\mu\text{m}$  [78]. Zbog toga se ćelije veće debljine koriste u većini

eksperimenata. Blok dijagram eksperimentalne postavke za merenje koraka spirale je prikazana na slici 3.6.



**Slika 3.6.** Blok dijagram eksperimentalne postavke za merenje koraka spirale.

### 3.5. Difrakcija X-zraka na tečnim kristalima

Ispitivanjem tečno-kristalnih supstancija metodom difrakcije X-zraka, dobijaju se informacije kako o stanju ugljovodoničnih lanaca, tako i o jedno-, dvo- ili trodimenzionalnoj uređenosti kristalne rešetke. Za dobijanje potpunijih informacija o strukturi neophodno je podatke dobijene ovom metodom kombinovati sa podacima o veličini, izgledu, hemijskim osobinama molekula itd. Iako ove informacije još uvek nisu dovoljne za određivanje potpune strukture kristala, ipak omogućuju formiranje približne slike o uređenosti molekula unutar mezofaze, debljini slojeva kao i međumolekulskim rastojanjima.

Difrakcioni spektri neorijentisanih uzoraka snimljeni su pomoću automatskog difraktometra PHILIPS PW 1373, na koji je montiran grejač uzorka.

Položaj refleksa konvertuje se u međuravansko rastojanje korišćenjem Bragovog zakona:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

gde je  $\lambda$  korišćena talasna dužina,  $d$  međuravansko rastojanje između susednih identičnih kristalnih ravni,  $\theta$  difrakcioni ugao i  $n$  red refleksije.

Iz osnovnih postavki Bragove metode difrakcije, jasno je da ako je uzorak postavlje pod upadnim uglom, aktuelno je merenje na dvostruko većem uglu  $2\theta$ , u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skaniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko veći ugao.

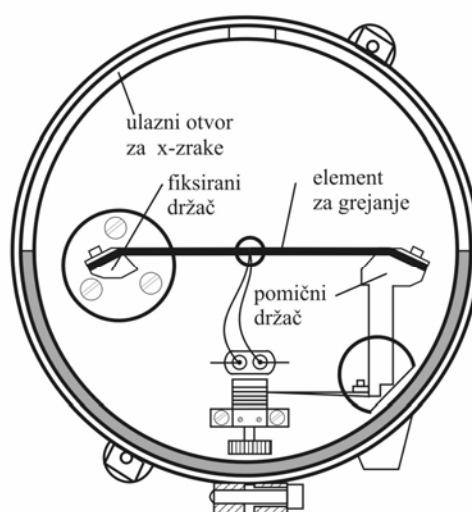
Uobičajeno je da uzorak bude u praškastoj formi. Uzorak se nanosi u tankom sloju direktno na grejač u komori, na koji je prethodno nanet specijalan lepak, tzv. šelak. Element za grejanje je platinska šina dimenzija 132x9x1 mm, a u njenom centru se nalazi Pt-10%RhPt termopar dijametra 0.35 mm i dužine 90 mm (slika 3.7).

Dostizanje odgovarajuće temperature, odnosno održavanje konstantne, omogućeno je preko HTK-kontrola za grejanje, firme Anton PAAR. Kontrola se može izvesti u temperaturnom intervalu od sobne do 1600 °C sa greškom od 0,1 °C do 1 °C.

Komora adaptera se permanentno hladi vodom. To omogućava apsolutno merenje temperature, a takođe i programirano hlađenje uzorka.

Pri izvođenju eksperimenta na našim uzorcima uslovi rada su bili:  $CuK_{\alpha}$  zračenje ( $\lambda=0,154$  nm) i za neke uzorke korišćena je kobaltna rendgenska cev ( $\lambda=0,179$  nm), filter od nikla, napon 30 kV, struja 30 mA i početni ugao  $2^{\circ}$ . Merenja su vršena u intervalu  $2\theta = 2-30^{\circ}$ .

Ispitivanje tečno-kristalnih supstancija metodom difrakcije X-zraka za uglove u intervalu  $2\theta = 1.3-5.0^{\circ}$ , vršena su modifikovanim DRON sistemom sa Ge monohromatorom, u refleksionom modu da bi se obezbedila dobila debljina sloja u smektičkoj fazi [94]. Uzorci su pripremljeni na staklu, sa ostavljenom jednom slobodnom površinom, što je obezbedilo homeotropno uređenje. Temperatura je kontrolisana sa tačnošću 0,1 °C.



**Slika 3.7.** Visokotemperaturna kamera

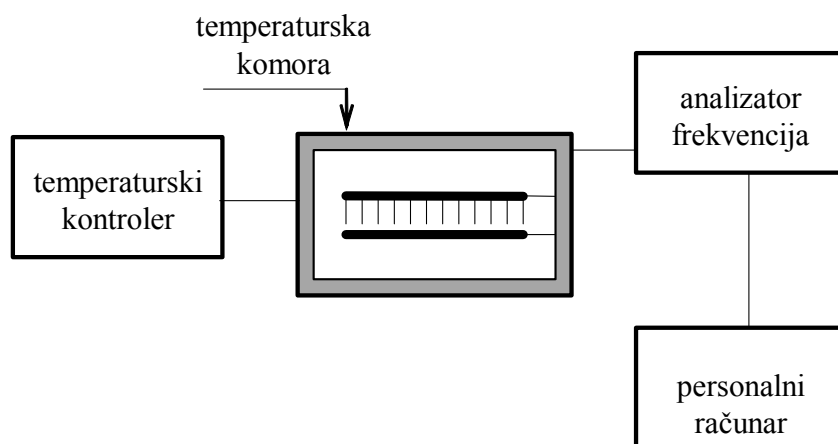
### 3.6. Dielektrična merenja

Eksperimentalna postavka za nisko frekventna ( $10^1$ - $10^6$ Hz) dielektrična merenja u feroelektričnoj  $SmC^*$  i paraelektričnoj  $SmA$  fazi je prikazana na slici 3.8. Postavka se sastoji od temperaturne komore, temperaturnog kontrolera, Schlumberger SI 1260 analizatora frekvencija, koga pokreće računar i polarizacionog mikroskopa. Planarni uzorci su pripremljeni kao što je opisano u poglavlju 3.1., a merenja su vršena na uzorcima debljine  $6\ \mu\text{m}$ ,  $12\ \mu\text{m}$ ,  $25\ \mu\text{m}$ ,  $50\ \mu\text{m}$  i  $100\ \mu\text{m}$ . Temperaturu uzorka održavana je stabilnom, u toku promena frekvencije, u granicama  $\pm 0,1\ \text{K}$ . Za vreme merenja uzorak se celo vreme posmatra polarizacionim mikroskopom. Koristeći ovu postavku, frekventna zavisnost realnog i imaginarnog dela kompleksne permitivnosti je određena korišćenjem sledećih formula:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0 f} \frac{d}{RS} \quad (3.7)$$

gde je  $\varepsilon_0$  dielektrična propustljivost vakuuma,  $d$  debljina uzorka,  $S$  aktivna površina elektroda uzorka,  $R$  i  $C$  otpornost i kapacitet uzorka, respektivno.



**Slika 3.8.** Blok dijagram eksperimentalne postavke za dielektrična merenja u zavisnosti od frekvencije i temperature.

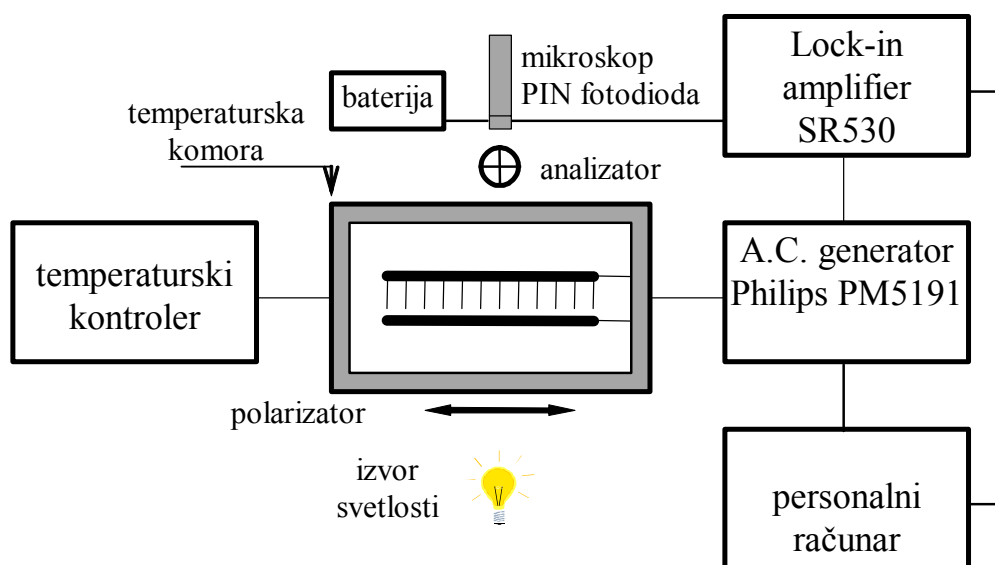
Korišćenjem ove postavke realni i imaginarni deo kompleksne dielektrične propustljivosti je proučavan kao funkcija frekvencije i temperature.

Disperzija frekvencija je analizirana fitovanjem eksperimentalno dobijenih podataka "Cole-Cole" formulom (jednačina (2.31)) korišćenjem softvera MacroMath Scientist 2.0.

Relaksaciona frekvencija ( $f_r$ ), dielektrična snaga ( $\Delta\epsilon$ ) i parametar distribucije ( $\alpha$ ) detektovanih modova su izračunati kao rezultat fitovanja. Korišćenjem ove postavke izmerena je temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti za tačno odabrane frekvencije za neke ispitivane uzorke.

### 3.8 Elektroptička merenja

Sva elektroptička merenja su izvedena na planarnim uzorcima sa razmakom između ćelija od  $25\mu\text{m}$ . Uzorci su uređeni električnim poljem čije su karakteristike 5-20Hz,  $40\text{kVcm}^{-1}$  koje je primenjeno u trajanju od 0,5-3,0 časa u paraelektričnoj  $SmA$  fazi (kako bi bila zagarantovana „book shelf” geometrija). Oni su postavljani između ukrštenih polarizatora, tako da sa optičkom osom u  $SmA$  fazi (paralelno sa normalom na sloj) grade ugao od  $22,5^\circ$ , sa polarizovanom svetlošću jednog od polarizatora. U ovom položaju, javlja se maksimum intenziteta i elektroptički signal je proporcionalan uglu vibriranja  $\delta\theta$  optičke ose oko normale na smektički sloj. Elektroptički signal  $I(f)$  je detektovan PIN fotiodom povezanom sa lock-in pojačavačem (slika 3.9).



Slika 3.9. Blok dijagram eksperimentalne postavke korišćene za elektroptička merenja.

Frekventna zavisnost elektroptičkog signala  $I(f)$ , se može izraziti kao [38]

$$I(f) \sim \left(1 + j \frac{f}{f_r}\right)^{-1}, \quad (3.8)$$

$$\operatorname{Re} I(f) \sim \left(1 + \frac{f^2}{f_r^2}\right)^{-1}, \quad (3.9)$$

$$\operatorname{Im} I(f) \sim f \left[ f_r \left(1 + \frac{f^2}{f_r^2}\right)^{-1} \right], \quad (3.10)$$

gde je  $f_r$  is frekvencija relaksacionog moda. Tipična frekventna zavisnost realnog (3.9) i imaginarnog (3.10) dela signala  $I(f)$  u  $SmA$  fazi je Lorencovog tipa.

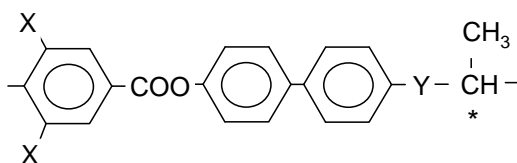
U feroelektričnoj  $SmC^*$  phase, u odsustvu orijentišućeg električnog polja, svetlost prolazi kroz prostorno nehomogenu sredinu [90]. U tom slučaju optička osa nije normalna na sloj. Elektrooptički efekat se može detektovati za isti uzorak sa ukrštenim polarizatorima, kao u slučaju  $SmA$  faze.

#### 4. KARAKTERIZACIJA NOVIH FEROELEKTRIČNIH TEČNIH KRISTALA

Koristeći hiralni laktatnu bazu kao osnov dobijeno je mnogo materijala sa širokim temperaturnim intervalom feroelektrične faze [91-97]. Materijali sa dve ili više laktanih jedinica ispitivani su samo u nekoliko slučajeva [92,98,99,100], iako se neki od njih ponašaju kao antiferoelektrici.

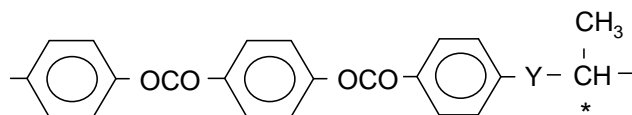
Za derivate mlečne kiseline, za formiranje mezoornih svojstava veoma je bitan tip grupe koja vezuje hiralni lanac za nepokretno jezgro (rigid core) molekula. Slična zamena je već proučena kod hiralnog lanca izooktanola, što je rezultovalo opadanjem vrednosti spontane polarizacije [76].

Ispitivanjem uticaja zamene estarske grupe, vezane za kraj lanca [101,102] nekom drugom grupom [103,104] na mezomorfna svojstva derivata mlečne kiseline sa strukturom jezgra:



utvrđeno je nestajanje SmC\* faze.

Isto ponašanje primećeno je i prilikom zamene estarske grupe drugom vezivnom grupom u poziciji Y, kod uzoraka sa drugim tipom jezgra molekula [105]:



Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja tipa i ukupne dužine hiralnog lanca molekula na formiranje mezofaza, kao i promena mesta supstituenta, dodavanje još jednog hiralnog centra i uvođenje keto grupe na fizičko-hemijske karakteristike novosintetizovanih materijala. Takođe je izvršeno poređenje svojstava materijala koji imaju jednu, ili dve laktatne grupe. Izvršeno je ispitivanje 5 osnovnih serija novosintetisanih uzoraka **Hn/m** [101,106,107], **Hn/\*\*** [106,107], **HOLn/m** [91], **HOLL n/m** [91] i **KLn/m** [97,98,108], gde su velikim slovima označene ispitivane serije, **n** i **m** predstavljaju broj atoma ugljenika u lateralnom lancu i laktatnoj grupi, respektivno, a **/\*\*** označava supstancije koje poseduju dva hiralna centra.

Hemijske formule ispitivanih serija su prikazane u tabeli 4.1a i 4.1b.

**Tabela 4.1a** Hemijske formule ispitivanih tečno-kristalnih supstancija.

	Oznaka serije	Hemijska formula
1.	H n/m	
2.	H n/**	
3.	HOL n/m	
	HOL n/**	
4.	KL n/m	 $R_1 = C_nH_{2n+1}$ , $R_2 = C_mH_{2m+1}$ ( $n = 6, 7, 8$ i $m = 4, 5, 6$ )

**Tabela 4.2b** Opšta formula ispitivanih tečno-kristalnih materijala sa jednom ili dve laktatne jedinice. (n predstavlja broj atoma ugljenika u nehiralnom lancu; x je broj laktatnih grupa; a R označava tip hiralnog lanca)

Compound	n	x	R
HOLL 12/3	12	2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
HOLL 10/**	10	2	CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
HOLL 12/6	12	2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
HOLL 10/10	10	2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>

Sve serije uzoraka ispitane su metodom optičke mikroskopije, u cilju indentifikacije temperatura, temperaturnih intervala i tipova faznih prelaza u procesu grejanja i procesu hlađenja. U zavisnosti o tipa faznih prelaza i njihovih temperaturnih karakteristika, vršena su dalja ispitivanja spontane polarizacije, promene koraka spirale, kao i strukturalna istraživanja metodom X-zraka, na neorijentisanim uzorcima.



## 4.1. Serija H n/m

### 4.1.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije

Metoda optičke mikroskopije korišćena je za određivanje temperatura i tipova faznih prelaza ispitivanih uzoraka. Utvrđeno je da sve ispitivane uzorke ove serije karakteriše širok temperaturni interval feroelektrične  $SmC^*$  faze. Kod većine uzoraka utvrđeno je postojanje  $N^*$  faze, kod četiri uzorka zapažena je plava faza ( $BP$ ), dok je kod samo dva uzorka identifikovana  $SmA$  faza. Dobijeni rezultati temperatura i temperaturnih intervala faznih prelaza, kao i vrednosti spontane polarizacije prikazani su u tabeli 4.2.

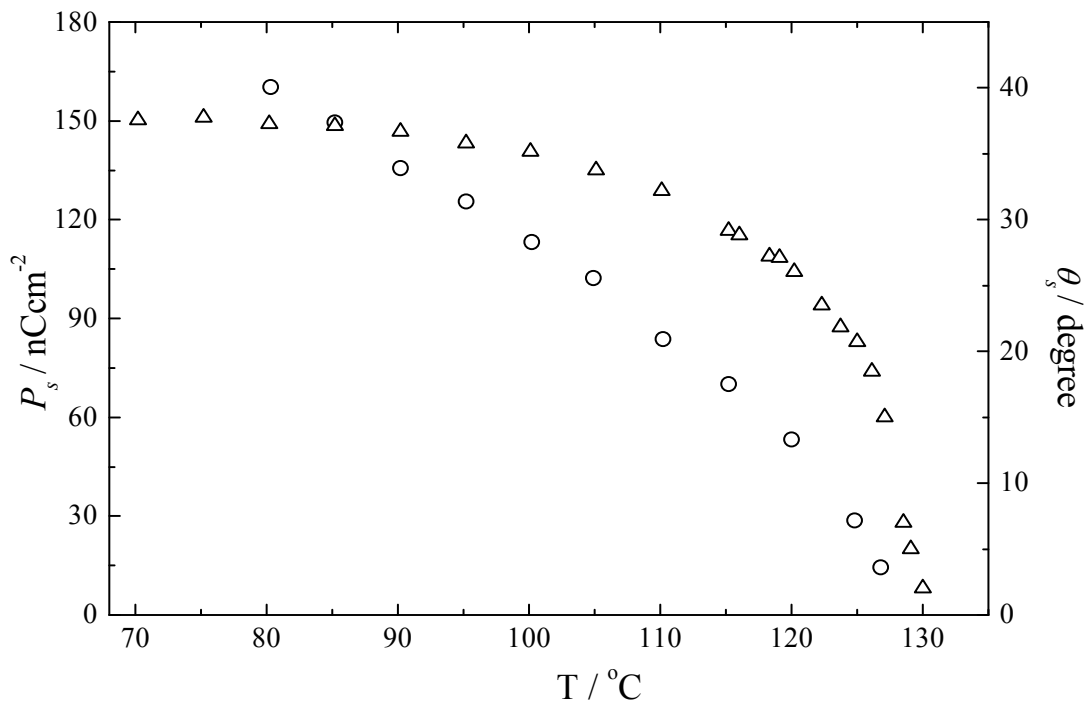
**Tabela 4.2.** Temperature i temperaturni intervali faznih prelaza i vrednosti spontane polarizacije  $P_s$  ( $nCcm^{-2}$ ) na temperaturi 20 °C ispod prelaza u  $SmC^*$  fazu. Svi podaci su dobijeni u procesu hlađenja (• faza postoji; – faza ne postoji)

	$SmX$		$SmC^*$		$SmA$		$N^*$		$BP$		$I$	$P_s$ ( $nCcm^{-2}$ )
<b>H 6/8</b>	•	67	•	122	–		•	138	•	139	•	103
<b>H 6/9</b>	–	65	•	121	•	125	•	133	•	134	•	101
<b>H 6/12</b>	–	70	•	119	•	129	•	131	•	133	•	81
<b>H 8/8</b>	•	58	•	128	–		•	134	–		•	105
<b>H 9/8</b>	•	57	•	129	–		•	130	•	133	•	95
<b>H 10/8</b>	–	68	•	134	–		–		–		•	88
<b>H 12/8</b>	–	72	•	141	–		–		–		•	75
<b>H 12/4</b>	•	80	•	145	–		•	149	–		•	72
<b>H 12/5</b>	•	68	•	135	–		–		–		•	88
<b>H 12/7</b>	•	79	•	149	–		•	153	–		•	54

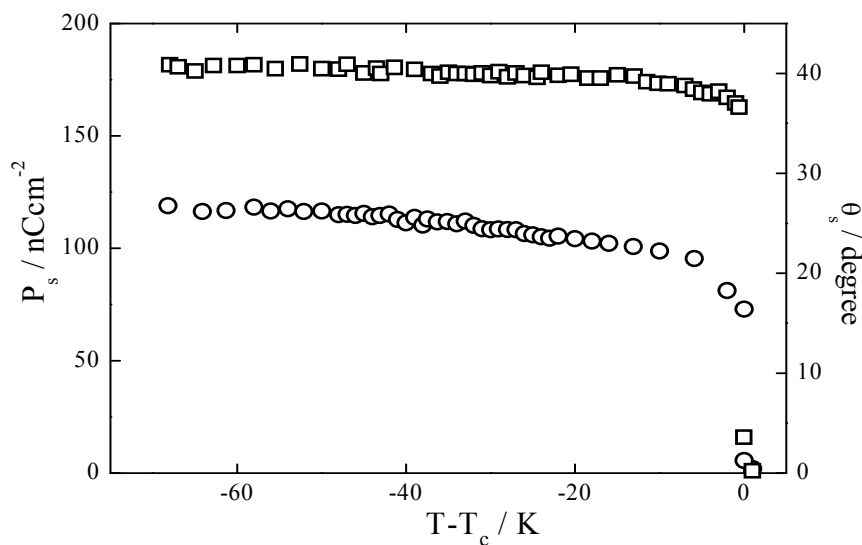
Utvrđeno je da u slučaju uzoraka:

- kod kojih je  $n = 6$ , sa povećanjem broja  $m$ , ugljenikovih atoma laktatne grupe, vrednost spontane polarizacije opada.
- kod kojih je  $m = 8$ , sa povećanjem broja atoma ugljenika u lancu,  $n$ , smanjuje se broj faza, a vrednost spontane polarizacije opada. U tom smislu, postojanje samo jedne mezomorfne,  $SmC^*$  faze, sa maksimalnim temperaturnim intervalom od  $\sim 70^{\circ}C$ , detektovano je kod **H 10/8** i **H 12/8**.
- kada je  $n = 12$ , sa povećanjem broja  $m$ , nije konstatovana pravilnost u ponašanju vrednosti spontane polarizacije

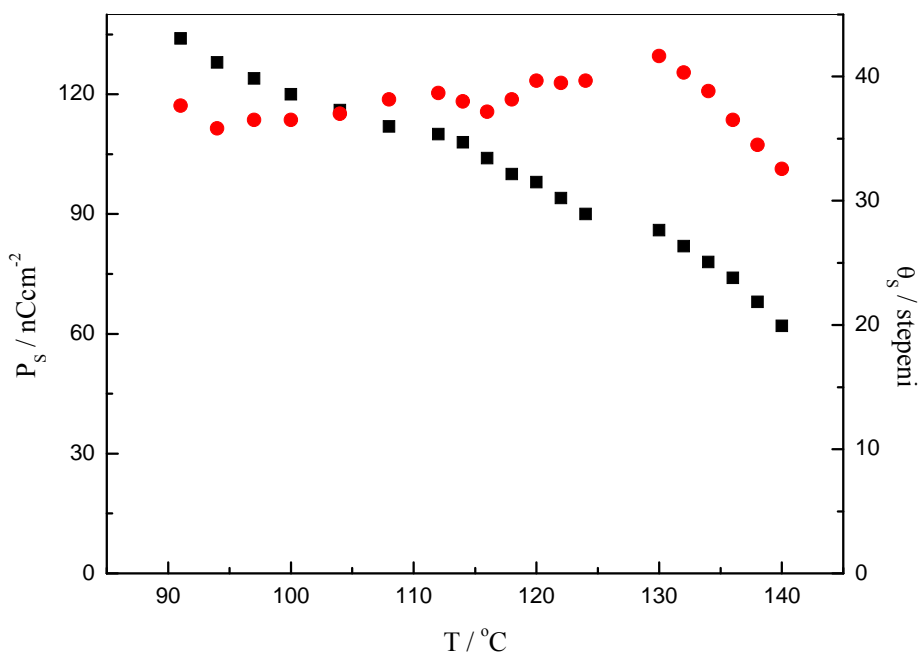
Temperaturske zavisnosti spontane polarizacije  $P_s$  i ugla nagiba  $\theta_s$  ispitivanih uzoraka iz serije **H n/m** prikazane su na slikama od 4.1 do 4.4. Uzorak **H 6/8** u procesu hlađenja, pokazuje kontinulano povećanje  $P_s$  i  $\theta_s$ , u temperaturnom intervalu  $SmA$  faze, od 129 – 120°C, (slika 4.1), što je karakteristika faznog prelaza drugog reda. Vrednosti  $P_s$  i  $\theta_s$  merene u  $SmC^*$  fazi za **H 8/8**, pokazuju kontinulno povećanje prilikom hlađenja (slika 4.2). Zapažena je i relativno velika vrednost spontane polarizacije  $\sim 100$  nC/cm<sup>2</sup> pri saturaciji. Na temperaturi  $T_c$  faznog prelaza  $N^* \rightarrow SmC^*$  pronađen je konačan skok  $P_s$  i  $\theta_s$ , što je potvrda i karakteristika faznog prelaza prvog reda. Vrednost ugla nagiba merenog u feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi za uzorke iz **H n/m** serija dostiže saturaciju u intervalu od 35° – 40°.



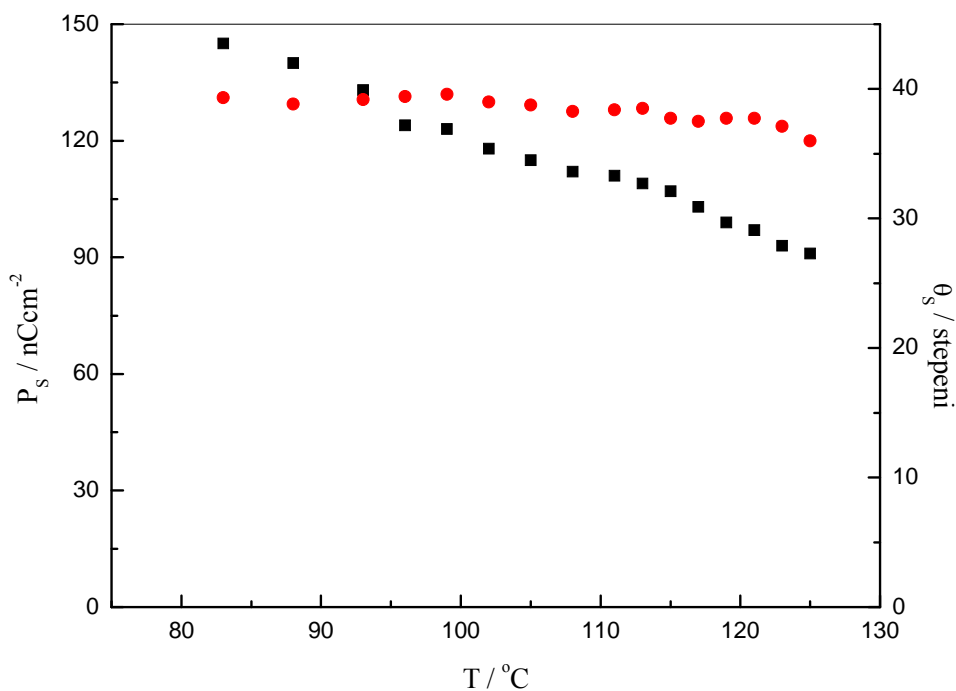
**Slika 4.1** Temperaturska zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (kružići) i  $\theta_s$  (trougličići) za uzorak **H 6/8**



**Slika 4.2** Temperaturna zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (kružići) i  $\theta_s$  (trougličići) za uzorak **H 8/8** (gde je  $T_c = 128^\circ C$ , odnosno temperatura faznog prelaza  $N^*$ -SmC\*).



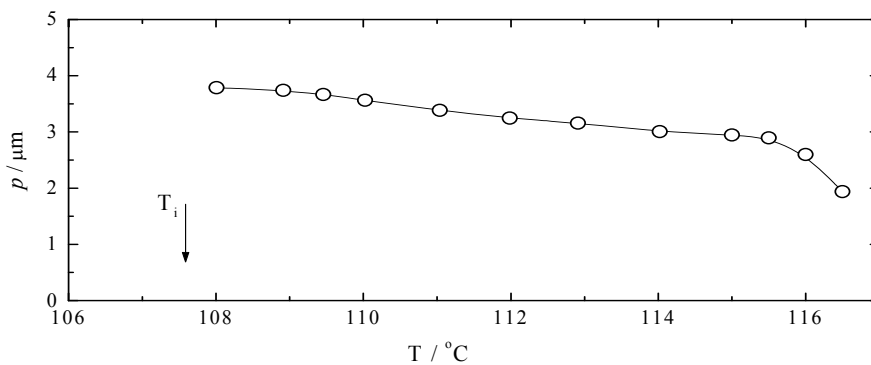
**Slika 4.3** Temperaturna zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (crveni kružići) i  $\theta_s$  (crni kvadratići) za uzorak **H 12/4**



**Slika 4.4.** Temperaturna zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (crveni kružići) i  $\theta_s$  (crni kvadratići) za uzorak **H 12/5**

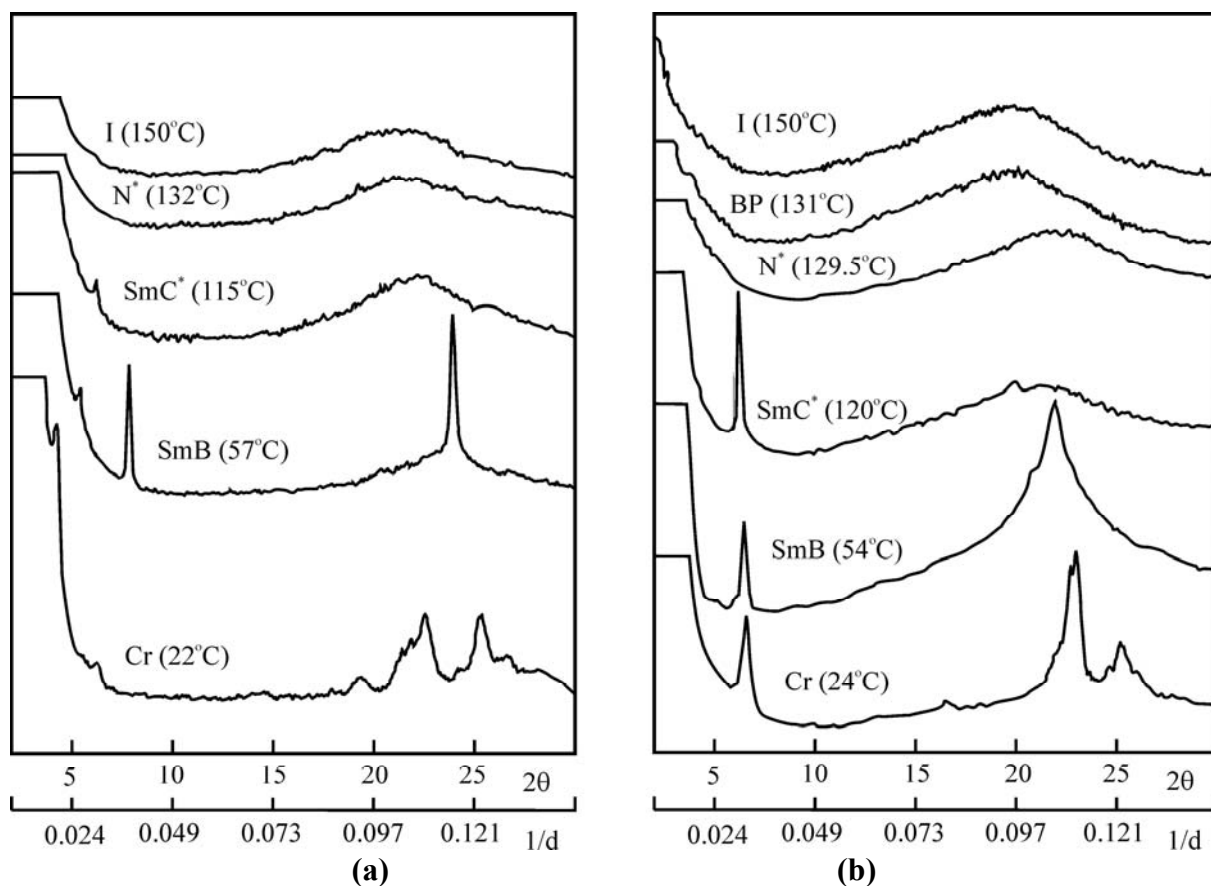
#### 4.1.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije

Metodom difrakcije laserske svetlosti određena je temperaturna zavisnost koraka spirale,  $p$ , ispitivanih uzoraka (debljine 25  $\mu\text{m}$ ) **H n/m** serije. Temperaturna zavisnost koraka spirale merena u procesu hlađenja za uzorak **H 6/9**, pokazuje kontinulano povećanje u  $SmC^*$  fazi (slika 4.5).



**Slika 4.5.** Temperaturna zavisnost koraka spirale za uzorak **H 6/9**

Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka ispitani su svi uzorci **H n/m** serije. Karakteristični difraktogrami uzoraka **H 9/8** i **H 8/8** prikazani su na slici 4.6, a podaci ostalih uzoraka prikazani su u Tabeli 4.3. Analiza rezultata u slučaju uzorka **H 9/8** pokazuje prisustvo **BP** i **N\*** faze, koje karakteriše pik slabog intenziteta na  $2\theta \sim 3-6^\circ$ , koji odgovara urednosti dugog dometa, a čiji intenzitet opada sa porastom temperature.



Slika 4.6. Difraktogram za uzorak **H 8/8** (a) i **H 9/8** (b)

U slučaju **H 8/8** (slika 4.6 b), identifikovana je hiralna smektička ( $SmC^*$ ) i nematska ( $N^*$ ) faza. Analiza difraktograma  $SmC^*$  faznog prelaza pokazuje prisustvo jasno izraženog pika pri malim uglovima  $2\theta \sim 6,1; 6,6^\circ$ , kao i prisustvo širokog difuznog pika čiji se maksimum javlja na  $2\theta \sim 22,2^\circ$ . Proračun međuravanskog rastojanja  $d$  i srednjeg lateralnog rastojanja između paralelnih osa molekula  $D$  na  $115^\circ\text{C}$ , daje  $16,87 \text{ \AA}$  i  $4,66 \text{ \AA}$ , respektivno. Pri sniženju temperature intenzitet pika pri malim uglovima raste, a vrednost međuravanskog rastojanja opada.

U tabeli 4.3 prikazani su molekularni parametri za ispitivane uzorke iz serije **H n/m**. U heksagonalnoj  $SmB$  fazi, međumolekularno rastojanje između dugih osa susednih molekula može se izračunati kao  $b = 2D / 3^{1/2}$  [106]. Rezultati dobijeni na ovaj način takođe su prikazani u tabeli 4.3.

**Tabela 4.3.** Molekulski parametri uzoraka **H n/m** za sve ispitivane faze na temperaturi T [°C]:  $2\theta$ [stepeni]-uglovi koji odgovaraju položaju difrakcionih maksimuma,  $d$  [Å] - međuravansko rastojanje (greška merenja  $\delta_d$  je  $\pm 0,05$  Å),  $D$  [Å] - srednje lateralno rastojanje (greška merenja  $\delta_D$  je  $\pm 0,002$  Å),  $b$  [Å] - međumolekulsko rastojanje.

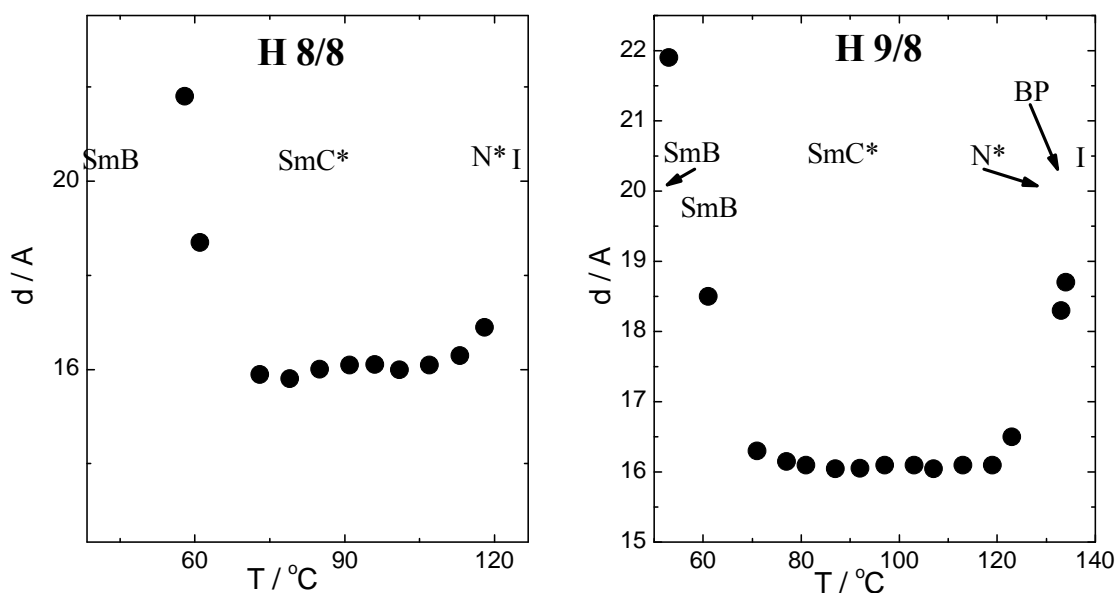
	faza	T	$2\theta$	$d$	$D$	$b$
<b>H 6/8</b>	<i>I</i>	160.0	20.0	-	5.169	-
	<i>BP</i>	138.5	3.3 21.0	31.21 -	- 4.925	-
	<i>N*</i>	130.0	21.5	-	4.805	-
	<i>SmC*</i>	102.0	6.3 21.9	16.30 -	- 4.716	-
<b>H 6/9</b>	<i>I</i>	155.0	20.3	-	5.079	-
	<i>BP</i>	133.5	3.4 21.1	30.17	4.888	-
	<i>N*</i>	129.0	21.5	-	4.798	-
	<i>SmA</i>	123.0	6.3 21.6	16.30	4.776	-
	<i>SmC*</i>	95.0	6.5 21.7	15.79	4.755	-
<b>H 6/12</b>	<i>I</i>	157.0	20.5	-	5.030	-
	<i>BP</i>	132.0	3.5 21.2	29.31	4.865	-
	<i>N*</i>	130.0	21.6	-	4.776	-
	<i>SmA</i>	124.0	6.4 21.7	16.03	4.755	-
	<i>SmC*</i>	100.0	6.5 21.8	15.79	4.733	-
<b>H 8/8</b>	<i>I</i>	150.0	20.75	-	4.984	-
	<i>N*</i>	132.0	21.8		4.879	-
	<i>SmC*</i>	115.0	6.1 22.2	16.87	4.662	-
	<i>SmB</i>	57.0	4.75 7.2 23.2	21.66 14.29	4.464	5.155
<b>H 9/8</b>	<i>I</i>	150.0	21.2	-	4.869	-
	<i>BP</i>	131.0	6.25 21.8	19.42	4.791	-
	<i>N*</i>	129.5	5.55 21.8	18.50	4.737	-
	<i>SmC*</i>	120.0	5.65 21.9	18.17	4.716	-
	<i>SmB</i>	54.0	4.7 7.1 23.3	21.85 14.47	4.436	5.122
<b>H 10/8</b>	<i>I</i>	151.0	28.0	-	3.703	-

	<i>SmC*</i>	100.0	5.0 6.3 21.3	20.54 16.30	4.847	-
<b>H 12/8</b>	<i>I</i>	156.0	18.0		5.737	-
	<i>SmC*</i>	110.0	3.0 22.6	34.19	4.568	-
	<i>SmB</i>	64.0	3.0 4.5 6.8 23.3	34.19 22.80 15.20	4.432	5.118
<b>H 12/4</b>	<i>I</i>	160	18.5		5.583	-
	<i>N*</i>	147	2.6 19.0	39.56	5.438	-
	<i>SmC*</i>	120	2.5 18.7	41.14	5.524	-
	<i>SmB</i>	78	2.6 4.35 6.6 19.9	39.56 23.65 15.59	5.194	5.998
<b>H 12/5</b>	<i>I</i>	149	18.6		5.554	-
	<i>SmC*</i>	91	2.5 5.2 19.2	41.14 19.78	5.382	-
	<i>SmB</i>	67	2.4 4.0 6.1 20.1	42.86 25.72 16.87	5.143	5.939
<b>H 12/7</b>	<i>I</i>	159	18.7		5.524	
	<i>N*</i>	151	3.8 18.6	27.07	5.554	
	<i>SmC*</i>	120	2.45 18.7	41.98	5.524	
	<i>SmB</i>	76	2.4 4.4 20.2	42.86 23.38	5.118	

Kod uzorka **H 8/8** pri faznom prelazu  $SmC^* \rightarrow SmX$  ( $57^\circ C$ ) pored dva maksimuma pri malim uglovima ( $2\theta \sim 4,8^\circ$  i  $7,2^\circ$ ), pojavljuje se i treći na  $2\theta \sim 23,2^\circ$ , superponiran na široki difuzni pik. Ovaj pik je posledica gustog heksagonalnog pakovanja težišta molekula u ravni, a karakteriše fazu visoke simetrije, *SmB*. Na taj način *SmX* faza, koja se kod ovog uzorka pojavljuje u procesu hlađenja, u temperaturskom intervalu od  $58-50^\circ C$ , pre pojave prvih znakova kristalizacije, identifikovana je kao *SmB* faza. Kod uzorka **H 9/8**, ovaj pik ( $2\theta \sim 20-25^\circ$ ) nije toliko oštar i više liči na superpoziciju dva pika, što je najverovatnije posledica snimanja na temperaturi bliskoj temperaturi prelaza u kristalnu fazu. Izračunavanje srednjeg rastojanja između dugih, paralelnih osa susednih molekula u izotropnoj, nematskoj i *SmC\** fazi, ukazuje na porast gustine pakovanja molekula duž sloja, respektivno.

Ne bazi sličnih razmatranja može se zaključiti da je  $SmX$  faza identifikovana kao  $SmB$  faza, za sve uzorke osim za **H 10/8**, čiji difraktogram u procesu hlađenja pokazuje samo obrazovanje kristalne faze.

Temperaturska zavisnost  $d$ , za dva uzorka iz serije **H n/m** prikazana je na slici 4.7. U slučaju  $SmC^*$  faze vrednost  $d$  opada prilikom hlađenja. Na temperaturi faznog prelaza  $SmC^* \rightarrow SmB$ , dolazi do naglog skoka  $d$  vrednosti, koji je najverovatnije posledica opuštanja alifatičnih lanaca molekula, kao i nulte vrednosti ugla nagiba.



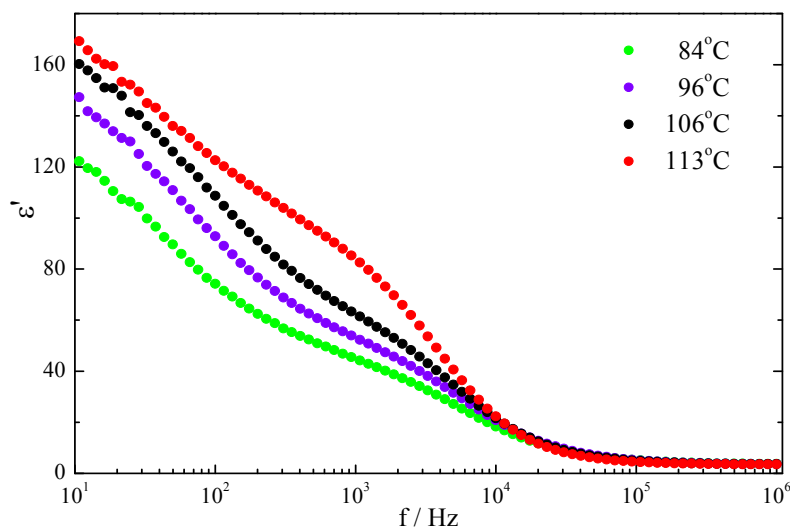
Slika 4.7. Temperaturska zavisnost  $d$  za uzorke **H 8/8** i **H 9/8**

#### 4.1.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja

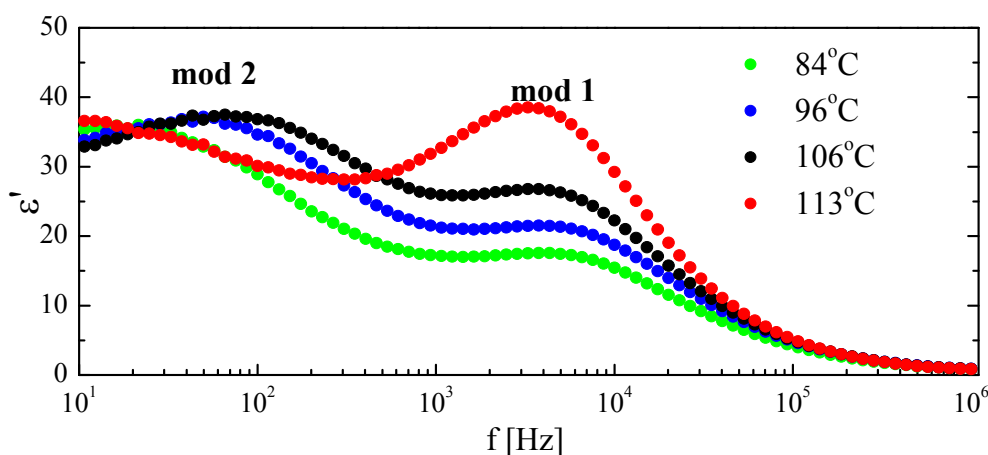
Feroelektričnu  $SmC^*$  fazu karakterišu dva nisko-frekventna moda, „soft“ i Goldstonov mod, koji su povezani sa strukturnom promenom pri faznom prelazu  $SmA \rightarrow SmC^*$ .

U cilju određivanja dielektrične propustljivosti merena je frekventna zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične propustljivosti uzorka **H 6/9** (debljine  $25\mu m$ ) u  $SmC^*$  fazi na određenim temperaturama (slika 4.8. i 4.9.).





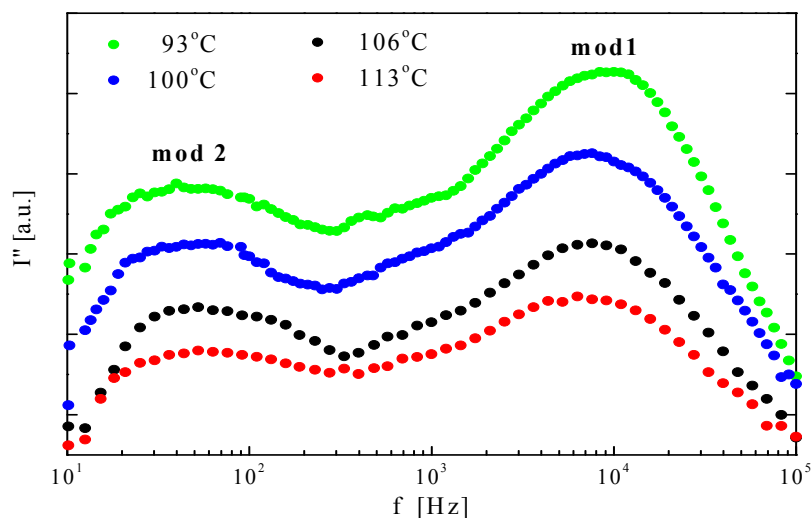
**Slika 4.8.** Frekventna zavisnost realnog dela dielektrične propustljivosti  $\varepsilon'$  merena na uzorku **H 6/9**, na označenim temperaturama.



**Slika 4.9.** Frekventna zavisnost imaginarnog  $\varepsilon''$  dela dielektrične propustljivosti merenog na uzorku **H 6/9** na označenim temperaturama.

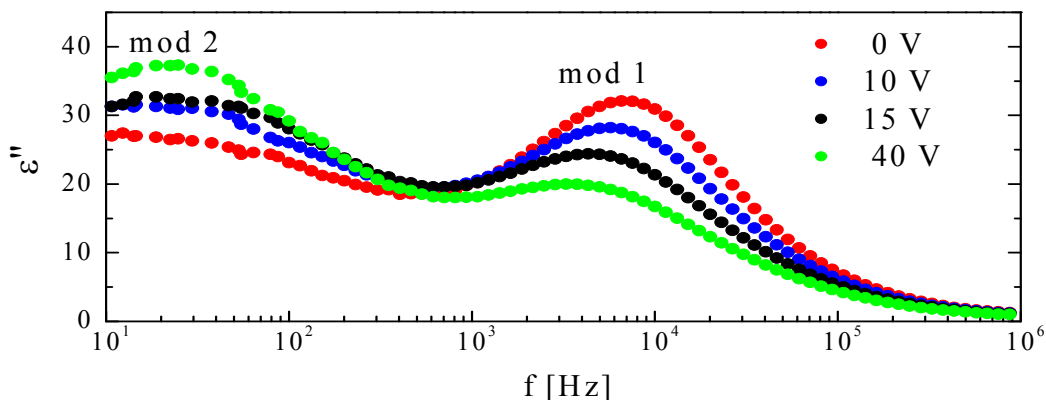
Merenje elektrooptičkog odziva u funkciji frekvencije (u intervalu od 10-100kHz) vršeno je na uzorcima koji su uređeni električnim poljem ( $5\text{-}20\text{Hz}$ ,  $40\text{kVcm}^{-1}$ ). Oni su postavljeni između ukrštenih polarizatora, tako da sa optičkom osom u  $SmA$  fazi (paralelno sa normalom na sloj) grade ugao od  $22,5^\circ$ , sa polarizovanom svetlošću jednog od polarizatora. U ovom položaju, javlja se maksimum intenziteta i elektrooptički signal je proporcionalan uglu vibriranja  $\delta\theta$  optičke ose oko normale na smektički sloj. Elektropotički signal  $I(f)$  je

detektovan PIN fotodiodom povezanom sa lock-in pojačavačem. Kod uzorka **H 6/9**, debljine 25  $\mu\text{m}$ , disperzija frekvencija imaginarnog dela elektro-optičkog odziva prikazana je na slici 4.10.



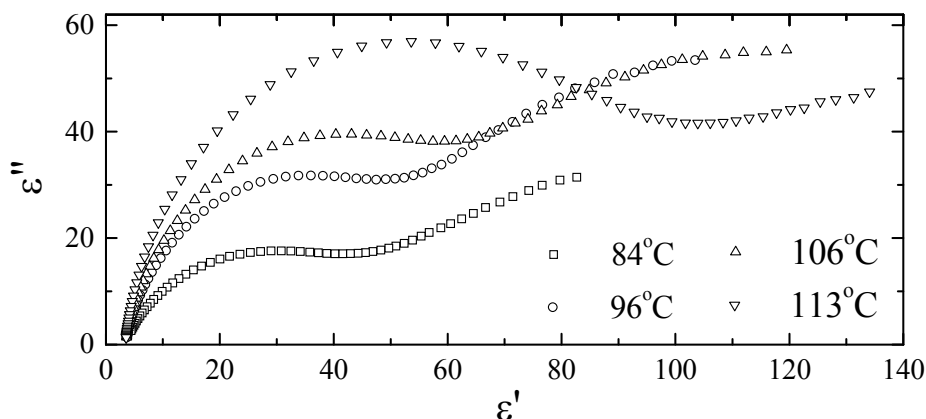
**Slika 4.10.** Disperzija frekvencija imaginarnog dela elektro-optičkog odziva  $I''$  merenog na uzorku **H 6/9**, na označenim temperaturama.

Primenom električnog polja imaginarni deo dielektričnog odziva, koji se odnosi na **mod 1**, se smanjuje, dok se deo vezan sa **modom 2** povećava sa povećanjem jačine primenjenog polja (slika 4.11). Spiralna struktura nestaje pri jačini polja od 6 do 8 kV/cm, što je bilo primećeno kao nestajanje linija dehiralizacije, ali je uvijanje u smektičkim slojevima postojalo sve do polja od  $\approx 40$  kV/cm.



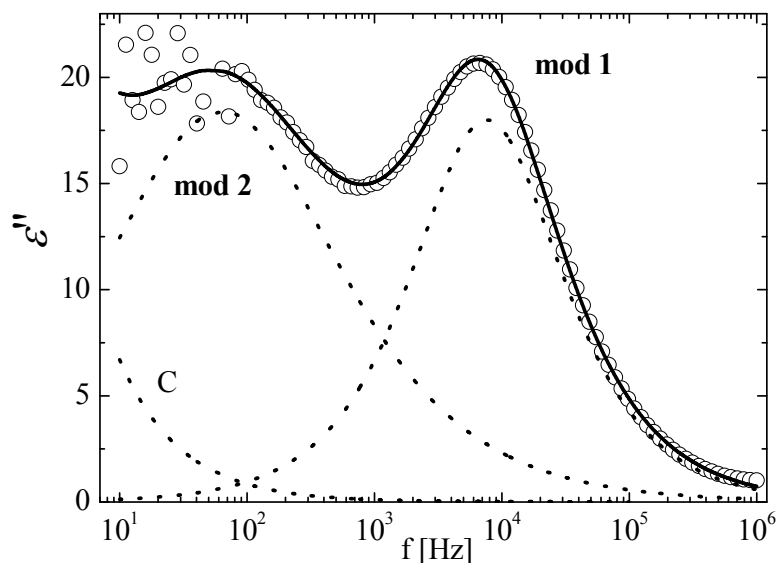
**Slika 4.11.** Disperzija frekvencija imaginarnog dela dielektrične propustljivosti  $\varepsilon''$  merena na temperaturi  $0^\circ\text{C}$  za uzork **H 6/9**, na označenim vrednostima prednapona električnog polja.

Podaci o disperziji frekvencija su bili analizirani koristeći (4.11). Za uzorak **H 6/9**, nije bilo potrebno da se uzme u obzir član niskofrekventne provodljivosti, pošto jonska provodljivost ne doprinosi značajno kompleksnoj električnoj provodljivosti. Relaksacione frekvencije  $f_1, f_2$ , dielektrične propustljivosti  $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2$ , kao i distribicioni parametri  $\alpha_1, \alpha_2$  su bili određeni istovremenim fitovanjem jednačina 4.12 (a) i 4.12 (b). Relaksacione frekvencije  $f_1, f_2$  se mogu takođe dobiti iz “Cole-Cole” dijagrama  $\epsilon''(\epsilon')$  (slika 4.12).



**Slika 4.12.** “Cole-Cole” dijagram za uzorak H 6/9, na označenim temperaturama.

Podaci o frekventnoj zavisnosti analizirani su korišćenjem formule (4.11). Za **mod 1** i **mod 2**, relaksacione frekvencije  $f_1, f_2$ , dielektrične propustljivosti  $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2$  i distribicioni parametri  $\alpha_1, \alpha_2$  su bili određeni istovremenim fitovanjem (4.12 (a)) i (4.12 (b)) sa eksperimentalnim podacima. Bilo je potrebno da se oduzme doprinos niskofrekventne provodljivosti. Na slici 4.13, imaginarni delovi tri doprinosa (**moda 1**, **moda 2** i provodljivosti) izračunati iz fitovanih parametara su prikazani odvojeno. Pouzdani podaci za jedinjenje **H 6/12**, su se mogli dobiti samo za uzorke debljine do 5  $\mu\text{m}$ . Za uzorke veće debljine dva moda su bila suviše blizu. Tipična frekventna zavisnost imaginarnog dela dielektrične propustljivosti ( $\epsilon''$ ) prikazana je na slici 4.13. pokazuje dva relaksaciona procesa, označena kao **mod 1** i **mod 2**, što se jasno vidi kao dva maksimuma u zavisnosti  $\epsilon''(f)$ .



**Slika 4.13.** Disperzija frekvencija imaginarnog dela dielektrične propustljivosti za uzorak H 6/12 na 100°C. Puna linija predstavlja fit izraza 4.11, isprekidane linije predstavljaju doprinose **moda 1** i **moda 2** i provodljivosti C.

Temperaturske zavisnosti fitovanih  $f_1$  i  $\Delta\epsilon_1$  za **H 6/9** su prikazane na slici 4.14 (a) i (b), respektivno, za sve debljine ispitivanih uzoraka. Izražena zavisnost obe veličine od debljine je nađena u svim ispitivanim oblastima temperature. Frekvencija relaksacije  $f_1$  se značajno povećava sa smanjenjem debljine ćelije, dok dielektrična jačina  $\Delta\epsilon_1$ , nasuprot tome, opada vrlo strmo. Vrednosti parametara  $\alpha_1$  su u opsegu 0,8 – 0,12 nezavisne od debljine uzorka. Niske vrednosti za  $\alpha_1$  ukazuju na skoro monodisperzni karakter **moda 1**.

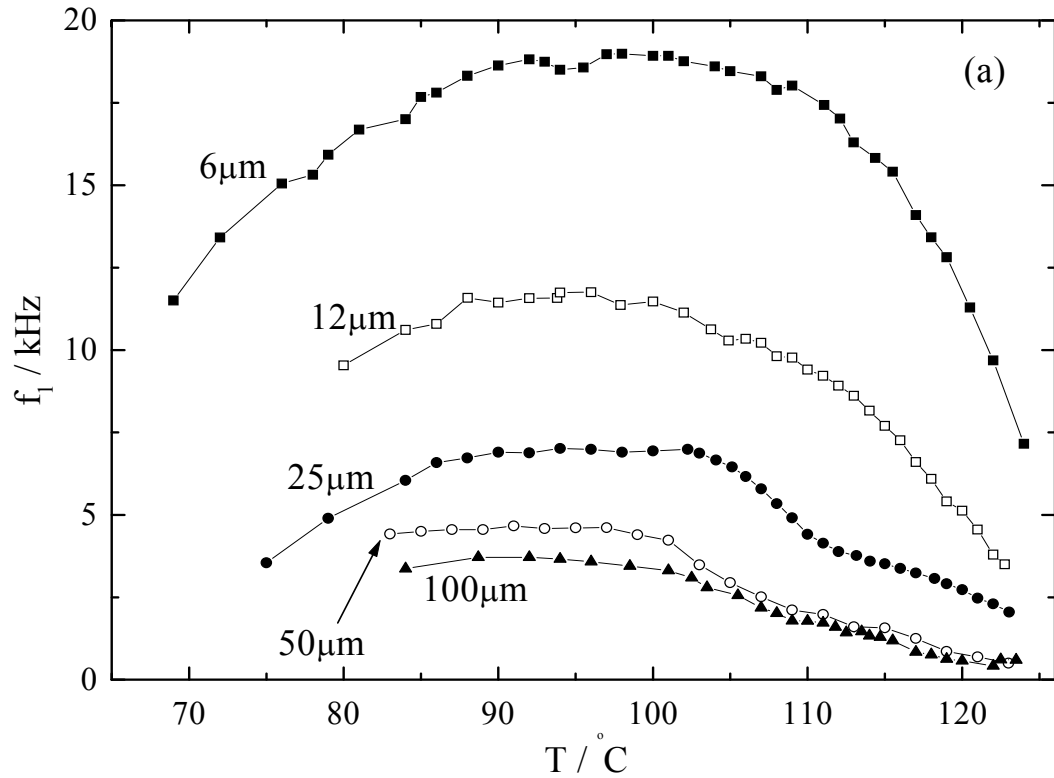
Za jedinjenje **H 6/9**, parametri **moda 2**,  $f_2(T)$  i  $\Delta\epsilon_2(T)$ , pokazuju izraženu anomaliju u okolini temperature inverzije  $T_i$ . Slično kao i za **mod 1**,  $f_2$  raste a  $\Delta\epsilon_2$  opada sa smanjenjem debljine uzorka. Vrednost  $\alpha_2 = 0,4-0,5$  pokazuje polidisperzivni karakter **moda 2**.

Za jedinjenje **H 6/12**, nisko-frekventni **mod 2** pokazuje takođe porast veličine  $\Delta\epsilon_2$  sa povećanjem debljine uzorka, dok  $f_2$  je skoro nezavisna od debljine. Poreklo ovog moda se može pripisati modu koji je povezan sa nehomogenom raspodelom jonskog prostornog naelektrisanja male pokretljivosti blizu površina uzorka [6].

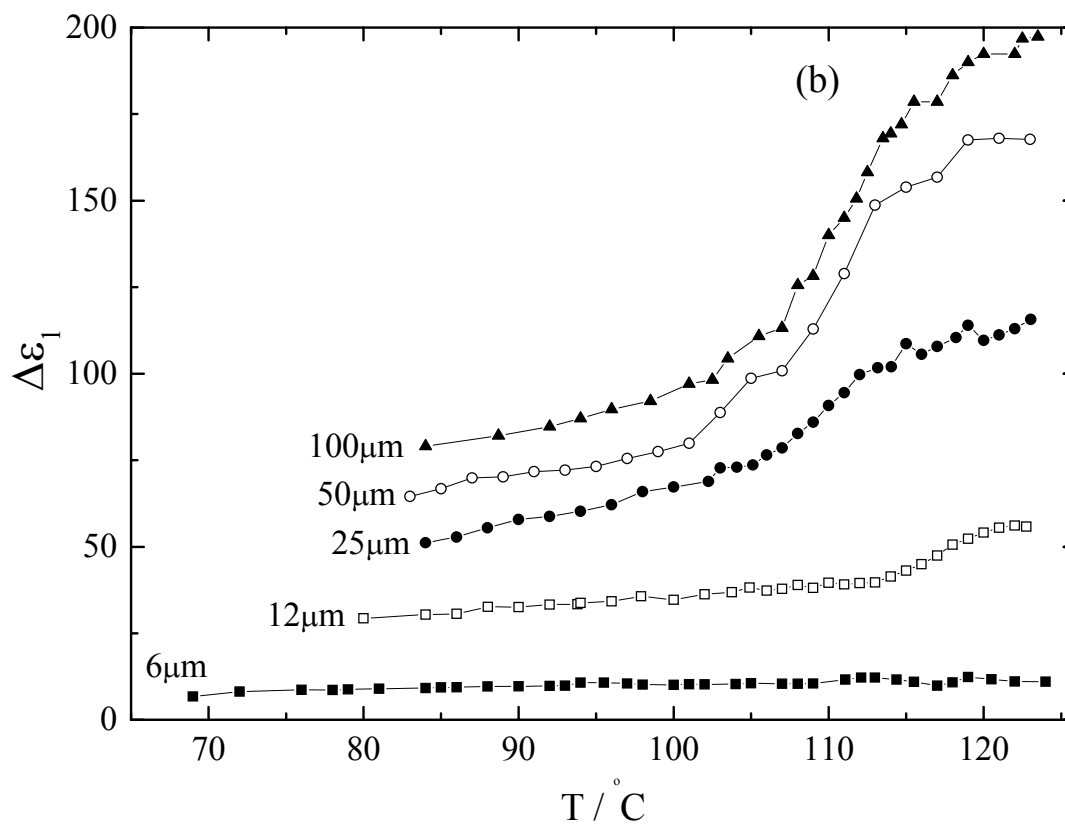
U dielektričkom odzivu dva nađena moda u  $SmC^*$  fazi takođe su detektovana i u disperziji frekvencija elektro-optičkog efekta. Ova činjenica ukazuje na to da oba moda predstavljaju vibracije direktora.

Što se tiče moda viših frekvencija - **moda 1** kod oba ispitivana materijala on se lako prigušuje primenjenim poljem, što predstavlja tipično ponašanje Goldstonovog moda povezanog sa postojanjem spiralne strukture. S druge strane, ovaj mod postoji čak i u

temperaturskom opsegu gde se spirala spontano odmotava, zbog fenomena inverzije uvijanja spirale ili kod tankih uzoraka, kod kojih je spirala odmotana usled površinskih interakcija u celoj  $SmC^*$  fazi. Frekvencija relaksacije  $f_l$  kao i dielektrična jačina  $\Delta\epsilon_l$  **moda 1** veoma zavise od debljine uzorka (slike 4.14 (a), 4.14 (b), 4.15 i 4.16). Slična zavisnost od debljine pronađena je u radovima [79] i [109].

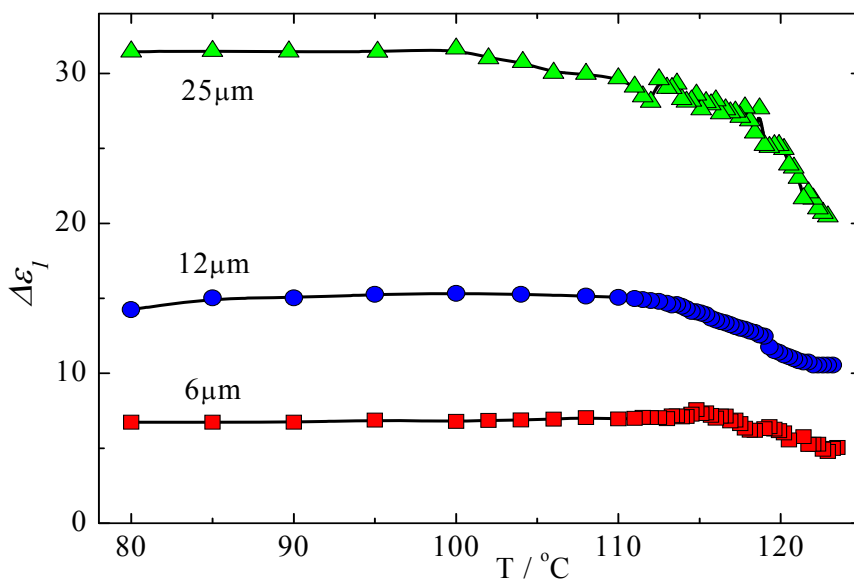


Slika 4.14 (a). Temperaturska zavisnost relaksacione frekvencije  $f_l$  **moda 1** za uzorak H 6/9 različitih debljina.



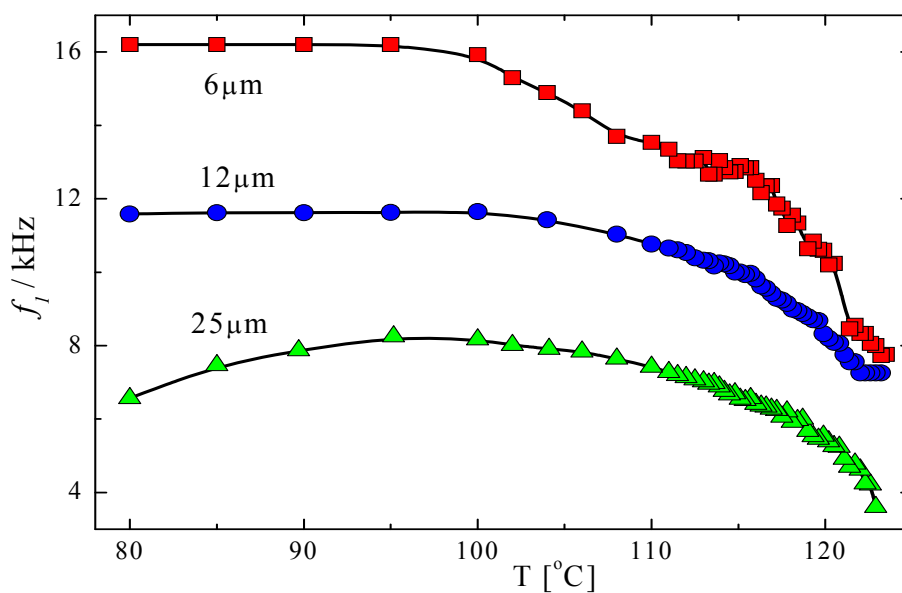
**Slika 4.14 (b).** Temperaturna zavisnost dielektične propustljivosti  $\Delta\epsilon_1$  moda 1 za uzorak **H 6/9** različitih debljina.

Na temperaturama gde postoji spiralna struktura, kombinacija Goldstonovog i “thickness” moda doprinose veličini  $\Delta\epsilon_1$ , što rezultuje visokim vrednostima  $\Delta\epsilon_1$ . Sa sniženjem temperature  $\Delta\epsilon_1$  strmo opada. Ova pojava se može primetiti na slici 4.14 (b) za debljine uzorka od 25, 50 i 100  $\mu\text{m}$ . Uzorak debljine 12  $\mu\text{m}$  postaje potpuno odvijen već ispod 117°C, što se pokazuje kao pad veličine  $\Delta\epsilon_1$  ispod ove temperature. U nisko-temperaturnom delu  $SmC^*$  faze u jedinjenju **H 6/9**,  $\Delta\epsilon_1$  potiče samo od moda debljine. Ova činjenica se slaže sa mikroskopskim posmatranjem, koje pokazuje da se površina uzorka sa spiralnom strukturom, koja daje doprinos Goldstonovom modu, smanjuje.



**Slika 4.15.** Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti “thickness” moda, **mod 1**, za naznačene debljine uzorka **H 6/12**

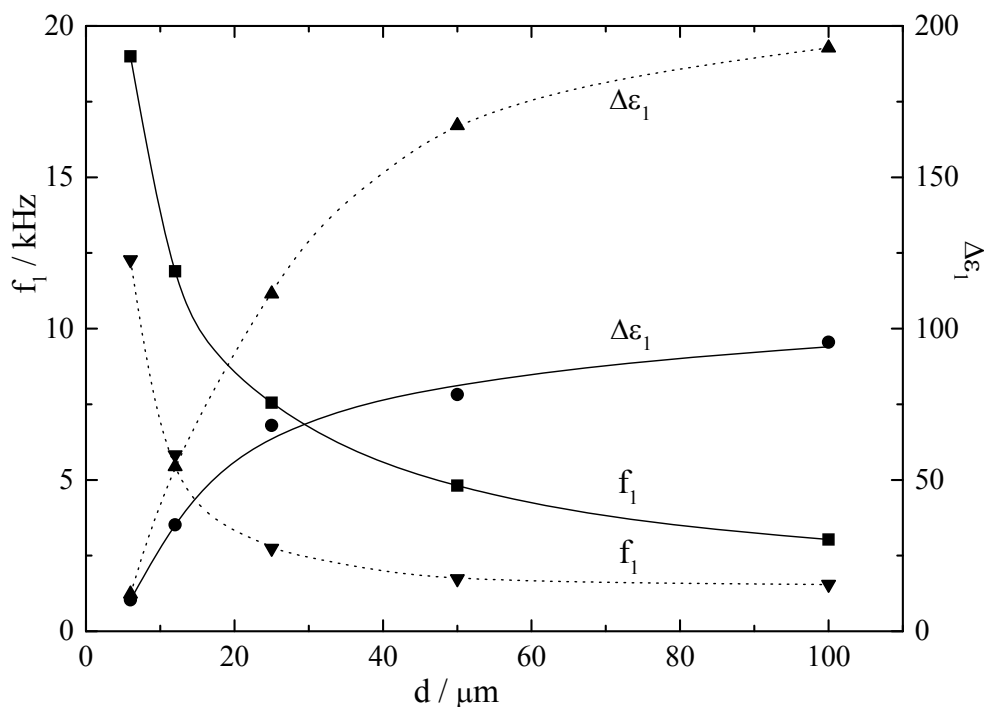
Za uzorak **H 6/12**, temperaturne zavisnosti fitovanih veličina  $f_l$  i  $\Delta\epsilon_l$  su prikazane na slici 4.16 i 4.17. Izražena zavisnost obe veličine od debljine se zapaža u celom ispitivanom opsegu temperature za sve ispitivane uzorke. Vrednosti parametra  $\alpha_l \approx 0$  su nezavisne od debljine uzorka.



**Slika 4.16.** Temperaturna zavisnost relaksacione frekvencije “thickness” moda, **mod 1**, za naznačene debljine uzorka **H 6/12**

Zavisnost od debljine, kako veličine  $f_1$ , tako i  $\Delta\varepsilon_1$ , određena eksperimentalno za temperature  $T = 90$  i  $120^\circ\text{C}$  (slika 4.17), kvalitativno se dobro slaže sa zavisnostima  $\Delta\varepsilon_1 \sim d^2$  i  $f_1 \sim 1/d^2$  koje su bile određene teorijski [74]. U ovom opsegu temperature veličina  $\Delta\varepsilon_1$  je skoro nezavisna od temperature. Slika 4.17. prikazuje zavisnosti od debljine za **mod 1** veličina  $f_1$  i  $\Delta\varepsilon_1$  na dve temperature: 1)  $90^\circ\text{C}$ , gde spirala nije prisutna i parametri predstavljaju “thickness” mod, i 2)  $120^\circ\text{C}$ , gde Goldstonov mod ne postoji. Pri obe temperature  $f_1$  izrazito raste sa smanjenjem debljine ćelije, dok, suprotno tome,  $\Delta\varepsilon_1$  vrlo strmo opada; ove zavisnosti bivaju izraženije kada je prisutna spiralna struktura. Smanjenje veličine  $f_1$  sa smanjenjem temperature moglo bi se objasniti povećanjem viskoznosti.

Pri višim temperaturama, gde su prisutna oba moda, takođe se zapaža zavisnost obe veličine,  $\Delta\varepsilon_1$  i  $f_1$  (slika 4.23,  $T = 120^\circ\text{C}$ ), pri čemu je nađeno da je  $\Delta\varepsilon_1(d)$  izraženije nego pri niskoj temperaturi. Monodisperzivni karakter **moda 1** pokazuje da su oba moda kuplovana i da imaju slične zavisnosti od debljine.



**Slika 4.17.** Frekvencija relaksacije i dielektrična propustljivost **moda 1** u zavisnosti od debljine uzorka  $d$  određene za **H 6/9** na temperaturi  $T=90^\circ\text{C}$  (puna linija) i  $120^\circ\text{C}$  (isprekidana linija).

Temperaturna zavisnost frekvencije relaksacije  $f_1$  za **H 6/9** (slika 4.16) pokazuje porast, posle hlađenja ispod temperature faznog prelaza  $SmA-SmC^*$ , što je izraženije kod

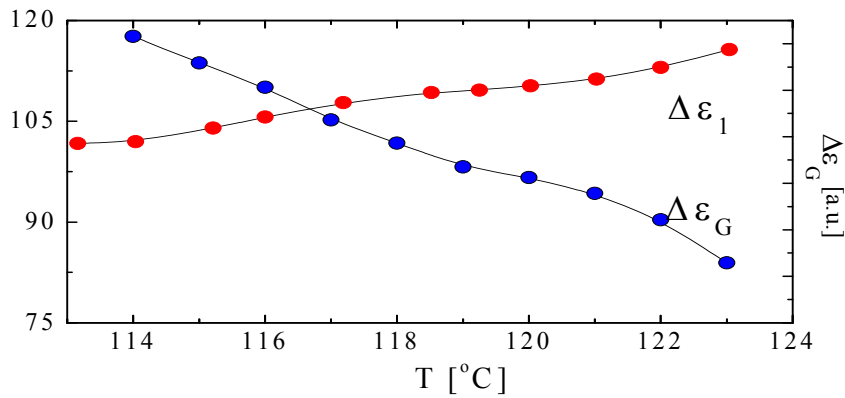


tankih uzoraka; zatim postoji konstantni deo, posle koga dolazi do laganog smanjenja pri niskim temperaturama.

Treba istaći da izrazito povećanje veličine  $f_l$  kao i smanjenje veličine  $\Delta\varepsilon_l$  baš ispod  $T_c$ , se ne može objasniti temperaturnom zavisnošću doprinosa Goldstonovog moda usled varijacije veličine koraka spirale:

$$f_G = \frac{4\pi^2 \tilde{K}_{33}}{\gamma_G p^2} \quad \text{i} \quad \Delta\varepsilon_G = \frac{p^2}{8\pi^2 \tilde{K}_{33}} \left( \frac{P_s}{\theta_s} \right)^2, \quad (4.13)$$

gde  $\tilde{K}_{33}$  predstavlja konstantu elastičnosti, a  $\gamma_G$  je viskoznost povezana sa Goldstonovim modom. Poznato je da  $p$  raste sa hlađenjem pri približavanju temperaturi inverzije (slika 4.7). Iz (4.13) sledi da dielektrična jačina Goldstonovog moda  $\Delta\varepsilon_G$  treba da raste i da se frekvencija relaksacije Goldstonovog moda  $f_G$  smanjuje, što je upravo suprotno od  $\Delta\varepsilon_l(T)$  i  $f_l(T)$  zavisnosti nađenih eksperimentalno (slike 4.14 (a) i 4.14 (b)). Nelinearna interakcija između  $P_s$  i  $\theta_s$ , koja može da modifikuje temperaturnu zavisnost veličine  $\Delta\varepsilon_G$ , ne može dovesti do njene inverzije, pošto se očekuje da je ova interakcija slaba u blizini  $T_c$ . Ova situacija je prikazana na slici 4.18, gde je temperaturna zavisnost veličine  $\Delta\varepsilon_G$  (izračunate iz 4.13) upoređena sa merenom veličinom  $\Delta\varepsilon_l$ .



**Slika 4.18.** Poređenje merenih veličina  $\Delta\varepsilon_l$  za **H 6/9** i doprinosa Goldstonovog moda dielektričnoj konstanti  $\Delta\varepsilon_G$ , korišćenjem merenih veličina  $p(T)$ ,  $P_s(T)$  i  $\theta_s(T)$  i

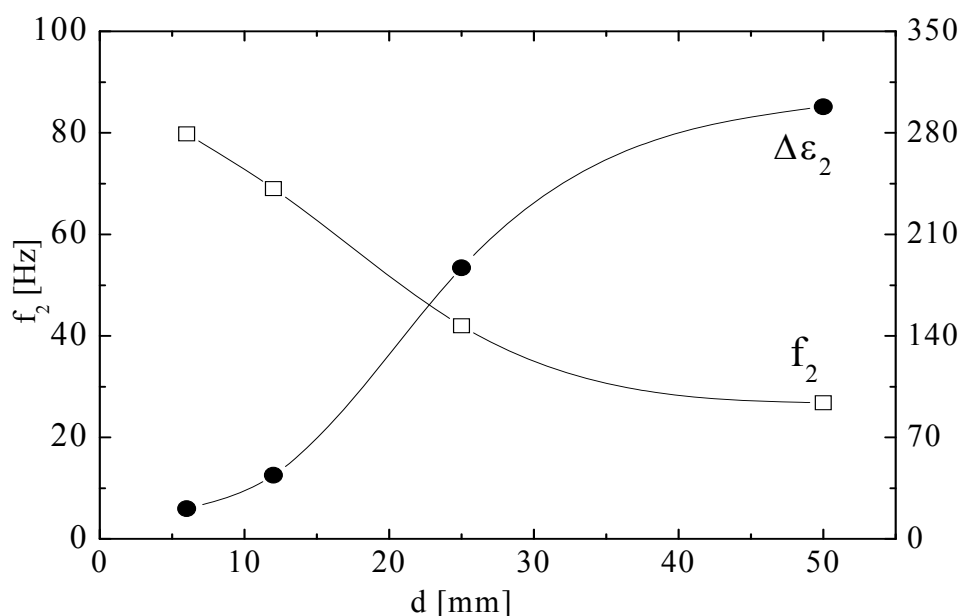
$\tilde{K}_{33}$  kao temperaturni nezavisnih konstanti. Poređenje je izvedeno

samo u temperaturnom opsegu gde postoji spirala.

Temperaturna zavisnost veličine  $\Delta\varepsilon_l$ , nađena upravo ispod  $T_c$ , mogla bi se kvalitativno objasniti postepenim gašenjem Goldstonovog moda zbog postepenog odvijanja spirale tokom hlađenja. Što se tiče  $f_l$ , njeno povećanje sa hlađenjem baš ispod  $T_c$  je verovatno je posledica temperaturne zavisnosti parametara "thickness" moda, što se zapaža

na krivoj (slika 4.23)  $f_l(T)$  za uzorak debljine 6  $\mu\text{m}$ , gde jedino “thickness” mod doprinosi dielektričkom odzivu. Smanjenje  $f_l$  pri niskim temperaturama moglo bi biti posledica povećane viskoznosti

Za oba ispitivana uzorka (**H 6/9** i **H 6/12**), dielektrična jačina **moda 2**, nađena pri vrlo niskim frekvencijama, je veća od one za **mod 1** i pokazuje izraženu zavisnost od debljine, koja je istog karaktera kao **mod 1** (slika 4.19). Štaviše,  $\Delta\varepsilon_2$  se slabo povećava u prisustvu nametnutog polja.



**Slika 4.19.** Relaksaciona frekvencija  $f_2$  i dielektrična propustljivost  $\Delta\varepsilon_2$  **moda 2**, u zavisnosti od debljine uzorka  $d$ , određena na temperaturi  $T = 90^\circ\text{C}$  za uzorak **H 6/9**.

**Mod 2**, se može pripisati modu koji je povezan sa nehomogenom raspodelom jonskog zapreminskog naelektrisanja niske pokretljivosti, koje se može lokalizovati prvenstveno blizu površina. Poznato je da ovakav mod dovodi do izrazite disperzije pri niskim frekvencijama [110]. Sličan mod bio je takođe razmatran u radu [111], gde je rečeno da ovaj mod ima dielektrični karakter. Nasuprot tome, može se sugerisati da se **mod 2** odnosi na vibracije direktora, jer je isti bio takođe detektovan u elektro-optičkom odzivu [79].

Oba moda **mod 1**, i **mod 2**, budući da izrazito zavise od debljine, odslikavaju strukturu koja postoji u realnim uzorcima, koji se razlikuju od idealnih zbog efekata vezivanja („usidranja”).

## 4.2. Serija H n/\*\*

### 4.2.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije

Novosintetizovana serija **H n/\*\***, za razliku od serije **H n/m**, ima dva hiralna centra. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije, pokazuje prisustvo enantiotropnih faza: heksagonalne *SmB*, feroelektrične *SmC\**, hiralne *N\** i *BP* faze, izuzev uzorka **H 12/\*\***, kod kog je *BP* faza izostala (tabela 4.4.). Maksimalni temperaturni interval *SmC\**, *N\** i *BP* faze, kao i najniža temperatura faznog prelaza *SmC\** → *SmB*, javlja se u slučaju uzorka sa najmanjim brojem C atoma u lancu, **H 6/\*\***.

Uzorke sa dva hiralna centra karakterišu visoke vrednosti spontane polarizacije, izuzev uzorka **H 12/\*\***, kod kog je izmerena vrednost ~ 3 puta manja u odnosu na uzorak **H 6/\*\***.

**Tabela 4.4.** Temperature i temperaturni intervali faznih prelaza i vrednosti spontane polarizacije  $P_s$  (nCcm<sup>-2</sup>) na temperaturi 20 °C ispod prelaza u *SmC\** fazu, u procesu hlađenja (• faza postoji; – faza ne postoji)

	<i>SmB</i>		<i>SmC*</i>		<i>N*</i>		<i>BP</i>		<i>I</i>	$P_s$ (nCcm <sup>-2</sup> )
<b>H 6/**</b>	•	47	•	121	•	144	•	154	•	137
<b>H 9/**</b>	•	66	•	128	•	131	•	137	•	131
<b>H 10/**</b>	•	63	•	126	•	132	•	134	•	118
<b>H 11/**</b>	•	65	•	125	•	127	•	130	•	127
<b>H 12/**</b>	•	81	•	143	•	158	–		•	45

Vrednost ugla nagiba merenog u feroelektričnoj *SmC\** fazi za uzorke iz **H n/\*\*** serija dostiže saturaciju u intervalu od 35° – 40°.

### 4.2.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije

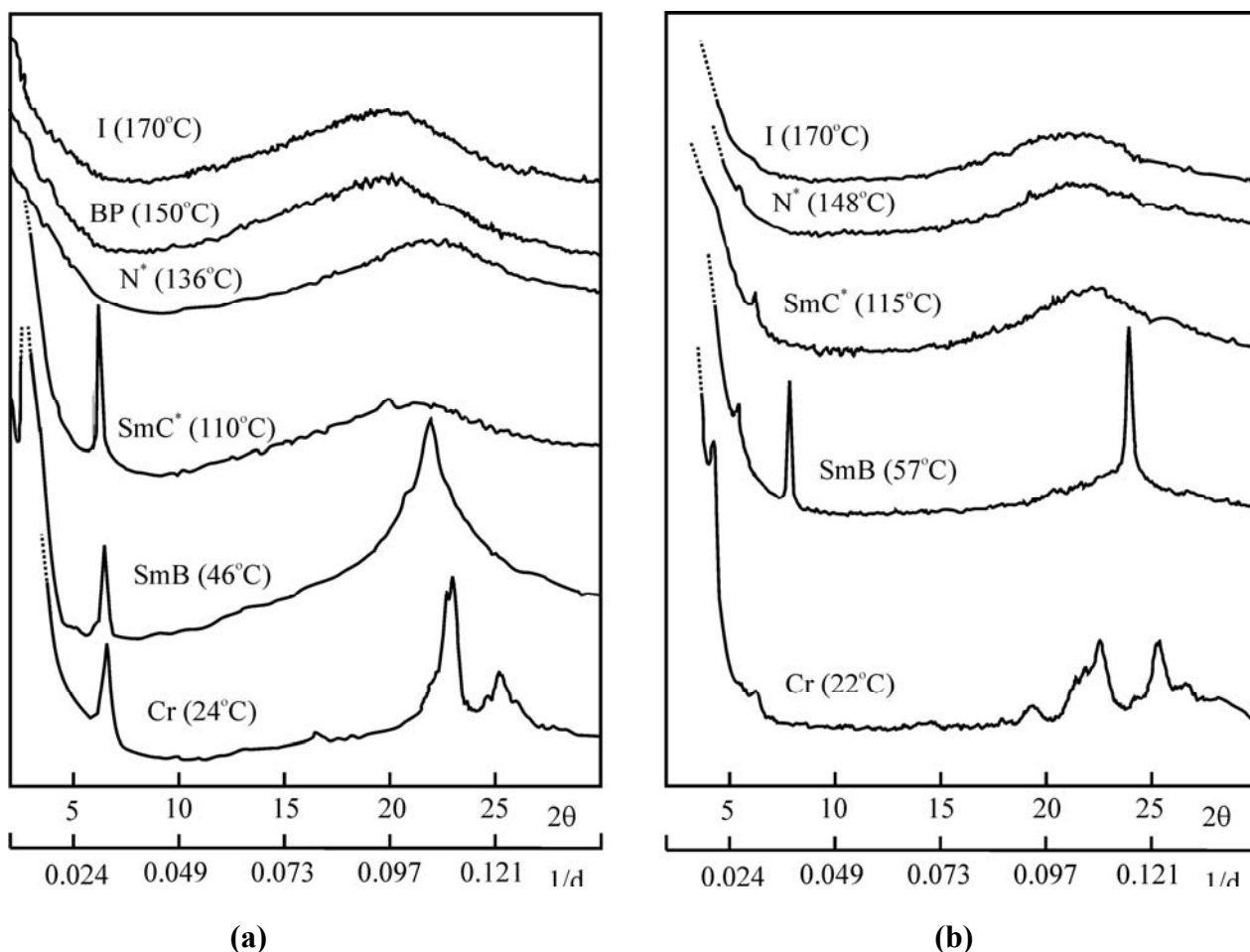
Metodom difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka ispitani su svi uzorci **H n/\*\*** serije. Karakteristični difraktogrami uzoraka **H 6/\*\*** i **H 10/\*\*** prikazani su na slici 4.20, a podaci ostalih uzoraka prikazani su u tabeli 4.5. Analiza rezultata u slučaju **BP** i *N\** faze svih ispitivanih uzoraka pokazuje prisustvo pika, slabog intenziteta na  $2\theta \sim 3-6^\circ$ , koji odgovara uređenosti dugog dometa, a čiji intenzitet opada sa porastom temperature.

Na osnovu podataka optičke mikroskopije nije bilo moguće, u procesu hlađenja, utvrditi tip faznog prelaza iz *SmC\** faze u *SmX* fazu ( $X = Cr$  ili *SmB*). Analiza difraktograma u slučaju svih ispitivanih uzoraka (slika 4.26 i tabela 4.5.) u slučaju faznog prelaza *SmC\** → *SmX*, pokazuje prisustvo jasno vidljivog pika pri malim uglovima, koji se nalazi u zavisnosti od uzorka, u intervalu od  $2\theta \sim 5 - 7,6^\circ$ . Pored ovog pika, heksagonalnu *SmB* fazu

karakteriše jasno izražen pik, na  $2\theta \sim 23^\circ$ , superponiran na širok difuzni maksimum. Ovaj maksimum je posledica gustog heksagonalnog pakovanja težišta molekula u ravni, karakterističnog za faze visoke simetrije kao što je to i  $SmB$  faza.

Izračunavanje srednjeg rastojanja između dugih, paralelnih osa susednih molekula u  $N$  i  $SmC^*$  fazi, ukazuje na porast gustine pakovanja molekula duž sloja, sa sniženjem temperature.

Metod difrakcije X-zraka primenjen je na svim ispitivanim uzorcima. Na slici 4.20 prikazani su difraktogrami za uzorke **H 6/\*\*** (a) i **H 12/\*\*** (b). U slučaju plave i  $N^*$  faze uočava se pik veoma slabog intenziteta, na malim uglovima ( $2\theta \sim 3-6^\circ$ , zavisno od uzorka), koji odgovara uređenosti dugog dometa, čija vrednost opada sa porastom temperature.



**Slika 4.20.** Difraktogram za uzorak **H 6/\*\*** (a) i **H 12/\*\*** (b).

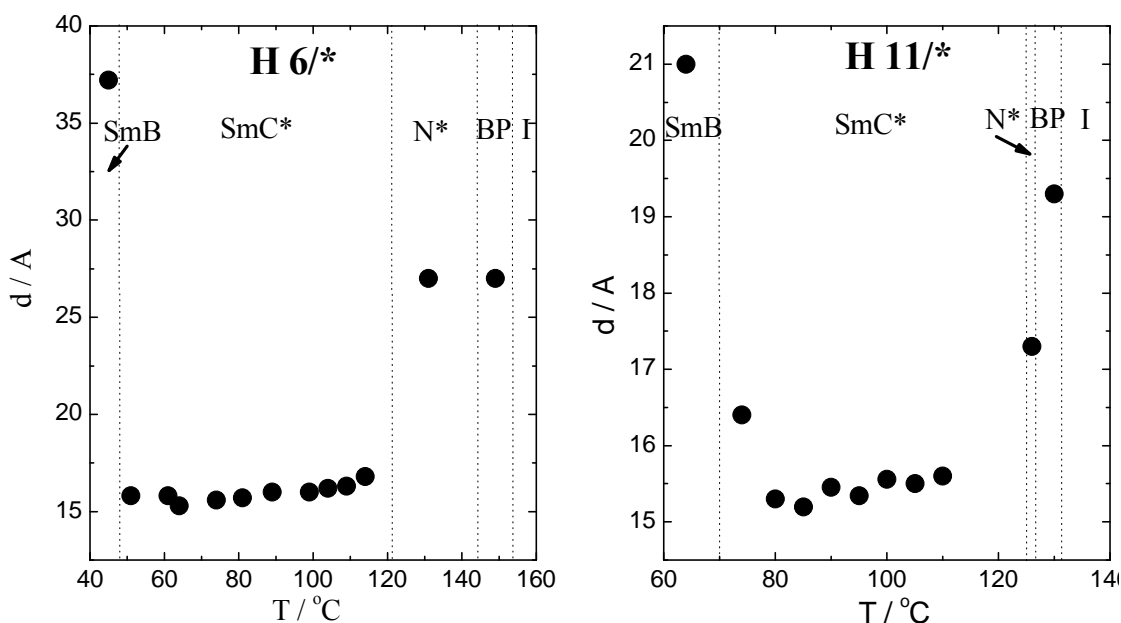
U tabeli 4.5 prikazani su molekularni parametri za ispitivane uzorke iz sistema **H n/\*\***.

**Tabela 4.5.** Molekulski parametri supstituisanih uzoraka za sve ispitivane faze na temperaturi T [°C]:  $2\theta$  [stepeni] - uglovi koji odgovaraju položaju difrakcionih maksimuma, d [Å] - međuravansko rastojanje (greška merenja  $\delta_d$  je  $\pm 0,05$  Å), D [Å] - srednje lateralno rastojanje (greška merenja  $\delta_D$  je  $\pm 0,002$  Å), b [Å] - međumolekulsko rastojanje.

	faza	T	$2\theta$	d	D	b
<b>H 6/**</b>	<i>I</i>	170	19.0	-	5.438	-
	<i>BP</i>	150	3.8 19.6	27.07	5.273	-
	<i>N*</i>	136	3.8 20.9	27.07	4.949	-
	<i>SmC*</i>	110	6.15 21	16.73	4.915	-
	<i>SmB</i>	46	6.5 21.9	15.83	4.704	5.432
<b>H 9/**</b>	<i>I</i>	150	20.1		5.143	-
	<i>BP</i>	135	5.1 20.8	20.13	4.972	-
	<i>N*</i>	129	6.6 20.0	15.59	5.169	-
	<i>SmC*</i>	127	5.2 20.6	19.60	5.020	-
	<i>SmB</i>	63	5.0 5.2 7.6 23.4	20.58 19.60 13.54	4.426	5.111
<b>H 10/**</b>	<i>I</i>	155	19.2	-	5.371	-
	<i>BP</i>	133	5.1 19.7	20.13	5.236	-
	<i>N*</i>	129	5.1 21.0	20.13	4.915	-
	<i>SmC*</i>	121	5.4 6.5 21.5	19.02 15.80	4.802	-
	<i>SmB</i>	50	4.6 22.3	22.319	4.632	5.349
<b>H 11/**</b>	<i>I</i>	150	21.3	-	4.857	-
	<i>BP</i>	129	5.3 20.9	19.41	4.949	-
	<i>N*</i>	126	5.9 22.0	17.44	4.704	-
	<i>SmC*</i>	110	6.6 21.0	15.59	4.925	-
	<i>SmB</i>	64	4.9 6.6 7.4 23.3	20.99 15.71 13.91	4.445	5.133

<b>H 12/**</b>	<i>I</i>	170	20.0	-	5.169	-
	<i>N*</i>	148	3.2 20.0	32.08	5.169	-
	<i>SmC*</i>	130	3.5 4.6 21.4	29.39 22.37	4.843	-
	<i>SmB</i>	57	2.6 3.7 6.2 22.6	39.56 27.80 16.73	4.581	5.290

Temperaturna zavisnost  $d$ , za neke uzorke iz serije **H n/\*\*** prikazana je na slici 4.21.



**Slika 4.21.** Temperaturna zavisnost  $d$  za uzorke **H 6/\*\*** i **H 11/\*\***

U slučaju *SmC\** faze vrednost  $d$  opada prilikom hlađenja. Na temperaturi faznog prelaza *SmC\**→*SmB*, dolazi do naglog skoka  $d$  vrednosti, najverovatnije kao posledice opružanja alifatičnih lanaca molekula i nulte vrednosti ugla nagiba.

### 4.3. Serija HOL n/m

Kao varijacija **H n/m** i **H n/\*\*** serije sintetisane su još dve serije, sa jednom i sa dve laktatne grupe, označene **HOL n/m (HOL n/\*\*)** i **HOLL n/m (HOLL n/\*\*)**, respektivno. Prvo, se ispituje serija sa jednom laktatnom grupom.

#### 4.3.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC

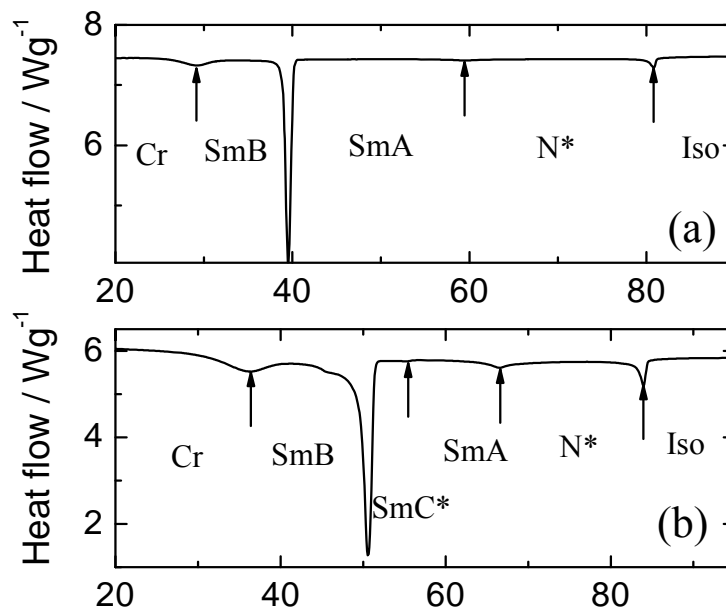
Identifikacija faznih prelaza izvršena na osnovu metode optičke mikroskopije i DSC analize, pokazuje prisustvo enantiotropne heksagonalne *SmB*, feroelektrične *SmC\**, paraelektrične *SmA*, hiralne *N\** i *BP* faze, izuzev uzorka **HOL 10/10**, kod kog je feroelektrična *SmC\** faza izostala. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 4.6., utvrđen je maksimalni temperaturni interval *SmB* odnosno *SmC\** faze u slučaju **HOL 10/\*\***uzorka. Temperaturni intervali ostalih identifikovanih faza razlikuju se za  $\sim 2 - 4^\circ\text{C}$ . Maksimalno sniženje temperature *SmB*→*SmC\** faznog prelaza postignuto je u slučaju uzorka sa maksimalni brojem C atoma laktane grupe, **HOL 12/6**.

Za sve ispitivane uzorke, temperaturski intervali faza, tačke topljenja, temperature faznih prelaza i vrednosti entalpija date su u tabeli 4.6.

**Tabela 4.6.** Temperaturski intervali faza, tačka topljenja (m.p., °C), temperature faznih prelaza (°C) i entalpije  $\Delta H$  (J g<sup>-1</sup>) izmerene u procesu hlađenja (5 K min<sup>-1</sup>) DSC (“•” – faza postoji; “–” – faza ne postoji; [msc] – temperature faznog prelaza zabeležena samo polarizacionim mikroskopom)

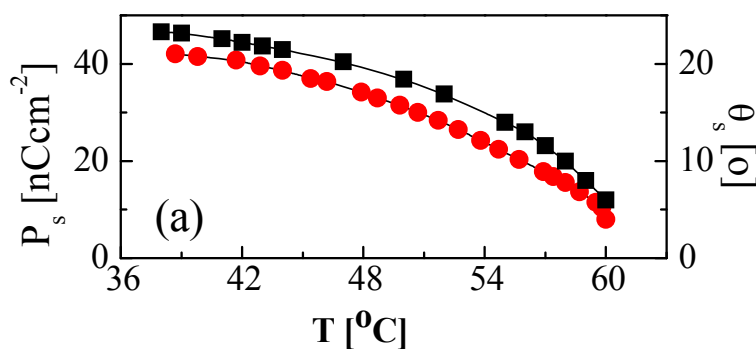
	m.p.	<i>Cr</i>		<i>SmB</i>		<i>SmC*</i>		<i>SmA</i>		<i>N*</i>		<i>BP</i>		<i>I</i>
<b>HOL 10/**</b>	54 [7.1]	•	36 [-3.2]	•	51 [-11.8]	•	55 [-0.1]	•	67 [-1.1]	•	84 [-1.3]	•	87 [msc]	•
<b>HOL 12/6</b>	51 [50.9]	•	28 [-0.1]	•	36 [-44.7]	•	61 [-0.1]	•	71 [-1.2]	•	91 [-1.2]	•	93 [msc]	•
<b>HOL 10/10</b>	48 [74.1]	•	29 [-2.8]	•	40 [-19.3]	—		•	60 [-0.8]	•	81 [-2.2]	•	83 [msc]	•

Tipični primeri DSC dijagrama prikazani su na slici 4.22. Temperature faznih prelaza dobijene iz promene tekstura uočenih polarizacionim mikroskopom u procesu hlađenja su u dobroj saglasnosti sa položajem pikova na DSC dijagramima.



**Slika 4.22.** DSC krive snimljene u procesu hlađenju uzoraka **HOL 10/10** (a) i **HOL 10/\*\*** (b) Strelice ukazuju na postojanje faznog prelaza.

Temperaturska zavisnost spontane polarizacije i ugla nagiba za uzorak koji ima feroelektričnu  $SmC^*$  fazu, prikazana je na slici 4.23.



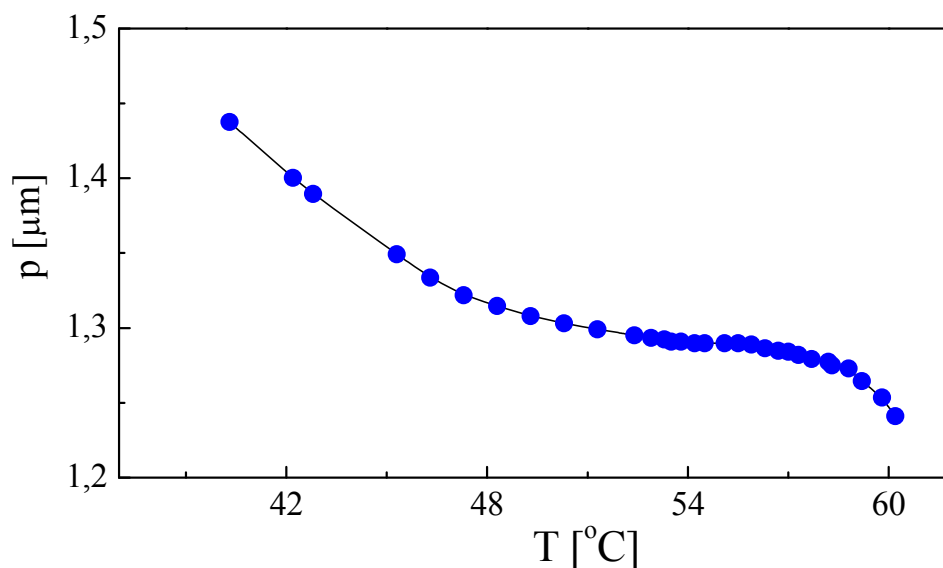
**Slika 4.23.** Temperaturska zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (crveni kružići) i  $\theta_s$  (crni kvadratići) za **HOL 12/6**



Za ispitivane uzorke vrednost ugla nagiba dostiže saturaciju za 21-28°, dok vrednost spontane polarizacije ne pokazuje saturaciju. Za ove uzorke ne postoji linearna zavisnost  $P_s$  ( $\theta_s$ ). Pošto temperaturna zavisnost pokazuje kontinuirani porast  $P_s$  i  $\theta_s$  od nule, prilikom hlađenja, iz *SmA* faze, što predstavlja fazni prelaz drugog reda, neophodno je uzeti u obzir i članove višeg reda u Landau-ovom razvoju i koristiti generalisani model.

#### 4.3.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije

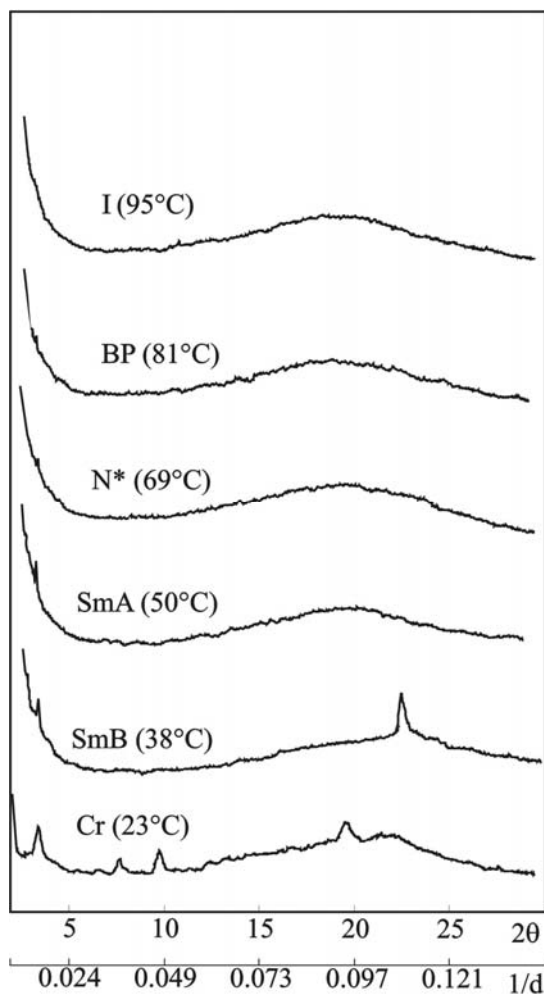
Metodom difrakcije laserske svetlosti određen je korak spirale, čija je temperaturna zavisnost u *SmC\** fazi uzorka **HOL 12/6** prikazana na slici 4.24. Analiza dobijenih rezultat u procesu hlađenja pokazuje neznatno povećanje koraka spirale neposredno ispod *SmA* faze, oblast saturacije i postepeno povećanje počev od temperature  $\sim 50^\circ\text{C}$ .



**Slika 4.24** Temperaturna zavisnost koraka spirale **HOL 12/6**

Na donjoj granici temperature *SmC\** faze korak spirale se ne može izmeriti pošto razmak između dehiralizacionih linija postaje veoma velik i ne regularan. Takođe je bilo nemoguće izmeriti korak spirale metodom difrakcije laserske svetlosti za uzorak **HOL 10/\*\*** jer je razmak između dehiralizacionih linija velik i ne regularan u celom temperaturnom intervalu feroelektrične *SmC\** faze.

Rezultati difrakcije X-zraka na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka prikazani su na slici 4.25.



**Slika 4.25.** Difraktogrami za uzorak **HOL 10/10** za sve ispitivane faze

Analiza difraktograma pokazuje prisustvo refleksa pri malim uglovima ( $2\theta \sim 3 - 4^\circ$ ), kao posledice dugodometnog uređenja molekula, kao i na sredini širokog difuznog pika ( $2\theta \sim 18,5 - 24^\circ$ ). Na bazi ovog podatka izračunata je vrednost  $D$  koja odgovara srednjem lateralnom rastojanju između paralelnih dugih osa molekula. Rezultati dobijeni analizom difraktograma za **HOL**-seriju prikazani su u tabeli 4.7.

**Tabela 4.7.** Molekulski parametri **HOL**-serije za sve ispitivane faze na određenoj temperaturi  $T$  [°C]:  $2\theta$  [stepeni] - uglovi koji odgovaraju položaju difrakcionih maksimuma,  $d$  [Å] - međuravansko rastojanje (greška merenja  $\delta_d$  je  $\pm 0,05$  Å),  $D$  [Å] - srednje lateralno rastojanje između dugih osa molekula (greška merenja  $\delta_D$  je  $\pm 0,002$  Å) i  $b$  [Å] - međumolekulsko rastojanje u  $SmB$  fazi. U  $BP$  i  $N^*$  fazi,  $d$  je približno jednako dužini molekula.

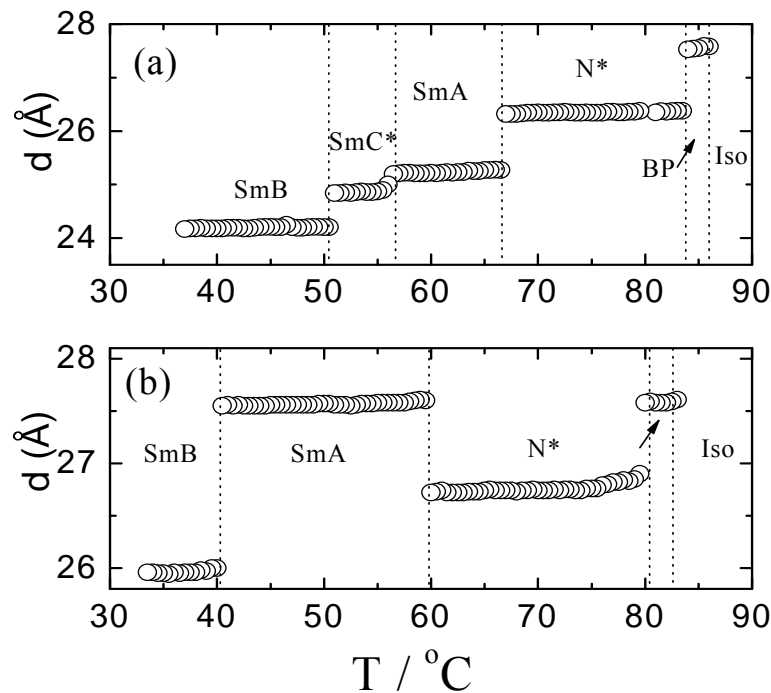
	faza	T	$2\theta$	$d$	$D$	$b$
<b>HOL 10/**</b>	<i>I</i>	110	18.9	–	4.689	–
	<i>BP</i>	86	3.2 19.0	27.58	4.665	–
	<i>N*</i>	74	3.35 18.9	26.34	4.689	–
	<i>SmA</i>	59	3.5 19.6	25.21	4.524	–
	<i>SmC*</i>	53	3.55 19.5	24.86	4.547	–
	<i>SmB</i>	40	3.6 20.0	24.18	4.434	5.120
<b>HOL 12/6</b>	<i>I</i>	100	18.7	–	4.739	–
	<i>BP</i>	92	3.0 18.9	29.42	4.689	–
	<i>N*</i>	80	19.3	–	4.593	–
	<i>SmA</i>	68	3.8 19.6	23.22	4.524	–
	<i>SmC*</i>	50	4.0 19.7	22.06	4.501	–
	<i>SmB</i>	33	3.9 20.1	22.62	4.423	5.107
<b>HOL 10/10</b>	<i>I</i>	95	19.2	–	4.595	–
	<i>BP</i>	81	3.2 19.4	27.58	4.570	–
	<i>N*</i>	69	3.3 19.0	26.74	4.665	–
	<i>SmA</i>	50	3.2 19.25	27.58	4.605	–
	<i>SmB</i>	38	3.4 22.5	25.96	3.947	4.558

Prilično je neobično da je vrednost međuravanskog rastojanja, u  $SmB$  fazi, manja u poređenju sa vrednostima dobijenim u visoko temperaturskoj smektičkoj fazi. Heksagonalno uređenje molekula unutar sloja može usloviti stvaranje vodoničnih veza između lanaca, što dovodi do delimičnog preklapanja krajeva lanca, odnosno smanjenja međuravanskog rastojanja.

U slučaju plave faze i holesteričke faze proračun  $d$  rastojanja, za pik na malim uglovima ( $2\theta \sim 3-4^\circ$ ), približno je jednak dužini molekula.

Na temperaturi faznog prelaza  $SmC^* \rightarrow SmB$  raste intenzitet refleksa na malim uglovima ( $2\theta \sim 3,9^\circ$ ). Ovo odgovara povećanju orijentacionog uređenja dugih osa molekula. Pored toga javlja se dodatni intenzivni pik na  $2\theta \sim 20^\circ$  u  $SmB$  fazi, kao posledica gustog heksagonalnog pakovanja težišta molekula u ravni.

Temperaturna zavisnost  $d$  za uzorke **HOL 10/\*\*** i **HOL 10/10** prikazana je na slici 4.26.

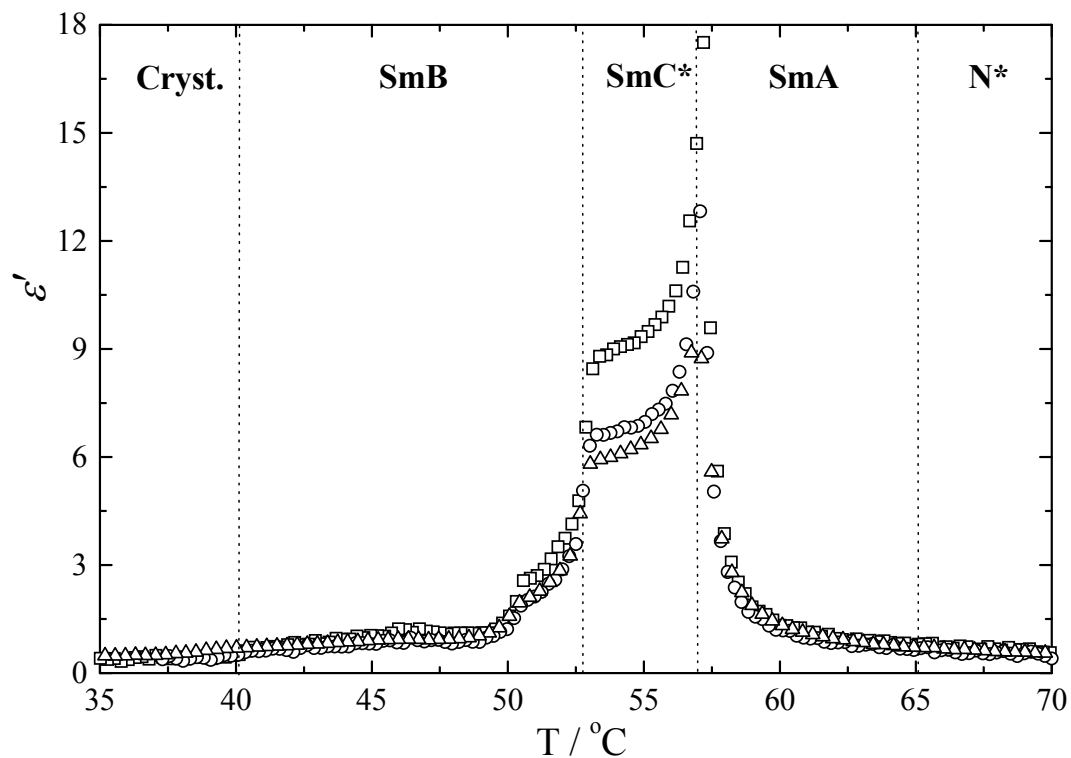


Slika 4.26. Temperaturna zavisnost  $d$  za **HOL 10/\*\*** (a) i **HOL 10/10** (b)

#### 4.3.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja

Za uzorak **HOL 10/\*\*** izmerena temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti na određenoj frekvenciji u tečno-kristalnoj fazi prikazana je na slici 4.27.

Disperzija frekvencija pokazuje “soft” mod u paraelektričnoj  $SmA$  fazi i Goldstonov mod u feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi. Fitovanje podataka daje relaksacionu frekvenciju i dielektričnu snagu ovih modova. Temperaturna zavisnost kako  $f_r$ , tako i  $\Delta\epsilon$  pokazuje tipično ponačanje “soft” moda i Goldstonovog moda u  $SmA$  i  $SmC^*$  fazi, respektivno.



**Slika 4.27.** Temperaturna zavisnost realnog dela propustljivosti **HOL 10/\*\*** za frekvencije: 30 Hz (kvadratići), 60 Hz (kružići) and 100 Hz (trougličići).

#### 4.4. Serija HOLL n/m

Serija HOLL n/m sa dve laktatne grupe ispitana je istim metodama kao i prethodne.

##### 4.4.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC

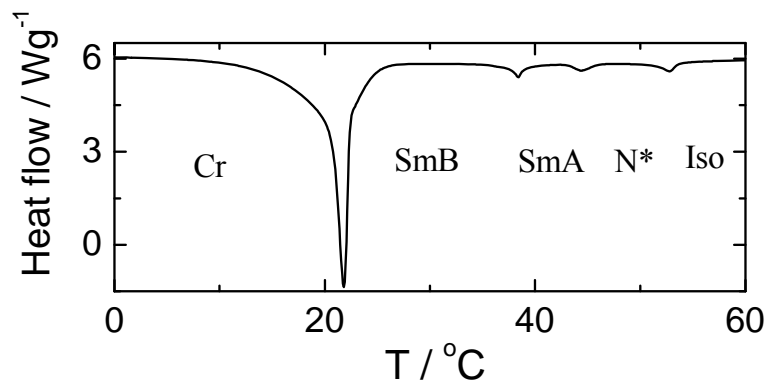
Temperature i temperaturski intervali faznih prelaza uzoraka iz serije sa dve laktatne grupe, dati su u tabeli 4.8. Svi uzorci pokazuju prisustvo plave faze, paraelektrične *SmA* i heksagonalne *SmB* faze.

**Tabela 4.8.** Temperaturski intervali faza, tačka topljenja m.p. ( $^{\circ}\text{C}$ ), temperature faznih prelaza ( $^{\circ}\text{C}$ ) i entalpije  $\Delta H$  ( $\text{J g}^{-1}$ ) izmerene pri hlađenju ( $5 \text{ K min}^{-1}$ ) DSC (“•” – faza postoji; “—” – faza ne postoji; [msc] – temperature faznog prelaza zabeležena samo polarizacionim mikroskopom)

	m.p.	Cr	SmB	SmC*	SmA	N*	BP	I
<b>HOLL 12/3</b>	52 [35.9]	• [ -1.4]	—	• [ -6.1]	• [ -1.2]	• [ -1.8]	• [msc]	•
<b>HOLL 10/**</b>	45 [54.9]	• [ -9.7]	—	—	• [ -0.1]	• [ -1.1]	• [msc]	•
<b>HOLL 12/6</b>	47 [50.3]	• [ -41.9]	—	—	• [ -0.6]	• [ -0.9]	• [msc]	•
<b>HOLL 10/10</b>	65 [58.8]	• [ -28.1]	• [ -0.8]	—	• [ -1.1]	• [ -1.1]	• [msc]	•

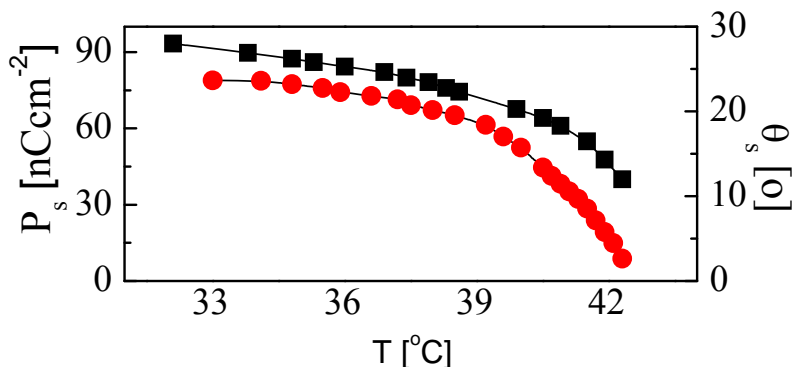
U feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi snimljena je temperaturska zavisnost spontane polarizacije  $P_s$ , i ugla nagiba  $\theta_s$ . Vrednost spontane polarizacije je procenjena iz  $P(E)$  histerezisa dobijenog pri preorijentaciji molekula u promenljivom električnom polju frekvencije 60 Hz.

Tipičan primer DSC dijagrama prikazan je na slici 4.28. Temperature faznih prelaza dobijene iz promene tekstura uočenih polarizacionim mikroskopom prilikom hlađenja su u dobroj saglasnosti sa položajem pikova na DSC dijagramima.



**Slika 4.28.** DSC kriva snimljena pri hlađenju uzoraka **HOLL 10/10**.

Na slici 4.29 prikazana je temperaturska zavisnost spontane polarizacije i ugla nagiba za uzorak koji ima feroelektričnu  $SmC^*$  fazu.



**Slika 4.29.** Temperaturska zavisnost spontane polarizacije  $P_s$  (crveni kružići) i  $\theta_s$  (crni kvadratići) za **HOLL 12/3**

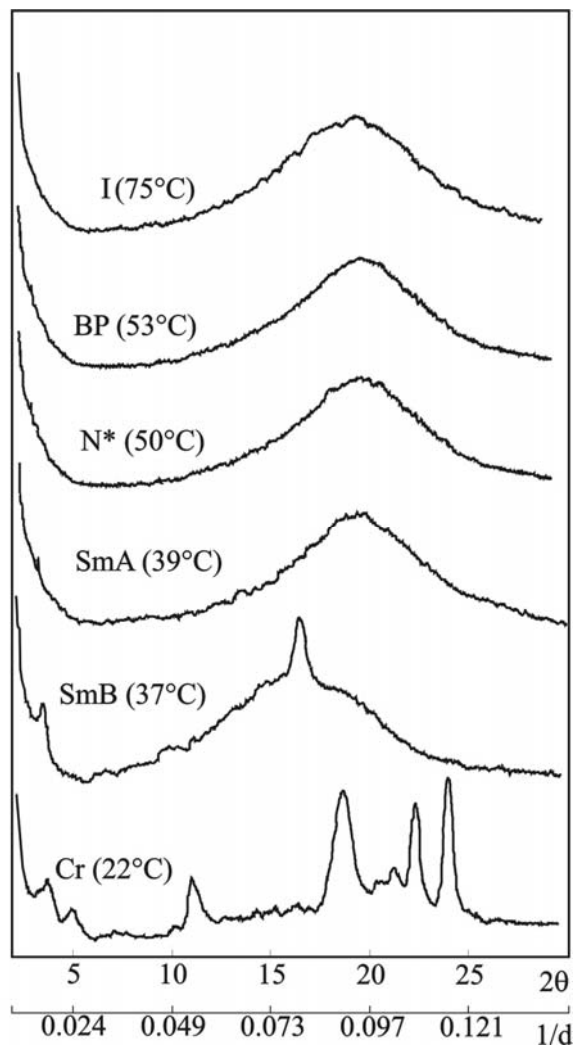
Za ispitivane uzorke vrednost ugla nagiba dostiže saturaciju za 21-28 $^{\circ}$ . Vrednost spontane polarizacije ne pokazuje saturaciju. Za ove uzorke ne postoji linearna zavisnost  $P_s$  ( $\theta_s$ ).

Pošto temperaturska zavisnost pokazuje kontinuirani porast  $P_s$  i  $\theta_s$  od nule, prilikom hlađenja, iz  $SmA$  faze što predstavlja fazni prelaz drugog reda, neophodno je uzeti u obzir i članove višeg reda u Landauovom razvoju i koristiti generalisani model.

#### 4.4.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije

Prilikom hlađenja, neposredno ispod  $SmA$  faze uočava se neznatno povećanje koraka spirale, zatim sledi saturacija a nakon toga postepeno povećanje koraka. Na donjoj granici temperature  $SmC^*$  faze za uzorak **HOLL 12/3** ne može se izmeriti korak spirale, pošto razmak između dehiralizacionih linija postaje veoma velik i ne regularan.

Na slici 4.30 prikazani su difraktogrami dobijeni na kristalnom prahu neorijentisanih uzoraka u funkciji temperature za sve ispitivane faze.



Slika 4.30. Difraktogram uzorka **HOLL 10/10** za sve ispitivane faze

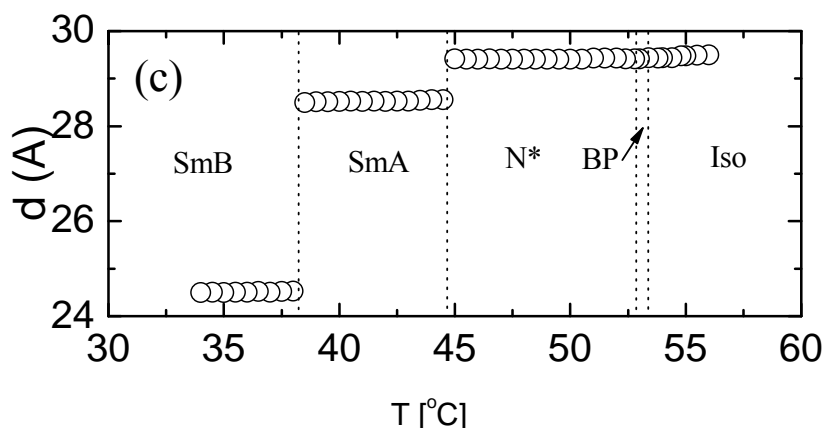
Analiza difraktograma pokazuje prisustvo refleksa pri malim uglovima ( $2\theta \sim 3 - 4^\circ$ ), koji odgovara dugodometnom uređenju molekula, kao i refleksa na sredini širokog difuznog pika ( $2\theta \sim 18,5 - 24^\circ$ ). Na bazi ovog podatka izračunata je vrednost **D** koja odgovara srednjem lateralnom rastojanju između paralelnih dugih osa molekula. Rezultati dobijeni analizom difraktograma za **HOLL**-seriju prikazani su u tabeli 4.9.



**Tabela 4.9.** Molekulski parametri **HOLL**-serije za sve ispitivane faze na određenoj temperaturi  $T$  [°C]:  $2\theta$  [stepeni] - uglovi koji odgovaraju položaju difrakcionih maksimuma, međuravansko rastojanje  $d$  [Å] (greška merenja  $\delta_d$  je  $\pm 0,05$  Å), srednje lateralno rastojanje između dugih osa molekula  $D$  [Å] (greška merenja  $\delta_D$  je  $\pm 0,002$  Å) i međumolekulsko rastojanje  $b$  [Å] u *SmB* fazi. U *BP* i *N\** fazi,  $d$  je približno jednako dužini molekula.

	faza	T	$2\theta$	$d$	$D$	$b$
<b>HOLL 12/3</b>	<i>I</i>	85	18.9	–	4.689	–
	<i>BP</i>	78	3.7 19.0	23.85	4.665	–
	<i>N*</i>	70	19.1	–	4.642	–
	<i>SmA</i>	56	3.7 19.25	23.85	4.605	–
	<i>SmC*</i>	40	3.9 19.5	22.63	4.547	–
<b>HOLL 10/**</b>	<i>I</i>	77	18.9	–	4.689	–
	<i>BP</i>	64	3.5 19.6	24.86	4.524	–
	<i>N*</i>	60	3.7 19.4	23.85	4.570	–
	<i>SmA</i>	50	3.7 19.5	23.85	4.547	–
<b>HOLL 10/10</b>	<i>I</i>	75	19.0	–	4.665	–
	<i>BP</i>	53	3.0 19.6	29.42	4.524	–
	<i>N*</i>	50	3.0 19.4	29.42	4.570	–
	<i>SmA</i>	39	3.1 19.5	28.52	4.547	–
	<i>SmB</i>	37	3.6 24.5	24.51	3.629	4.190

Temperaturska zavisnost  $d$  za uzorak **HOLL 10/10** prikazana je na slici 4.31. Prilično je neobično da je vrednost međuravanskog rastojanja, u *SmB* fazi, manja u poređenju sa vrednostima dobijenim u visoko temperaturskoj smektičkoj fazi. To se može objasniti delimičnim preklapanjem krajeva lanca, kao posledice ostvarenih vodoničnih veza između lanaca zbog heksagonalne uređenosti molekula u sloju.



Slika 4.31. Temperaturna zavisnost  $d$  za **HOLL 10/10**

U slučaju plave faze i holesteričke  $N^*$  faze proračun međuravanskog rastojanja, za pik na malim uglovima ( $2\theta \sim 3-4^\circ$ ), približno je jednak dužini molekula.

Na temperaturi faznog prelaza  $SmC^* \rightarrow SmB$  raste intenzitet refleksa na malim uglovima ( $2\theta \sim 3,9^\circ$ ). Ovo odgovara povećanju orijentacionog uređenja dugih osa molekula. Pored toga javlja se dodatni intenzivni pik na  $2\theta \sim 20^\circ$  u  $SmB$  fazi. On odgovara gustom heksagonalnom pakovanju težišta molekula u ravni, karakterističnom za  $SmB$  fazu.

Eksperimentalni rezultati pokazuju da u  $SmB$  fazi uzorci sa jednom laktatnom grupom imaju veće  $d$  u poređenju sa uzorcima sa dve laktane grupe i iste dužine molekulskog lanca. Najznačajnija razlika u vrednostima međuravanskih rastojanja javlja se kod uzorka **HOL 10/10** i **HOLL 10/10**, i iznosi  $26 \text{ \AA}$  i  $24,5 \text{ \AA}$ , respektivno. Ovaj fenomen se može objasniti uticajem dodatne laktatne grupe koja najverovatnije sprečava opružanje (istezanje) hiralnog lanca.

## 4.5. Serija KL n/m

Kao poslednja sintetisana je serija feroelektričnih tečnih kristala sa keto grupom “zakačenom” za jezgro molekula i jednom laktatnom grupom kao hiralnim centrom.

### 4.5.1. Analiza rezultata dobijenih metodom optičke mikroskopije i DSC

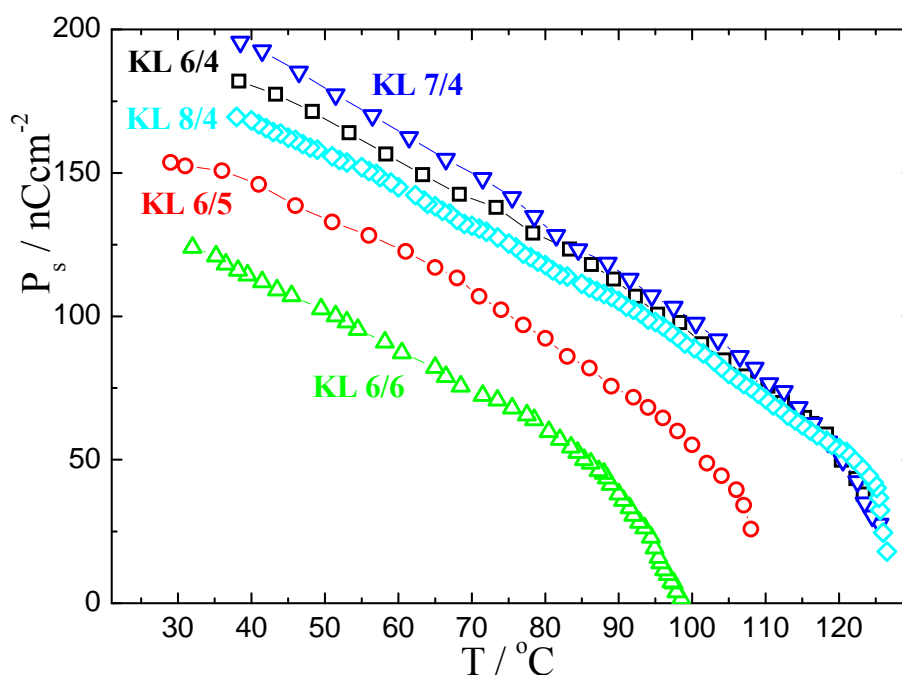
Svi ispitivani uzorci **KL n/m** serije pokazuju prisustvo paraelektrične  $SmA$  i feroelektrične  $SmC^*$  faze, u širokom opsegu temperatura - sve do sobnih.

Za sve ispitivane uzorke, temperaturski intervali faza, tačke topljenja, temperature faznih prelaza i vrednosti entalpija date su u tabeli 4.10.

**Tabela 4.10.** Temperaturski intervali faza, tačka topljenja m.p. (°C), temperature faznih prelaza (°C) i entalpije  $\Delta H$  (J g<sup>-1</sup>) izmerene pri hlađenju (5 K min<sup>-1</sup>) DSC (“•” – faza postoji; “–” – faza ne postoji).

	m.p.	Cr.		SmC*		SmA		I
<b>KL 8/4</b>	80.1 [+34.2]	•	10.2 [-21.9]	•	126.6 [-0.4]	•	157.8 [-7.5]	•
<b>KL 7/4</b>	82.7 [+35.8]	•	28.1 [-14.2]	•	125.7 [-0.2]	•	158.5 [-7.2]	•
<b>KL 6/4</b>	95.7 [+57.4]	•	<-10	•	123.5 [-0.2]	•	163.8 [-7.6]	•
<b>KL 6/5</b>	66.7 [+20.0]	•	<-10	•	108.4 [-0.1]	•	159.0 [-7.5]	•
<b>KL 6/6</b>	82.6 [+53.0]	•	<-10	•	98.4 [-0.1]	•	157.6 [-8.0]	•

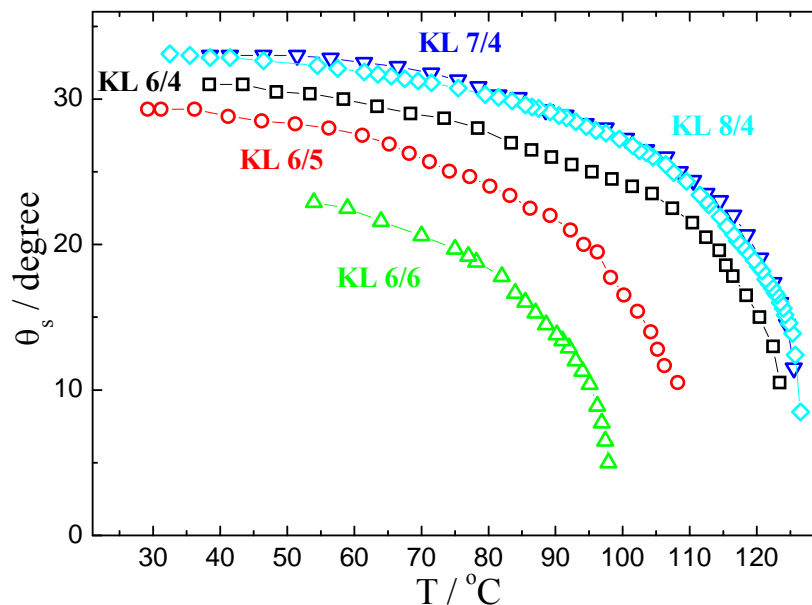
Temperaturna zavisnost spontane polarizacije za sve uzorke ispitivane serije prikazana je na slici 4.32.



**Slika 4.32.** Temperaturna zavisnost sponatane polarizacije za sve ispitivane uzorke.

Ispitivani uzori imaju veoma velike vrednosti spontane polarizacije, koje dostižu vrednost čak 190 nC cm<sup>-2</sup> bez saturacije. Spontana polarizacija raste sa smanjenjm dužine hiralnog lanca, ali ostaje približno ista pri zameni sa nehiralnim lancem.

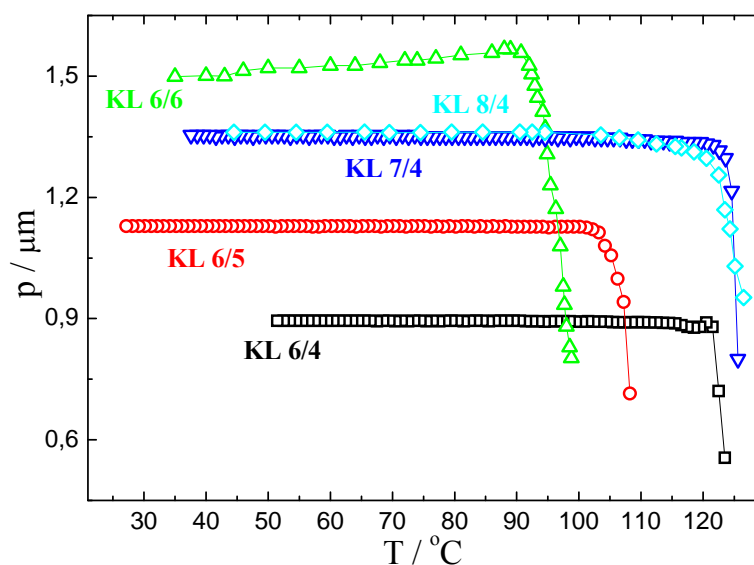
Temperaturna zavisnost ugla nagiba za sve ispitivane uzorke prikazana je na slici 4.33. Vrednosti ugla nagiba rastu sa opadanjem dužine hiralnog lanca, ali ostaju približno iste pri zameni sa nehiralnim lancem.



Slika 4.33. Temperaturna zavisnost ugla nagiba za sve ispitivane uzorke

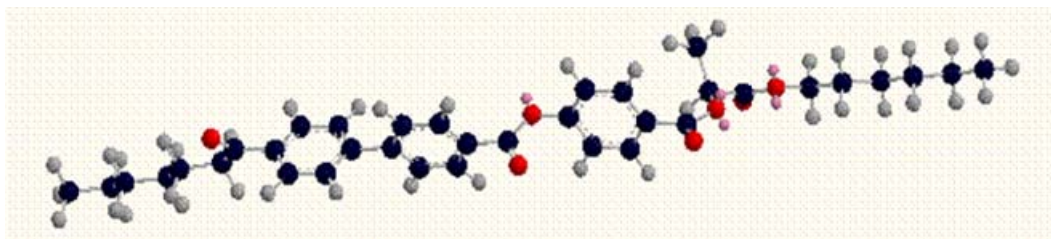
#### 4.5.2. Analiza rezultata dobijenih metodom difrakcije

Dužina koraka spirale ostaje praktično temperaturni nezavisna u celom opsegu  $SmC^*$  faze, sa izuzetkom oblasti ispod temperature faznog prelaza. Dužina koraka spirale raste sa brojem ugljenikovih atoma u nehiralnom lancu a još više sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u hiralnom lancu.

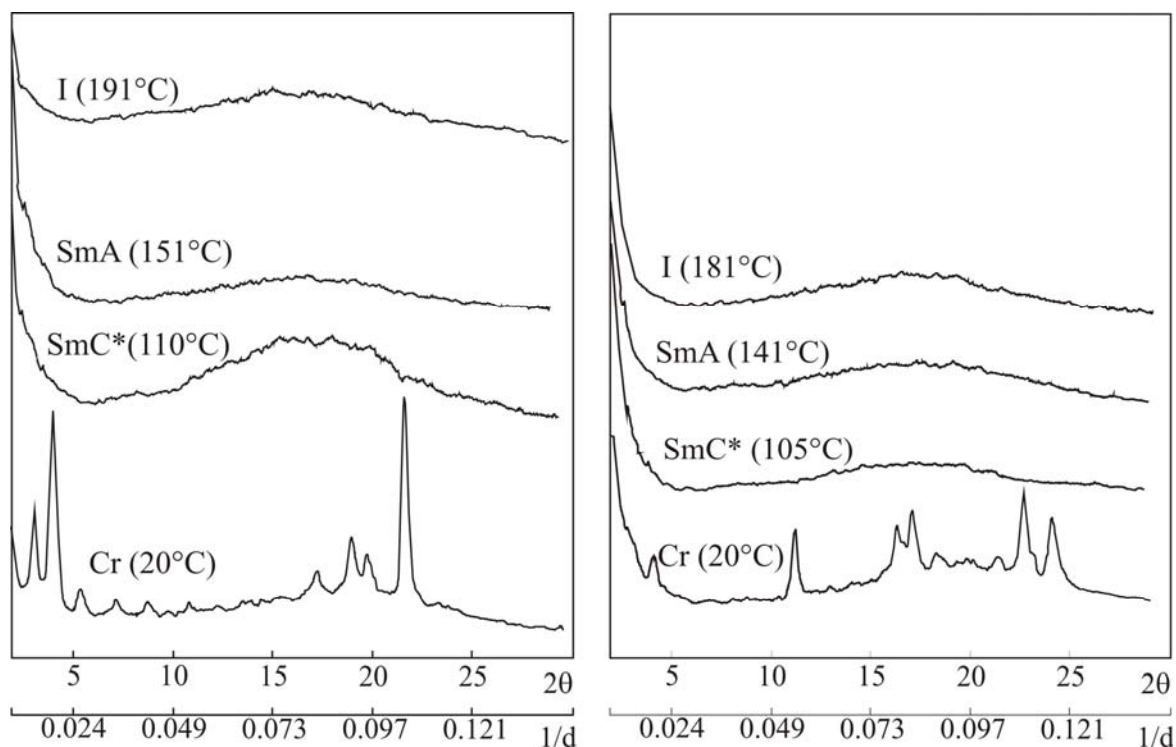


Slika 4.34. Temperaturna zavisnost koraka spirale za sve ispitivane uzorke.

Dužina molekula je izračunata pomoću MOPAC-a, semi-empirijskog metoda baziranog na minimizaciji energije molekula, prilikom proračuna. Prema računu, dužina molekula najviše izduženog uzorka **KL 6/6** je oko 35 Å. Model tog molekula je prikazan na sledećoj slici:



Analiza difraktograma pokazuje da vrednosti međumolekularnog rastojanja rastu sa temperaturom, idući od  $SmC^*$  faze prema  $I$  fazi. To je najverovatnije posledica termičkog kretanja molekula, kao i slabih molekulskih veza u neuređenijim sistemima. Takođe gustina pakovanja molekula u  $SmA$  i  $SmC^*$  fazi opada sa smanjenjem dužine kako hiralnog (**KL 6/4** – **KL 6/6**), tako i ne hiralnog (**KL 6/4** – **KL 8/4**) lanca, što je najverovatnije posledica formiranja velikog broja vodoničnih veza između pojedinačnih molekula.



**Slika 4.35.** Difraktogram uzorka **KL 6/4** i **KL 6/5** za sve ispitivane faze

Difraktogrami svih ispitivanih uzoraka pokazuju prisustvo refleksa pri malim uglovima ( $2\theta \sim 2,4 - 2,8^\circ$ ) u *SmA* fazi, i dva pika u intervalu ( $2\theta \sim 2,25 - 4,5^\circ$ ) u *SmC\** fazi. Na temperaturi faznog prelaza, *SmC\** - *SmA*, izuzev uzorka **KL7/4**, povećanje znači da ose molekula teže da zauzmu položaj normalan na sloj, a ugao između osa molekula i direktora iščezava. U slučaju uzorka **KL7/4**, u *SmC\** fazi javljaju se dva pika, od kojih je jedan od njih,

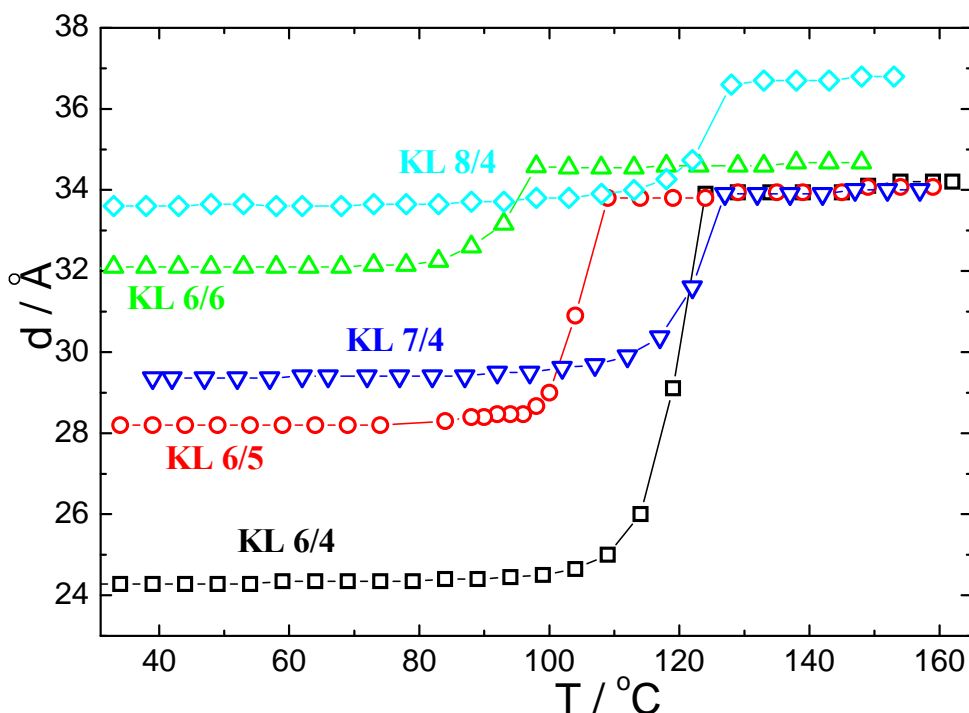
**Tabela 4.11.** Molekulski parametri supstituisanih uzoraka sve ispitivane faze na određenoj temperaturi T [°C]:  $2\theta$  [stepeni] uglovi koji odgovaraju položaju difrakcionih maksimuma, međuravansko rastojanje d [Å] (greška merenja  $\delta_d$  je  $\pm 0,05$  Å), srednje lateralno rastojanje D [Å] (greška merenja  $\delta_D$  je  $\pm 0,002$  Å)

	faza	T	$2\theta$	d	D
<b>KL 6/4</b>	<i>I</i>	191	15.2		5.822
	<i>SmA</i>	151	2.6 16.6	33.94	5.334
	<i>SmC*</i>	110	2.7 3.6 16.8	32.68 24.51	5.271
<b>KL 6/5</b>	<i>I</i>	181	16.8		5.271
	<i>SmA</i>	141	2.4 17.3	36.77	5.120
	<i>SmC*</i>	105	3.1 4.2 17.5	28.47 21.01	5.062
<b>KL 6/6</b>	<i>I</i>	180	17.4		5.091
	<i>SmA</i>	141	2.55 17.5	34.60	5.062
	<i>SmC*</i>	75	2.75 4.5 18.4	32.09 19.61	4.816
<b>KL 7/4</b>	<i>I</i>	179	16.8		5.271
	<i>SmA</i>	140	2.6 16.7	33.94	5.302
	<i>SmC*</i>	74	2.25 3.0 17.6	39.22 29.42	5.033
<b>KL 8/4</b>	<i>I</i>	180	16.2		5.465
	<i>SmA</i>	140	2.5 16.8	36.77	5.271
	<i>SmC*</i>	72	2.6 4.4 17.5	33.94 20.06	5.062

na  $2\theta \sim 2,25^\circ$ , veoma intenzivan. Vrednost d, na temperaturi faznog prelaza *SmC\** - *SmA*, opada. Ovo je najverovatnije posledica savijanja laktatnih jedinica ili delimičnog prodiranja molekula jednog sloja u drugi, sa ciljem dobijanja energetski najpovoljnijeg uređenja

molekula u  $SmA$  fazi. Rezultati dobijeni analizom difraktograma za sve uzorke **KL n/m** serije prikazani su u tabeli 4.11.

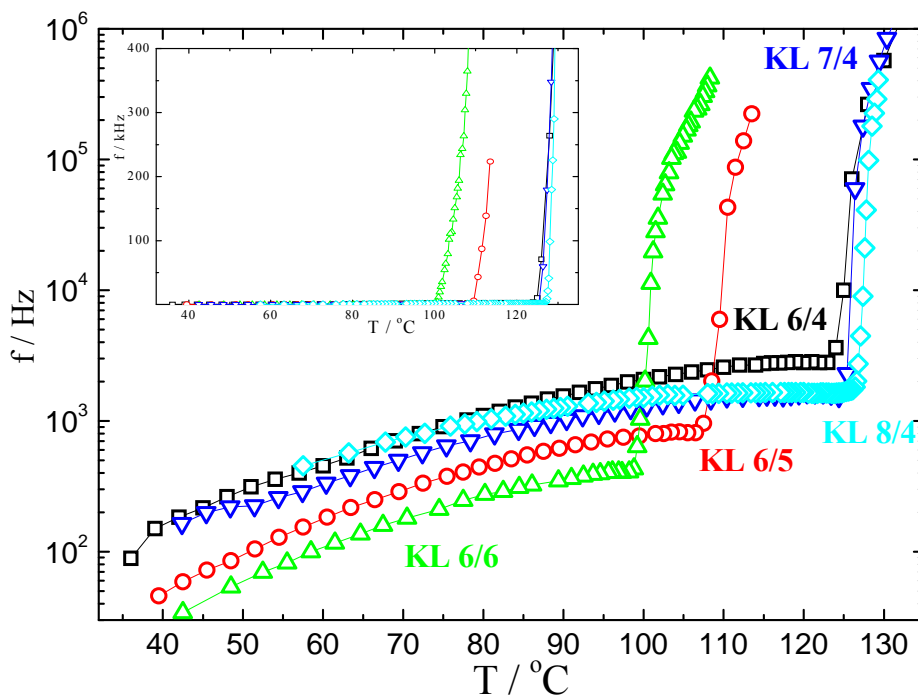
Temperaturna zavisnost međuravanskog rastojanja prikazana je na slici 4.36. Fazni prelaz od ortogonalne  $SmA$  do nagnute  $SmC^*$  faze posmatran je kao postepeno smanjenje debljine uzorka, što je pak povezano sa nagibom molekula. Prosečno rastojanje između dugih osa susednih molekula raste sa povećanjem dužine oba lanca **n** i **m**.



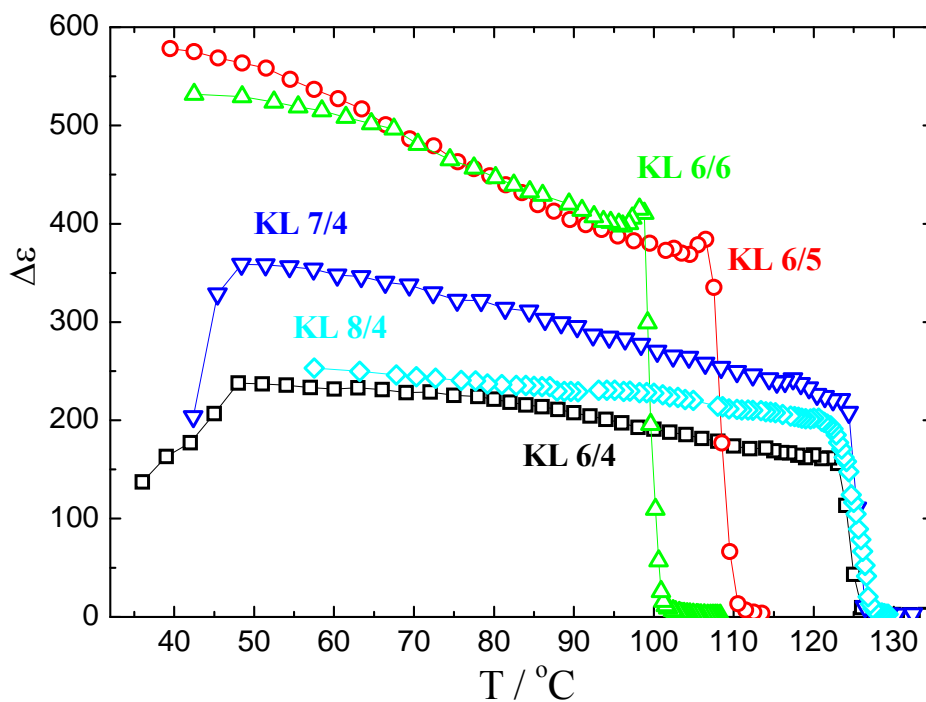
Slika 4.36. Temperaturna zavisnost međuravanskog rastojanja za sve ispitivane uzorke (greška merenja  $\delta d=0.05 \text{ \AA}$ )

#### 4.5.3. Analiza rezultata dielektričnih merenja

Analiza frekventne zavisnosti kompleksnog dela propustljivosti u opsegu frekvencija od 1 Hz-10 MHz daje relaksacionu frekvenciju i dielektričnu propustljivost Goldstonovog moda u feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi i “soft” moda u paraelektričnoj  $SmA$  fazi. Relaksaciona frekvencija “soft” moda linearno opada i dielektrična propustljivost jako raste približavajući se temperaturi faznog prelaza u feroelektričnu  $SmC^*$  fazu. Zbog povećanja viskoznosti u hlađenju dolazi do blagog smanjenja Goldstonovog moda.



**Slika 4.37.** Temperaturna zavisnost relaksacione frekvencije ( $f$ ) u temperaturnom intervalu paraelektrične i feroelektrične faze pri hlađenju.



**Slika 4.38.** Temperaturna zavisnost dielektrične propustljivosti ( $\Delta\epsilon$ ) u temperaturnom intervalu paraelektrične, feroelektrične i antiferoelektrične faze pri hlađenju.



## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitane fizičke karakteristike dvadesetsedam uzoraka (svrstanih u pet serija) novosintetizovanih feroelektričnih tečnih kristala sa hiralnim laktatnim grupama. Pored uvodnog dela, u teorijskom delu je dat kratak prikaz mezomornih faznih prelaza tečnih kristala, njihova klasifikacija i osnovne karakteristike. Posebna pažnja fokusirana je na osnovna svojstva tečno – kristalnih materijala u blizini  $SmA$ -  $SmC^*$  faznog prelaza, kao i ponašanje relaksacionog moda korišćenjem Landau - Lifshitz - og modela razvoja slobodne energije u red, dinamičko ponašanje kompleksne dielektrične propustljivosti u blizini  $SmA$ - $SmC^*$  faznog prelaza i ponašanje “soft”, Goldstonovog moda, kao i “thickness” moda, koji karakteriše debljinu smektičkih slojeva u ispitivanim fazama.

U eksperimentalnom delu dat je prikaz:

- eksperimentalnih tehnika i metoda, kao i opis potrebne opreme neophodne za određivanje osnovnih karakteristika tečnih kristala sa dipolnim uređenjem, kao što su: tip mezomornog faznog prelaza, molekulski parametri, spontana polarizacija, ugao uvrtnja, dužina koraka spirale, dielektrična permitivnost feroelektričnih tečnih kristala,...
- eksperimentalnih rezultata i analiza i interpretacija dobijenih rezultata. Za sve ispitivane supstancije identifikovan je tip mezomornog faznog prelaza, određene temperature i temperaturni intervali faznih prelaza, molekulski parametri, kao i vrednosti spontane polarizacije. Temperaturna zavisnost ugla uvrtnja i dužine koraka spirale, su mereni na odabranim supstancijama u cilju dobijanja što detaljnijih i potpunijih podataka o njihovim karakteristikama. Prikazani su i rezultati dielektričnih merenja u hiralnoj feroelektričnoj  $SmC^*$  fazi i paraelektričnoj  $SmA$  faze u opsegu frekvencija od  $10^1$ Hz do  $10^6$ Hz. Dati su rezultati dva kolektivna relaksaciona procesa, tzv. „soft” moda i Goldstonovog moda.

Analiza rezultata dobijenih optičkim ispitivanjima novosintetizovanih uzoraka pokazuje da su temperature faznih prelaza svih supstituisanih uzoraka značajno niže u poređenju sa ne supstituisanim uzorcima. Kod ne supstituisanih uzoraka vrednost spontane polarizacije u  $SmC^*$  fazi raste sa opadanjem broja ugljenikovih atoma alifatičnog lanca  $n$ , i značajno su više od uzoraka sa dva hiralna centra.

Rezultati ispitivanja serija feroelektričnih tečnih kristala sa 2-alkoxypropionate hiralnom grupom, sa jednim hiralnim centrom i bez lateralne grupe ( $H$  serija i  $H^{**}$  serija) pokazuju da svi ispitivani uzorci imaju širok temperaturski i na temperaturi faznog prelaza iz

$N^*$  u  $SmC^*$  pronađen je konačan skok vrednosti sponatane polarizacije i ugla nagiba, što je odlika faznog prelaza prvog reda. Vrednosti ugla nagiba su praktično temperaturni nezavisne unutar intervala  $38-43^\circ$  za sve ispitivane uzorke. Srednje lateralno rastojanje  $D$  i međuravansko rastojanje  $d$ , raste sa povećanjem temperature, za sve ispitivane supstance u slučaju faznog prelaza  $SmC^*$  u  $I$ . Na temperaturi faznog prelaza  $SmC^* \rightarrow SmB$ , izduženje alifatičnog lanca i povećanje orijentacione uređenosti dugih osa molekula uzrokuje skok vrednosti  $d$ . Na temperaturi faznog prelaza  $SmC^* \rightarrow N^*$  za uzorak **H 9/8**,  $d$  raste, što znači da osa molekula teži da bude paralelna sa direktorom, tako da ugao između ose molekula i direktora iščezava.

Fenomen „twist“ inverzije za neke uzorke serije **H** (hiralni deo je takođe dobijen od mlečne kiseline) se može objasniti na bazi uvođenja konformera. Kao i kod derivata mlečne kiseline, konformeri nastali rotacijom oko  $C-C^*$  i  $C^*-O$  veze su odgovorni za fenomen inverzije spirale. Sa ove tačke gledišta, može se reći da je dužina hiralnog lanca prikačenog direktno za  $C^*-O$  vezu veoma važan za pojavu ovog fenomena. U **H/nm** seriji inverzija se takođe javlja i za  $m=8, 10$ .

Dve nove serije hiralnih tečnih kristala koje se razlikuju u broju (S)- laktatnih grupa u hiralnom delu molekula sintetisane su i ispitane. Svi uzorci su pokazali prisustvo plave faze, holesteričke i paraelektrične  $SmA$  faze. U **HOL** seriji, samo supstance sa najkraćim hiralnim lancem imaju feroelektričnu  $SmC^*$  fazu. Izgleda da je za ovaj tip materijala kratak hiralni lanac neophodan uslov za pojavu  $SmC^*$  faze.

Za poređenje **HOL** serije sa sličnom **H** serijom, treba imati u vidu da **H** serija ima duže jezgro kao posledicu estarske veze na kraju hiralnog lanca. Zbog toga kod uzoraka iz **H** serije postoji slaba veza između aromatičnih sistema i karbonilne grupe hiralne kiseline, koje daju prednost uređenja u ravni. Međutim eteralna veza hiralnog lanca ne dozvoljava ovakvo uređenje. Osim toga, ovi uzorci imaju masivnu metil grupu hiralne laktatne jedinice smeštenu u blizini jezgra, usmerenu od ravni krutog nepokretnog čvrstog jezgra kao posledica  $sp^3$  hibridizacije. Ovaj tip hibridizacije može narušiti pakovanje molekula. Kao posledica dolazi do nestanka  $SmC^*$  faze kod većine uzoraka iz **HOL** serije.

Uočeno je opadanje temperature faznog prelaza sa povećanjem broja laktatnih grupa sa jedne na dve, slično kao i kod materijala sa keto grupom zakačenom za jezgro molekula [98] i za materijale sa sa n-butyl lancem [92, 100] umesto polovičnog (S)-2-methylbutyl u hiralnom delu. Rezultati ispitivanja novih tečnih kristala, sa jednim ili dva hiralna centra i koji

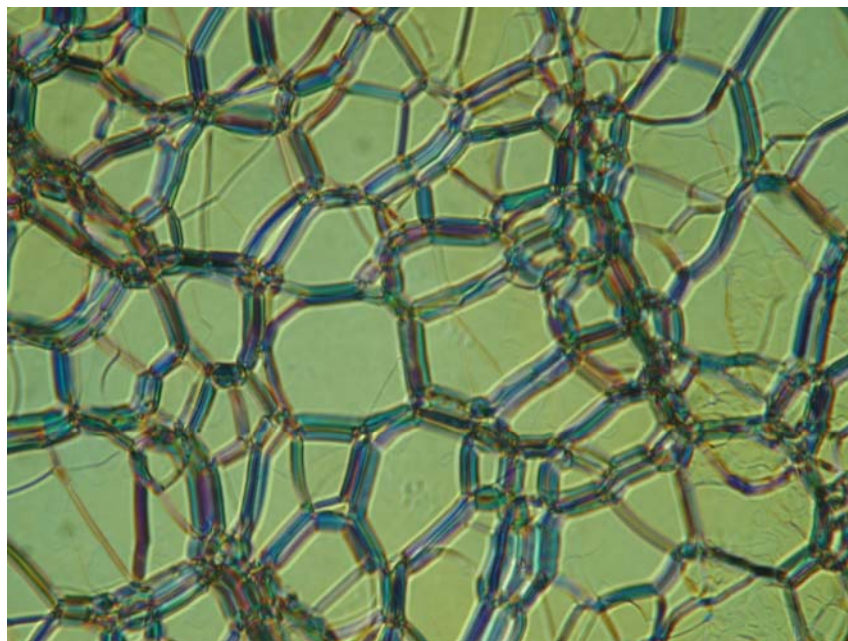
pored toga imaju i jednu ili dve laktatne grupe, pokazuju promenu debljine sloja  $d$ , u  $SmB$  fazi za uzorak sa jednom laktatnom grupom, u poređenju sa uzorkom sa dve laktatne grupe. Ova činjenica je potvrđuje razliku u dužini molekula, zato što je duga osa molekula u  $SmB$  fazi normalna na ravan sloja. Proračun prosečnog međumolekularnog rastojanja,  $D$ , između paralelnih dugih osa susednih molekula, iz izotropne faze u ortogonalnu smektičku fazu, ukazuje na povećanje gustine pakovanja i povećanja orijentacionog uređenja dugih osa molekula, što ima za posledicu povećanje vrednosti  $d$ .

Promena dužine ne hiralnog lanca ima mali neznatni uticaj na mezomorfne osobine, dok povećanje dužine hiralnog lanca utiče na proširenje  $SmA$  faze i pomeranje feroelektrične  $SmC^*$  faze ka nižim temperaturama.

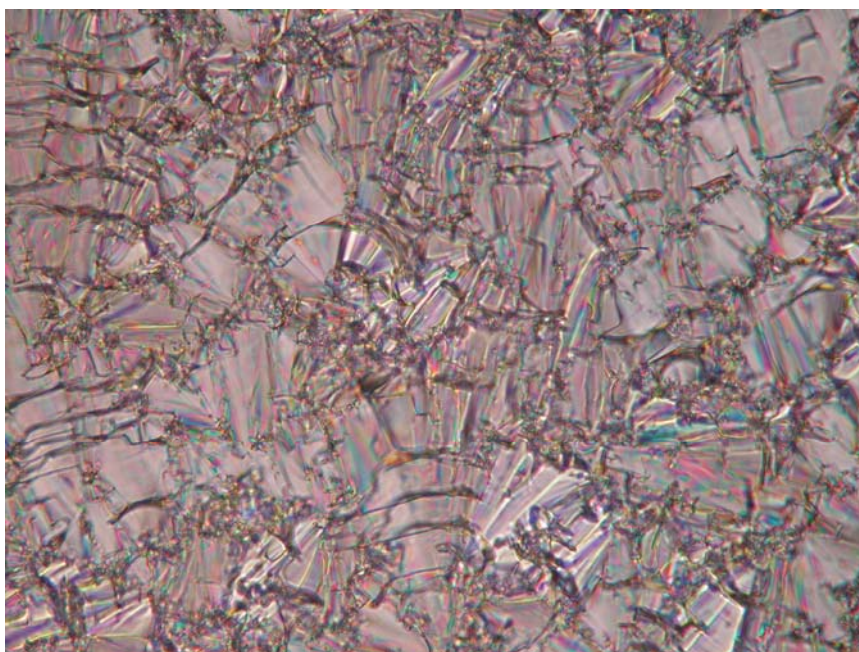
Serijski tečno- kristalnih materijala sa keto grupom i dve estarske grupe u jezgru molekula ima širok temperaturni interval  $SmA$  i  $SmC^*$  faze sve do sobnih temperatura. Promena dužine nehiralnog lanca ima mali uticaj na mezomorfne osobine, dok povećanje dužine hiralnog lanca ima za posledicu proširenje  $SmA$  faze i pomeranje  $SmC^*$  faze ka nižim temperaturama. Ispitivani uzorci **KL** serije imaju veoma visoku vrednost spontane polarizacije, koja dostiže vrednost veću od  $190 \text{ nC cm}^{-2}$  bez saturacije. Ugao nagiba raste sa smanjenjem dužine hiralnog lanca, ali ostaje približno isti pri promeni nehiralnog lanca. Vrednosti koraka spirale, u  $SmC^*$  fazi, su temperaturni nezavisne, osim u oblasti ispod temperature faznog prelaza. Osim toga, dužina koraka spirale raste sa povećanjem broja atoma ugljenika u nehiralnom lancu i mnogo značajnije sa brojem atoma ugljenika u hiralnom lancu. Na bazi temperaturne zavisnosti međuravninskog rastojanja (između slojeva), fazni prelaz od ortogonalne  $SmA$  faze ka nagnutoj  $SmC^*$  fazi, postepeno smanjenje debljine sloja, što je povezano sa nagibom molekula. Prosečno rastojanje između dugih osa molekula raste sa povećanjem dužine oba lanca (i **n** i **m**). Relaksacione frekvencije soft moda linearno opadaju i dielektrična snaga jako raste pri dostizanju temperature faznog prelaza feroelektrične  $SmC^*$  faze. Pošto viskoznost raste prilikom hlađenja, postoji neznatno opadanje relaksacione frekvencije Goldstonovog moda. Ispitivane supstance sa keto grupom u jezgru molekula, mogu imati primenu posebno ako se koriste kao hiralni dopanti u smešama, zbog širokog temperaturnog intervala feroelektrične  $SmC^*$  faze sve do sobnih temperatura i relativno visoke vrednosti spontane polarizacije.

Svi uzorci ispitivanih serija imaju red veličine spontane polarizacije, ugla nagiba kao komercijalno korišćene supstance, što je potvrda mogućnosti njihove primene u proizvodnji displeja.

## PRILOG I Galerija tekstura tečnih kristala

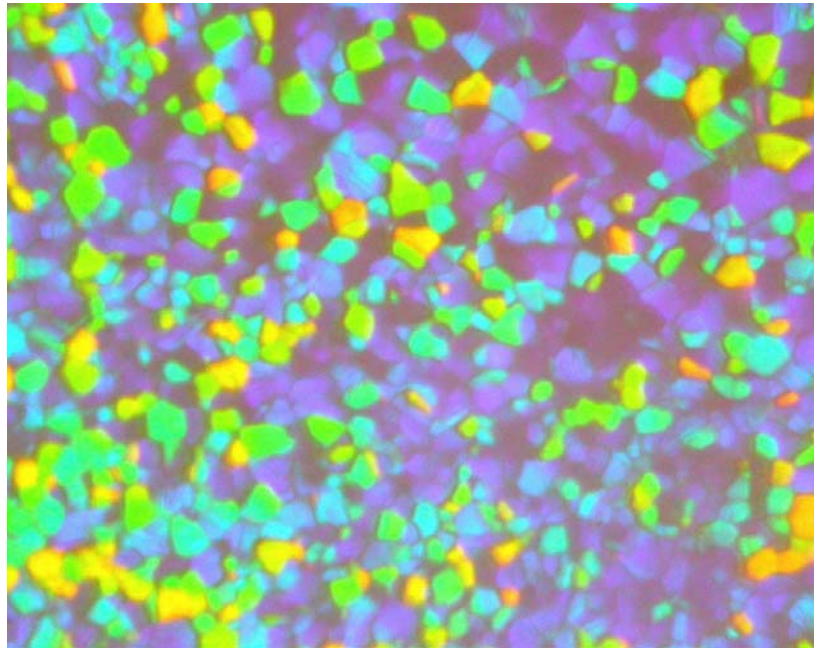


**Slika 1.** Mikrofotografija teksture holesteričke  $N^*$  faze između ukrštenih polaroida za uzorak **H 8/8** na  $130^{\circ}\text{C}$ . Širina fotografije je približno  $150\mu\text{m}$ .



**Slika 2.** Mikrofotografija teksture feroelektrične  $SmC^*$  faze između ukrštenih polaroida, za uzorak **H 8/8** na  $100^{\circ}\text{C}$ . Širina fotografije je oko  $150\mu\text{m}$ .

---



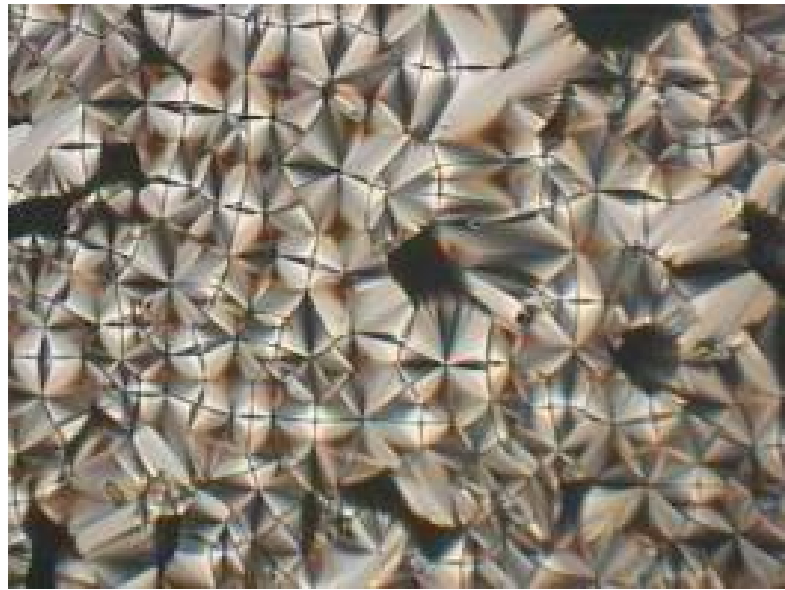
**Slika 3.** Mikrofotografija teksture plave faze za uzorak **HO 12/6** na  $91.5^{\circ}\text{C}$ . Širina fotografije je oko  $150\ \mu\text{m}$ .

Fotografije teksture tečnih kristala, Inga Dierkinga [112], kome se najdublje zahvaljujem jer mi je omogućio da ih iskoristim u svojoj tezi.

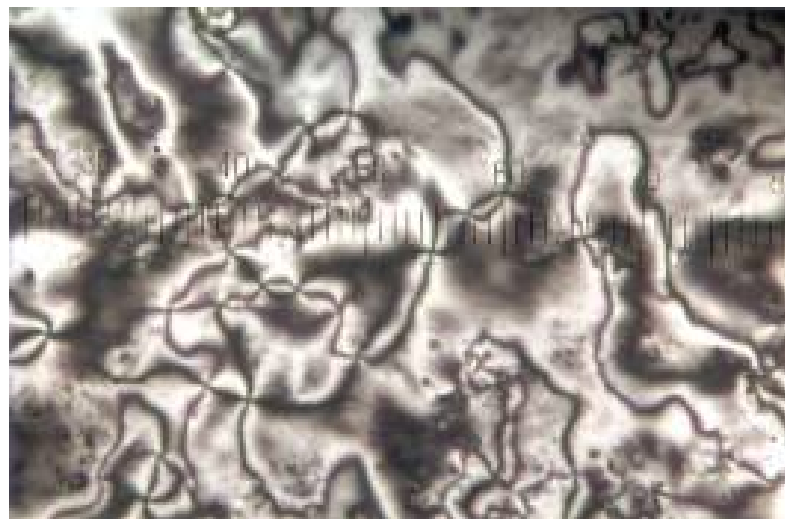


**Slika 4.** *SmA* “fan-shaped” tekstura, jedna od onih koja se najčešće zapaža

---

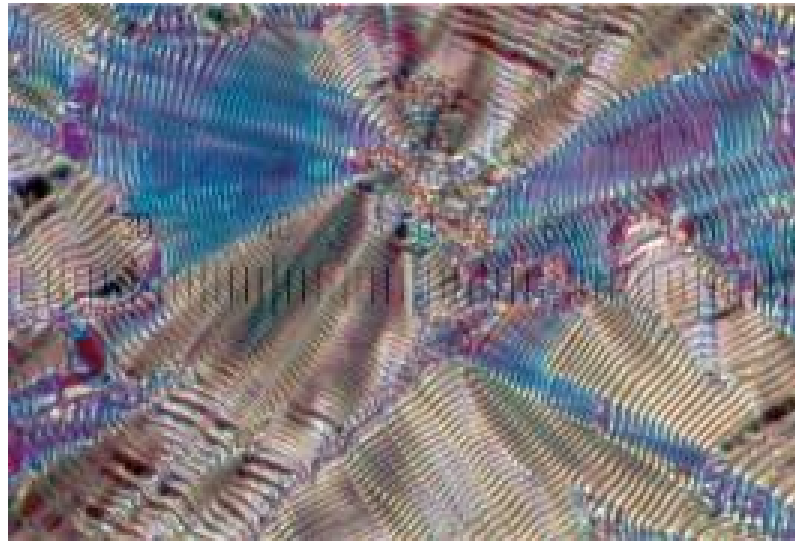


**Slika 5.** *SmA* fokal konična tekstura. Ona se najčešće uočava kod relativno tankih uzoraka.

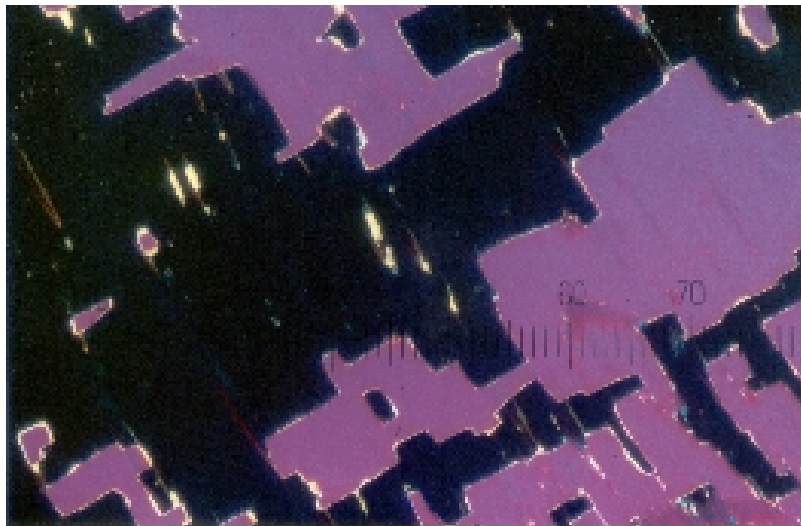


**Slika 6.** *SmC* "Schlieren" tekstura, koja se ne javlja samo kod nematika, već i kod nagnute smektičke faze

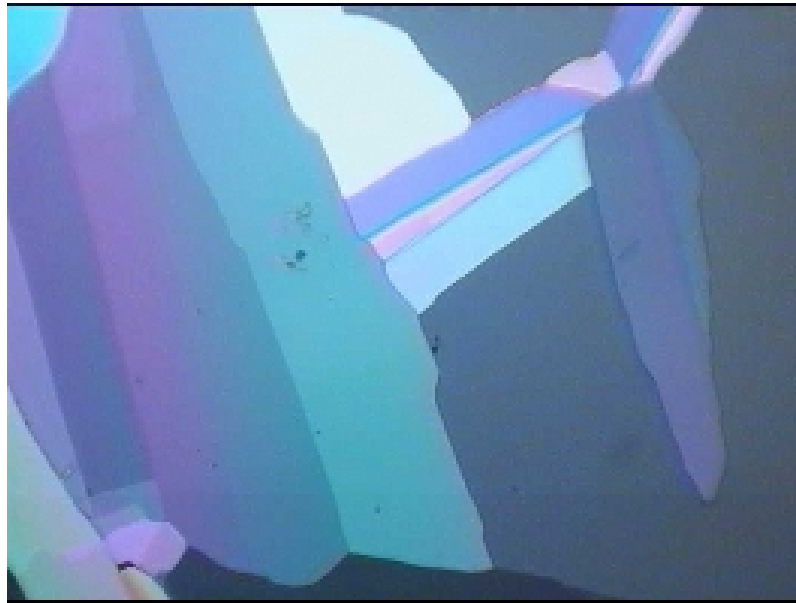
---



**Slika 7.**  $SmC^*$  „fan-shaped“ tekstura sa spiralnim linijama. Linije su paralelne ravnima smektičkih slojeva i rastojanje između susednih tamnih linija daje korak spirale.



**Slika 8.**  $SmC^*$  domenska tekstura feroelektričnih tečnih kristala, koja nastaje ako je razmak između ćelije manji od koraka spirale.



**Slika 9.** Mozaična struktura hekstaične SmB faze.



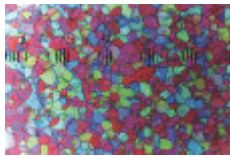
**Slika 10.** Sferulitna tekstura kristalne faze. Snižavanjem temperature, tečni-kristal konačno kristališe, najčešće formiranjem takozvanih sferulita

---

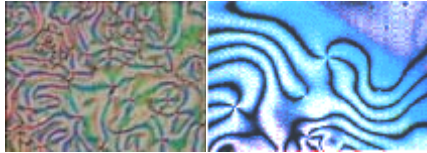




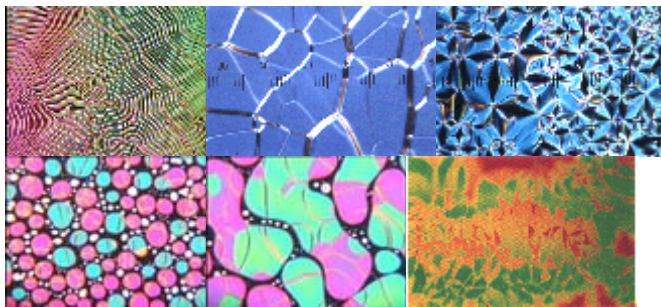
*Plava faza*



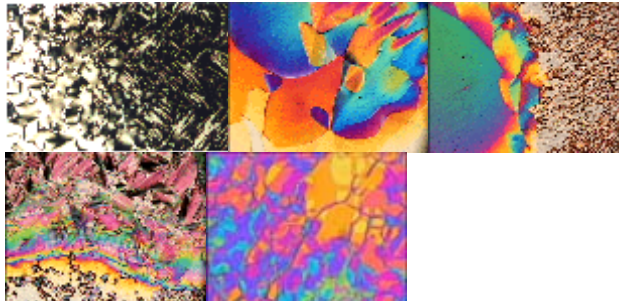
*Nematska*



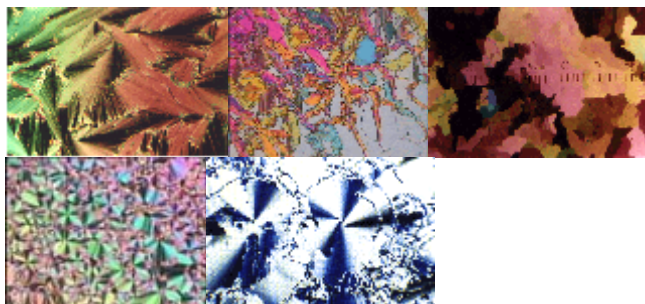
*Holesterička*



*Twist Grain Boundary (TGB) phase*



*Smektička*



*Kristalna faza*



## PRILOG II

### Spisak radova koji su do sada proistekli iz teme disertacije

1. Maja Garić, Dušanka Ž. Obadović, Alexej Bubnov, Vera Hamplova, Miroslav Kašpar and Milada Glogarova, „Study of ferroelectric liquid crystals with 2-alkoxypropionate chiral group by X-ray measurements“, ILCC 2002, 19<sup>th</sup> Liquid Crystal Conference 2002, P370, Edinburgh, UK
2. A. Bubnov, M. Garić, V. Hamplova, D. Ž. Obadović, M. Kašpar, A. Vajda, K. Fodor-Csorba and N. Eber, „Properties of ferroelectric mixtures based on lactic acid derivatives by X-ray studies“, ECLC 2003, Jaca, Spain (p. 36) (poster P-015)
3. M. Garić, P. Bilkova, A. Bubnov, V. Novotna, M. Kašpar, V. Hamplova, D.Ž. Obadović and M. Glogarova, „Mesomorphic properties and X-ray studies of new ferroelectric liquid crystals materials with one and two lactate groups“, Czech-Polish seminar (2004)
4. A. Bubnov, M. Garić, M. Kašpar, V. Novotna, V. Hamplova, P. Bilkova, M. Glogarova, D.Ž. Obadović, „New ferroelectric liquid crystals materials with one and two lactate groups attached to the molecule core“, 20<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, ILCC 2004, Ljubljana, Slovenia, SYN-P098, 943
5. A. Bubnov, V. Novotna, P. Bilkova, M. Garić, M. Glogarova, M. Kašpar, V. Hamplova and D.Ž. Obadović, „New ferroelectric liquid crystals materials with one and two lactate groups“, CMD 2004, Prague, S4X58
6. Maja Garić, Dušanka Ž. Obadović, Alexej Bubnov, Vera Hamplova, Miroslav Kašpar and Milada Glogarova, "Study of ferroelectric liquid crystals with 2-alkoxypropionate chiral group by X-ray measurements", Mol. Cryst. Liquid Cryst. Vol.412, (2004) pp. 19-28
7. M. Garić, D. Obadović, B. Tošić and M. Pantić, "The Green's functions of spatially confined order-disorder systems", International Journal of Modern Physics B, Vol. 18, No. (2004)
8. D.Ž. Obadović, M. Garić, A. Vajda, A. Bubnov, M. Kašpar and V. Hamplova, „Structural properties of ferroelectric liquid crystals with 2-alkoxypropionate chiral group by X-ray diffraction“, Journal of Research in Physics, Vol.30, No.1, (2004) 19-25

9. M.Garić, A. Bubnov, V. Novotna, M. Kašpar, V. Hamplova, D.Ž. Obadović and M. Glogarova, „New ferroelectric liquid crystalline materials containing one and two lactate groups attached to the molecule core“, *Liquid Crystals*, Vol.32, No.5, 565-572 (2005)
10. D.Ž. Obadović, A. Vajda, M. Garić, A. Bubnov, V. Hamplová, M. Kašpar, and K. Fodor-Csorba “Thermal analysis and X-ray studies of chiral ferroelectric liquid crystalline materials and their binary mixtures” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, ISSN: 1388-6150 (Paper) 1572-8943 (Online), Vol. 82, No.2, (2005), 519 – 523
11. A. Bubnov, M. Garić, V. Hamplová, M. Kaspar, D.Z. Obadović, and M. Glogarová, Dielectric properties and X-ray studies of chiral ferroelectric liquid crystals with the keto group attached to the molecule core, 10<sup>th</sup> Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLC 2005), Stare Jablonki, 12-17<sup>th</sup> September, 2005, Poland, pp78
12. M. Stojanović, D. Ž. Obadović, A. Bubnov, V. Hamplova, M. Kaspar,” X- Ray and Dielectric Spectroscopic Studies of Chiral Ferroelectric Liquid Crystals with Keto Group”, 6<sup>th</sup> International Conference of the Balkan Physical Union Istanbul Turkey (2006) pp.854
13. M.M. Stojanović, D.Ž. Obadović, A. Bubnov, V. Hamplová, and M. Kašpar, X-ray and dielectric spectroscopy studies of chiral ferroelectric liquid crystals with keto group, In: *AIP Conference Proceedings* 2007, Vol. 899, pp. 659-660

---

**LITERATURA**

- [1] J.M. Seddon, In D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.–W. Spiess, V. Vill, eds. *Handbook of Liquid Crystals*, **1**, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 63 (1998)
- [2] N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980)
- [3] R.Stannarius and C.Langer, *Mol.Cryst.Liquid Cryst.* **358** (2001) 209
- [4] Sven T. Lagerwall, "Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals", Wiley VCH, 427 (1999)
- [5] Dirk Ganzke, "Dielektrische und elektro-optische Untersuchungen an ferroelektrischen, antiferroelektrischen und nematischen Flüssigkristallen sowie Polymer-Flüssigkristall-Systemen", disertacija, Technische Universität Darmstadt (2002)
- [6] Fedor V. Podgornov, "Thresholdless electrooptical mode in Ferroelectric Liquid Crystals", disertacija, Technische Universität Darmstadt (2004)
- [7] G.P. Wiederrecht, B.A. Yoon and M.R. Wasielewski, *Adv. Materials* **12**(20), 1533 (2000)
- [8] M. Jiang, B. Yang, T. Zhang, L. Ji and Y. Wang, *IEEE Trans. Electron Devices* **50**(7) 1694 (2003)
- [9] A. Jakli and A. Saupe, *Liquid Crystals* **28**(6), 827 (2001)
- [10] C. Langer and R. Stannarius, *Ferroelectrics* **244**, 347 (2000)
- [11] J. Fünfschilling and M. Schadt, *J.Appl.Phys.* **66**(8) 3877 (1989)
- [12] J.W. Goodby *et al.*, *Ferroelectric liquid crystals: principles, properties and applications*, Gordon and Breach Science Publishes (1991)
- [13] G.W. Gray and J.W. Goodby, *Smectic liquid crystals (Textures and Structures)*, Glasgow, Leonard Hill, London, (1984)
- [14] D. Coates and G.W. Gray, *J. Phys. Lett.* **51A**, 335 (1975)
- [15] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals Today*, **9**(1), 10 (1999)
- [16] Dušanka Obadović, Milena Stančić i Tibor Tot-Katona: Tečnih kristali i primena, Univerzitet u Novom sadu, Edicija "Univerzitetska naučna knjiga", Prirodno-matematički fakultet, MP STYLOS, (1999) (144 str.)
- [17] D. Ž. Obadović, A. Vajda, Tibor Tot-Katona and R. Marinković – Nedučin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **265**, 135 (1995)
- [18] D. Ž. Obadović, A. Vajda, S. Jovanović-Šanta, M. Stančić and J. Petrović, *Materials Science Forum*, **321-324**, 1131 (1999)

- 
- [19] D.Ž. Obadović, M. Stojanović, S. Jovanović–Šanta, D. Lazar, A. Vajda and N. Éber, *International Journal of Modern Physics B*, **20** (21), 2999 (2006)
- [20] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **36**, 69 (1975)
- [21] H.R. Brand, P.E. Cladis, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **45**, 1053 (1984)
- [22] D. Hermann, L. Komitov, F. Simoni, *Optics Lett.*, **20** (10), 1116 (1995)
- [23] A.D'Orazio, M.De Sario, V. Marrocco, V. Petruelli and F. Prudenzano, *URSI EMTS*, 754 (2004)
- [24] B. Epling, Analog FLC Workshop, Boulder (CO) (2000)
- [25] P.A.C. Gane, A.J. Leadbetter and P.G. Wrighton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **66**, 247 (1981)
- [26] R.B. Meyer, *Paper presented at the 5<sup>th</sup> ILCC*, Stockholm, June (1974)
- [27] S.T. Lagerwall, B. Otterholm and K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **152**, 503 (1987)
- [28] R.B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977)
- [29] D. Ž. Obadović, M. Stančić and M. Glogarova, *Solid State Phenomena*, **61-62**, 105 (1998)
- [30] Y.G. Fokin, T.V. Murina and O.A. Aktsipetrov, *Phys.Rev. E*, **69** 031701 (2004)
- [31] K.D'Have, A.Dahlgren, P. Rudquist, J.P.F. Lagerwall, G.Andresson, M.Matuszczyk, S.T. Lagerwall, R. Dabrowski and W. Dszewinski, *Ferroelectrics*, **244**, 115 (2000)
- [32] K.D'Have, P. Rudquist and S.T. Lagerwall, *Appl.Phys.Lett.*, **76** (24), 3528 (2000)
- [33] P.K. Mukherjee, H. Pleiner and H.R. Brand, *The Europ.Phys.J. E*, **17**, 4, 501 (2005)
- [34] A.D. Chandani, E. Górecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1265 (1989)
- [35] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **4**, 997 (1994)
- [36] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki and I. Kawamura, *Phys. Rev. B*, **48**, 13439 (1993)
- [37] M. Glogarová, *World Scientific*, 271 (1993)
- [38] M. Glogarová, H. Sverenyák, A. Fukuda and H. Takezoe, *Liquid Crystals*, **14**, 463 (1993)
- [39] H. Takezoe, J. Lee, Y. Ouchi and A. Fukuda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **202**, 85 (1990)
- [40] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996)
-

- 
- [41] G. Heppke, A. Jakli, D. Kruerke, C. Lohning, D. Lotzsch, S. Paus, S. Rauch and N.K. Sharma, *European Conference on Liquid Crystals, Zakopane*, (1997)
- [42] W. Weissflog, Ch. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele and H. Kruth, *Proceedings of SPIE*, 3319, 14 (1998)
- [43] S. Diele, S. Grande, H. Kruth, Ch. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog and I. Wirth, *Ferroelectrics*, **212**, 169 (1998)
- [44] F. Kentischer, R. Macdonald and P. Warnick, *Liquid Crystals*, **25**, 341 (1998)
- [45] P.E. Cladis and H.R. Brand, *Liquid Crystals*, **14**, 1327 (1993)
- [46] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. Maclennan, N.A. Clark, E. Korblova and D.M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997)
- [47] L.M. Blinov, *Liquid Crystals*, **24**, 143 (1998)
- [48] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, *Nauka, Moscow* (in russian) (1964)
- [49] B. Žekš and R. Blinc, *Ferroelectric liquid crystals: principles, properties and applications*, *Gordon and Breach Science Publishes* (1991)
- [50] V. Hamplová, H. Sverenyák, M. Kašpar, V. Novotná, S. A. Pakhomov, E. Górecka, A. M. Bubnov and M. Glogarová, *Proceedings of SPIE*, **3319**, 92 (1998)
- [51] S. Dumrongrattana and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 464 (1986)
- [52] C. Filipič, A. Levstik, I. Levstik, R. Blinc, B. Žekš, M. Glogarová and T. Carlsson, *Ferroelectrics*, **73**, 295 (1987)
- [53] B. Žekš, *Ferroelectrics*, **53**, 33 (1984)
- [54] B. Žekš, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **114**, 259 (1984)
- [55] T. Carlsson, B. Žekš, A. Levstik, C. Filipic, I. Levstik and R. Blinc, *Phys. Rev. A*, **36**, 1484 (1987)
- [56] C. V. Raman and T. M. K. Nedungadi, *Nature*, **145**, 147 (1940)
- [57] A.M. Biradar, S.S. Bawa and W. Haase, *Ferroelectrics*, **256**, 201 (2001)
- [58] D.D. Huang, e.P. Pozhidaev, V.G. Chigrinov, Y.L. Ho and H.S. Kwok, *Optoelectronics*, 231 (2003)
- [59] S. Garoff and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 848 (1977)
- [60] A. Levstik, T. Carlsson, C. Filipic, I. Levstik, and B. Žeks, *Phys. Rev. A*, **35**, 3527 (1987)
- [61] C. Filipic, T. Carlsson, A. Levstik, B. Žeks, R. Blinc, F. Gouda, S. T. Lagerwall and K. Skarp, *Phys. Rev. A*, **38**, 5833 (1988)
-

- 
- [62] T. Carlsson, B. Žeks, C. Filipic and A. Levstik, *Phys. Rev. A*, **42**, 877 (1990)
- [63] Ph. Martinot-Lagarde and G. Durand, *J. Physique*, **41**, L-43 (1980)
- [64] R. Blinc and B. Žeks, *Phys. Rev. A*, **18**, 740 (1978)
- [65] P. Debye, Polar Molecules Chemical catalogue Co., New York (1929)
- [66] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **10**, 98 (1942)
- [67] V. Novotná, O. Tsyganenko, M. Glogarová, I. Rychetský, V. Hamplová, and M. Kašpar, accepted in *Ferroelectrics*, presented at EMF-9, Prague (1999)
- [68] H. Miyata, M. Maeda, and I. Suzuki, *Liquid Crystals*, **20**, 303 (1996)
- [69] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980)
- [70] M. Glogarová, J. Fousek, L. Lejcek, and J. Pavel, *Ferroelectrics*, **58**, 161 (1984)
- [71] M. Glogarová, *Ferroelectrics*, **84**, 209 (1988)
- [72] M. Glogarová, E. Górecka, L. Lejcek, and H. Sverenyák, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **301**, 325 (1997)
- [73] M. Glogarová and J. Pavel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **114**, 249 (1984)
- [74] M. Glogarová, H. Sverenyák, J. Holakovský, H. T. Nguyen and C. Destrade, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **263**, 245 (1995)
- [75] M. Glogarová and J. Pavel, *J. Physique*, **45**, 143 (1984)
- [76] I. Rychetský, M. Glogarová, and A. M. Bubnov, *Ferroelectrics*, **212**, 21, (1998)
- [77] P. Martinot-Lagarde and G. Durand, *J. Physique*, **42**, 269 (1981)
- [78] M. Kašpar, E. Górecka, H. Sverenyák, V. Hamplová, M. Glogarová and S.A. Pakhomov, *Liquid Crystals*, **19**, 589 (1995)
- [79] V. Novotná, M. Glogarová, H. Sverenyák and A.M. Bubnov, 16<sup>th</sup> ILCC Kent 1996, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **303**, 219 (1997)
- [80] V. Novotná, M. Glogarová, A.M. Bubnov and H. Sverenyák, *Liquid Crystals*, **23**, 511 (1997)
- [81] Yu. Panarin, Yu. Kalmykov, S.T. MacLughadha, H. Xu and J.K. Vij, *Phys.Rev., E*, **50**, 4763 (1994)
- [82] H. Miyata, M. Maeda and I. Suzuki, *Liquid Crystals*, **20**, 303 (1996)
- [83] A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipič, I. Levstik, Z. Begar, B. Žekš and T. Carlson, *Phys. Rev. A*, **42**, 2204 (1990)
- [84] J.S. Patel, T.M. Leslie and J.W. Goodby, *Ferroelectrics*, **59**, 137 (1984)
-

- 
- [85] C.B. Sawyer and C.H. Tower, *Phys. Rev.*, **35**, 269 (1930)
- [86] P. Martinot-Lagarde, *Ferroelectrics*, **84**, 53 (1988)
- [87] J.J. Bonvent, CH. Destrade, M. Glogarová, J.P. Marcerou, and H.T. Nguyen, *Ferroelectrics*, **145**, 213 (1993)
- [88] M. Brunet and C. Williams, *Ann. Physique*, **3**, 237 (1978)
- [89] K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda, and E. Kuze, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, 224 (1982)
- [90] C. Escher, T. Geelhaar, and E. Böhm, *Liquid Crystals*, **3**, 469 (1988)
- [91] A. Bubnov, S.A. Pakhomov, M. Kašpar, V. Hamplová and M.Glogarová, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 317 (1999)
- [92] M. Kašpar, V. Hamplová, V. Novotná, M. Glogarová, D. Pociecha and P.Vaněk, *Liquid Crystals*, **28**, 1203 (2001)
- [93] W.-L. Tsai, T.-C. Lu, H.-W. Liu, M.-Y. Tsai and C.-M. Fu, *Liquid Crystals*, **27**, 1389 (2000)
- [94] H. Taniguchi, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Satoh and N. Yamasaki, *Ferroelectrics*, **77**, 137 (1988)
- [95] W.-L. Tsai, S.-W. Yen, M.-J. Hsie, H.-C. Lee and C.-M. Fu, *Liquid Crystals*, **29**, 251 (2002)
- [96] J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, C.S. Park, W.-G. Jang, K.-H. Kim, J.-E. Maclennan, M.A. Glaser, Clark, N.A. and K. Takanishi, *Liquid Crystals*, **29**, 27 (2002)
- [97] V. Hamplová, A. Bubnov, M. Kašpar, V. Novotná and M. Glogarová, *Liquid Crystals*, **30**, 493 (2003)
- [98] V. Hamplová, A. Bubnov, M. Kašpar, V. Novotná, D. Pociecha and M. Glogarová, *Liquid Crystals*, **30**, 627 (2003)
- [99] S. Mery, D. Lottzsch, G. Heppke and R. Shashidhar, *Liquid Crystals*, **23**, 629 (1997)
- [100] V. Hamplová, A. Bubnov, M. Kašpar, V. Novotná, Y. Lhotáková and M. Glogarová, *Liquid Crystals*, **30**, 1463 (2003)
- [101] M. Kašpar, M. Glogarová, V. Hamplová, H. Sverenyák and S.A. Pakhomov, *Ferroelectrics*, **148**, 103 (1993)
- [102] A. Vajda, M. Kašpar, V. Hamplová, S.A. Pakhomov, P. Vaněk, K. Fodor-Csorba and L. Bata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **351**, 279–286 (2000)
- [103] A. Bubnov, S.A. Pakhomov, M. Kašpar, V. Hamplová and M.Glogarová, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **328**, 317 (1999)
-



- 
- [104] A.Vajda, V. Hamplová, M. Kašpar, A.M. Bubnov, D.Z. Obadovic, N. Eber and K. Fodor-Csorba, *Journal of Research in Physics*, **29**, (2002)
- [105] A. Bubnov, “Liquid crystals with dipole ordering”, disertacija, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prag (1999)
- [106] M. Kašpar, E. Gorecka, H. Sverenyák, V. Hamplová, M.Glogarová and S.A. Pakhomov, *Liquid Crystals*, **19**, 589 (1995)
- [107] M. Kašpar, V. Hamplová, S.A. Pakhomov, I. Stibor, H. Sverenyák, A.M. Bubnov, M.Glogarová and P. Vanek, *Liquid Crystals*, **22**, 557 (1997)
- [108] A. Bubnov, M. Glogarová, Yu. Semenova, Yu. Panarin, M. Kašpar and V. Hamplová, *Proceedings of SPIE*, **5565**, 13 (2004)
- [109] M. Ozaki, K. Nakao, T. Hatai and K. and K. Hoshino, *Liquid Crystals*, **5**, 12 (1989)
- [110] A.K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solids”, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [111] H. Uehara, Y. Hanakai, J. Hatano, S. Saito and K. Murashiro, *Jap. J. Appl. Phys.*, **34**, 5424 (1995)
- [112] Ingo Dierking, “*Textures of Liquid Crystals*”, Wiley-VCH, Weinheim, (2003)

## Biografija



Maja (rođ. Garić) Stojanović, rođena je 10.04.1969. god. u Novom Sadu. Osnovnu školu, prva dva razreda zajedničkog srednjeg vaspitanja i obrazovanja i dva razreda pozivno usmerenog obrazovanja i vaspitanja srednjeg stepena prirodne struke, smer fizika, završila je u prirodno-matematičkoj gimnaziji “Jovan Jovanović Zmaj” u Novom Sadu, 1988. god. Iste godine upisuje studije na Fakultetu tehničkih nauka. 1990. god. upisuje PMF u Novom Sadu, odsek Fizika, smer profesor fizike, a 1992. god. i smer Diplomirani fizičar. Oba diplomatska rada u oblasti fizike kondenzovane materije: “Formiranje stakla u halkogenidnom sistemu As-S-Se-Te-I” i “Uticaj kristalnog polja na elektronske nivoe nekih oktaedarskih Fe(III) kompleksa” odbranila je 1996.god., sa ocenom 10,00.

Poslediplomske studije u Beogradu na Fizičkom fakultetu upisuje 1996. god. na smeru Eksperimentalna fizika čvrstog stanja. Magistarski rad “Uticaj sadržaja joda na termomehaničke osobine amorfnih materijala iz sistema Ge-As-S-Se-I” odbranila je 2000.god.

Od 01.10.1996. zapošljava se kao saradnik preko Zavoda za tržište rada Republike Srbije, u Laboratoriji za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, u okviru programa „Obdareni”. Za asistenta pripravnika za naučnu oblast Fizika, uža naučna oblast Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, izabrana je 30.12.1999. god., a za asistenta 25.12.2002. god.

Do 2002. god. bavi se amorfnim poluprovodnicima iz klase halkogenida. Trenutno se bavi ispitivanjem feroelektričnih i tečnih kristala oblika banane. Koautor je na više naučnih radova u časopisima međunarodnog značaja.

U okviru nastavne aktivnosti držala je vežbe iz opšte fizike za studente Biologije, inženjerske fizike za studente Tehnologije i biofizike za studente Farmacije, vežbe iz elektromagnetizma i optike za studente dvopredmetnih grupa fizika-hemija, fizike-informatika i fizika-geografija, fizika za studente Više tehničke škole, Uvod u meteorologiju I i II za studente meteorologije i fizike za studente Fakulteta tehničkih nauka.

Član je Republičke komisije za takmičenja učenika osnovnih i srednjih škola i koautor zadataka za osmi razred osnovne škole. Izvodi mentorsku nastavu učenicima specijalnog matematičkog odeljenja gimnazije „J.J. Zmaj”.

Od 2003. god. radi na unapređenju nastave fizike kao jedan od realizatora seminara „Tematski pristup nastavi fizike i hemije u obaveznom osnovnom i opštem srednjem obrazovanju” (za nastavnike osnovnih i srednjih škola).

Koautor je jedne Zbirke zadataka iz fizike za studente Više tehničke škole, jednog praktikuma za studente Tehnološkog fakulteta, Farmacije i Hemije i tri knjige „Jednostavni ogledi u nastavi fizike 6, 7 i 8” za učenike osnovnih škola.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**PRIRODNO - MATEMATICKI FAKULTET**

**KLJUCNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

*Redni broj:*

*Identifikacioni broj:*

**IBR**

*Tip dokumentacije:* Monografska dokumentacija

**TD**

*Tip zapisa:* Tekstualni štampani materijal

**TZ**

*Vrsta rada:* Doktorska disertacija

**VR**

*Autor:* mr Maja Stojanović

**AU**

*Mentor:* dr Dušanka Obadović

**MN**

*Naslov rada:* Ispitivanje feroelektričnih tečnih kristala sa hiralnim laktatnim grupama

**NR**

*Jezik publikacije:* Srpski (latinica)

**JP**

*Jezik izvoda:* Srpski / Engleski

**JI**

*Zemlja publikovanja:* Srbija

**ZP**

*Uže geografsko područje:* Vojvodina

**UGP**

*Godina:* 2008

**GO**

*Izdavač:* Autorski reprint

**IZ**

*Mesto i adresa:* Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Trg D. Obradovića 4

**MA**

*Fizički opis rada:* broj poglavlja-7, broj strana-106, broj lit. citata-112, broj tabela-13, broj slika-40, broj grafika-43, broj priloga-2

**FO**

*Naučna oblast:* Fizika

**NO**

*Naučna disciplina:* Fizika kondenzovane materije

**ND**

*Ključne reči:* feroelektrični tečni kristali, laktatna grupa, hiralni centar

**PO**

**UDK:**

*Čuva se:* Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

**ČU**

*Važna napomena:* Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta „Fazni prelazi i karakterizacija neorganskih i organskih sistema” (br. 141020) Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije

**VN**

*Izvod:*

Ispitano je 27 uzoraka novo-sintetisanih feroelektričnih tečnih kristala sa hiralnim laktatnim grupama, svrstanih u pet serija, koje se razlikuju prema položaju i broju laktatnih grupa i hiralnih centara. Određene su temperature i tipovi faznih prelaza, vrednosti spontane polarizacije, temperaturna zavisnost ugla nagiba i koraka spirale. Povećanje dužine hiralnog lanca utiče na proširenje  $SmA$  faze i pomeranje feroelektrične  $SmC^*$  faze ka nižim temperaturama. Takođe, povećanje broja laktatnih grupa dovodi do smanjenja temperature faznog prelaza. Većina uzoraka ima široko interval feroelektrične  $SmC^*$  faze, sve do sobne temperature i relativno visoke vrednosti spontane

polarizacije, pa se mogu koristiti kao hiralni dopanti u smešama u tehnologiji displeja.

**IZ**

*Datum prihvatanja teme  
od strane NN veća:*

21.04.2005.

**DP**

*Datum odbrane:*

**DO**

*Članovi komisije:*

**KO**

*Predsednik:*

dr Agneš Kapor, redovni profesor  
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

*Član:*

dr Dušanka Obadović, redovni profesor  
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

*Član:*

dr Mićo Mitrović, vanredni profesor  
Fizičkog fakulteta u Beogradu

*Član:*

dr Milan Pantić, vanredni profesor  
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCES**

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:*

Monograph type

**DT**

*Type of record:*

Printed text

**TR**

*Content Code:*

PhD Thesis

**CC**

*Author:*

mr Maja Stojanović

**AU**

*Mentor:*

dr Dušanka Obadović

**MN**

*Title:*

Investigation of ferroelectric liquid crystals with chiral lactate groups

**XI**

*Language of text:*

Serbian (latin)

**LT**

*Language of abstract:*

Serbian/English

**LA**

*Country of publication:*

Serbia

**CP**

*Locality of publication:*

Vojvodina

**LP**

*Publication year:*

2008.

**PY**

*Publisher:*

Author's reprint

**PU**

*Publ. place:*

Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, Trg D. Obradovića 4

**PP**

*Physical description:*

chapters-7, pages-106, references-112, tables-13, figures-40, graphs-43, broj appendices-2

**PD**

*Scientific field:*

Physics

**SF**

*Scientific discipline:*

Condensed Matter Physics

**SD**

*Key words:*

ferroelectric liquid crystals, lactat group, chiral center

**KW**

*Holding data:*

Library of the Department of Physics, Faculty of Sciences,  
Novi Sad

**HD**

*Note:*

**N**

This work was supported by the Ministry of Science and Environmental Protection of the Republic of Serbia, Project "Phase transitions and characterization of organic and inorganic systems"(No. 141020)

*Abstract:*

**AB**

Caracterisation of 27 samples of new ferroelectric liquid crystals with chiral lactate groups, devide in 5 series, which vary in the position, and number of lactate units and chiral centers, has been done. The sequence of phases, phase transition temperatures, values of spontaneous polarisation, temperature dependences of tilt angle and chelical pitch have been determined. Increasing of the chiral chain length results in broadening of the *SmA* phase and shift of the ferroelectric *SmC\** phase to the lower temperatures. Also, the decrease in phase transition temperatures is detected while increasing the number of the lactate groups from 1 to 2. Most samples have wide

temperature range of ferroelectric  $SmC^*$  phase, down to the room temperatures and possess a very high spontaneous polarisation. Due to the mentioned properties, these series can be used as chiral dopants for mixtures used in display technology .

*Accepted by the  
Scientific Board on:*

21.04.2005.

**ASB**

*Defended:*

**DE**

*Thesis defend board:*

dr Agneš Kapor, full professor,  
Faculty of Sciences, Novi Sad

*Member:*

dr Dušanka Obadović, full professor,  
Faculty of Sciences, Novi Sad

*Member:*

dr Mićo Mitrović associate professor,  
Faculty of Physics, Belgrade

*Member:*

dr Milan Pantić, associate professor,  
Faculty of Sciences, Novi Sad