

K10

Stanisław A. RÓŻAŃSKI

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Pile, ul. Podchorążych 10, 64-920 Pila

Dynamika kolektywnych modów ferroelektrycznych w układach nanodispersyjnych aerosil-ferroelektryczny ciekły kryształ

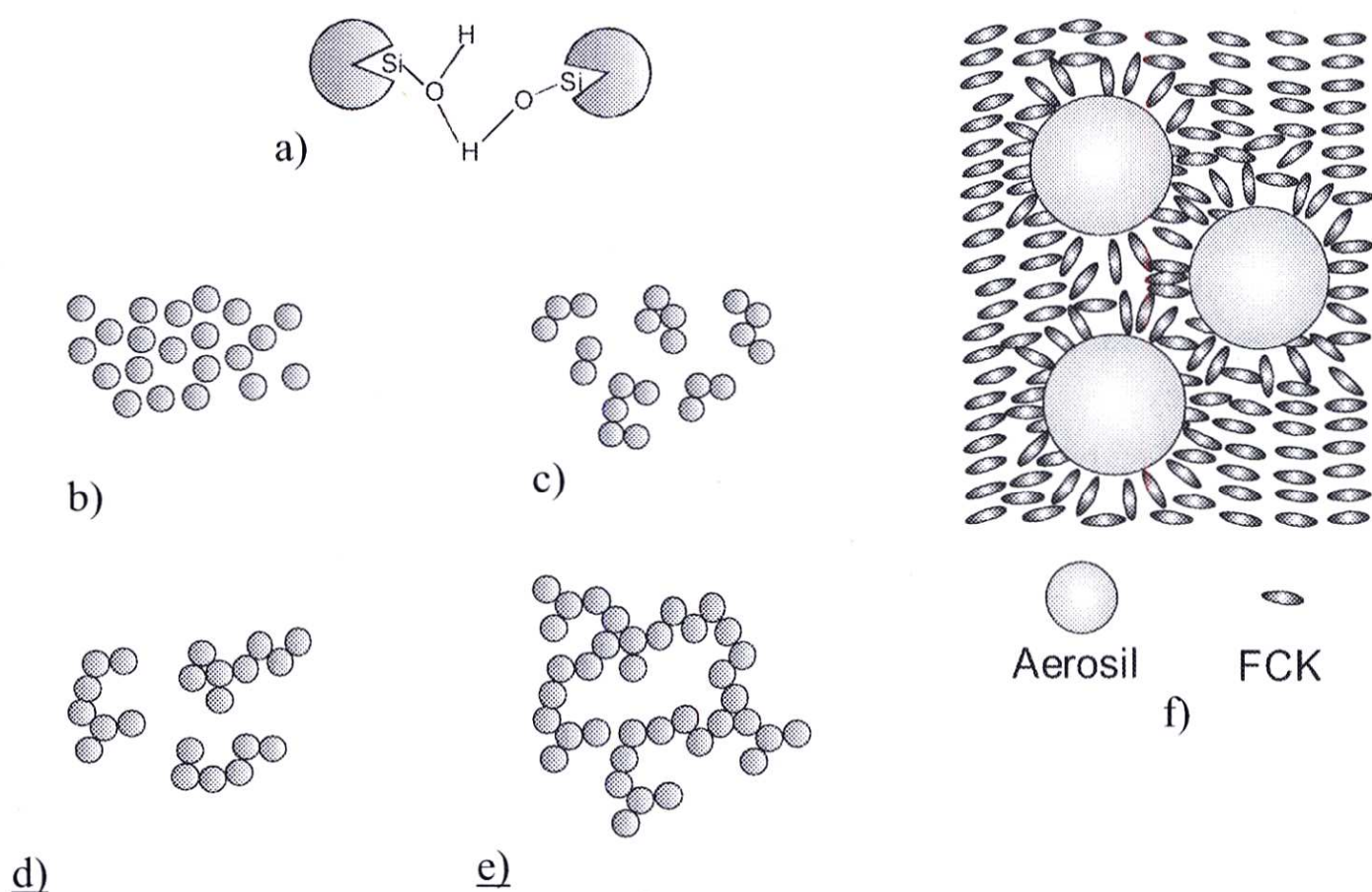
Wstęp

Materia miękka, a szczególnie ciekłe kryształy (CK), charakteryzuje się silną reakcją na relatywnie słabe zaburzenia. Ciekłe kryształy stanowią modelowy system wykorzystywany w badaniach wpływu ograniczeń geometrycznych na układy posiadające różne rodzaje uporządkowania długiego zasięgu (pozycyjne i/lub orientacyjne). Co więcej, polimorfizm CK daje sposobność badania wpływu oddziaływań na granicy ośrodków na różne rodzaje przejść fazowych.

Badanie właściwości fizycznych ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FCK) umieszczonych w matrycach porowatych lub ich układów nanodispersyjnych wzbudza coraz większe zainteresowanie ze względów technologicznych oraz poznawczych [1]. Cechy termodynamiczne FCK w pobliżu przejścia fazowego drugiego rodzaju $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}^*$ ulegają znacznej modyfikacji w układach nanodispersyjnych, a także pod wpływem ograniczeń geometrycznych wywołanych obecnością matrycy porowatej, usieciowanego polimeru lub substancji żelującej.

Oprócz procesów molekularnych w FCK obserwuje się dodatkowo dwa procesy kolektywne związane z fluktuacją kąta pochylenia molekuł (mod miękki – amplitudon) oraz kąta azymutalnego (mod Goldstone’a – fazon). Podwójnie zdegenerowany mod miękki w paraelektrycznej fazie smektycznej A (SmA) rozszczepia się w przejściu fazowym na mod Goldstone’a oraz amplitudon. Jest to związane z formowaniem superstruktury helikalnej w fazie smektycznej C^* (SmC^*). Helisa, w ferroelektrycznej fazie SmC^* , może być poddana silnej deformacji w wyniku oddziaływań z powierzchnią, co powoduje znaczące zmiany w dynamice modu Goldstone’a. Skok spirali stanowi charakterystyczną skalę wielkości umożliwiającą oszacowanie efektywności wpływu warunków granicznych na uporządkowanie orientacyjne i dynamikę procesów kolektywnych.

W badaniach oddziaływań ciekłych kryształów z powierzchnią wykorzystuje się różne metody doświadczalne takie jak: kalorymetria, jądrowy rezonans magnetyczny (NMR), spektroskopia dielektryczna (DS), rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego, mikroskopia sił atomowych (AFM), dynamiczne rozpraszanie światła [2]. Szczególnie spektroskopia dielektryczna jest bardzo przydatną i sprawdzoną metodą badania układów złożonych. Obejmuje ona ekstremalnie szeroki zakres częstotliwości od 10^{-6} Hz do 100 GHz, a pomiary mogą być wykonywane w szerokim zakresie temperatur. Metoda ta jest bardzo przydatna w badaniu procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach. Obserwowane zmiany inkrementu dielektrycznego $\Delta\epsilon$, czasu relaksacji τ oraz kształtu sygnału dielektrycznego dają istotne informacje o oddziaływaniach w układach heterogenicznych.

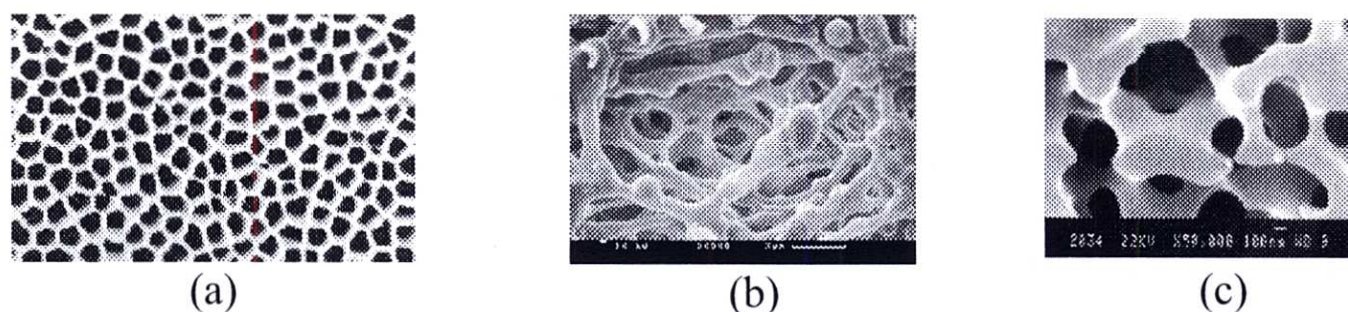


Rys. 1. Struktura aerosilu w zależności od koncentracji: (a) schemat wiązania wodorowego między cząstkami aerosilu, (b) pojedyncze cząstki aerosilu, (c) agregaty, (d) aglomeraty, (e) struktura 3D formowana przez aerosil. (f) Deformacja warstw smektycznych wywołana przez cząstki aerosilu

Badaniom wpływu cząstek hydrofilowej krzemionki płomieniowej (aerosil) na różne fazy ciekłokrystaliczne poświęcono w ostatnich latach dużą ilość prac teoretycznych i doświadczalnych [3]. Cząstki dwutlenku krzemu (SiO_2) zawierające na powierzchni grupy hydroksylowe ($-\text{OH}$) łączą się za pomocą wiązań wodorowych tworząc sieć przestrzenną, co umożliwia wprowadzanie kontrolowanego nieporządku do fazy ciekłokrystalicznej (rys. 1). W zależności od gęstości cząstek aerosilu w roztworze wyróżnia się trzy jakościowo różne

zakresy: (i) roztwór rozcieńczony ($\rho_s \sim 0.01 \text{ g/cm}^3$) z izolowanymi agregatami cząstek aerosilu w LC, (ii) reżym miękkiej ($0.01 \text{ g/cm}^3 < \rho_s \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$), gdzie tworzy się struktura oparta na wiązaniach wodorowych podobna do żelu, (iii) reżym sztywny dla większych koncentracji aerosilu, który przypomina strukturę mechanicznie łamliwego aerożelu.

Ciekłe kryształy mogą być adsorbowane w matrycach porowatych o różnym stopniu uporządkowania takich jak: membrany porowate (Anopore, Nuclepore, Synpor, Millipore), szkła porowate (Vycor, Controlled Pore Glass - CPG) i aerożel (rys. 2). Sporządza się także układy dyspersyjne i żele zawierające cząstki ciała stałego. Ferroelektryczny smektogen może być również zamknięty w polimerowych kapsułkach (PDFLC), stabilizowany usieciowanym polimerem (PSFLC) lub tworzyć fizyczny żel.



Rys. 2. Matryce porowate: (a) Anopore, (b) Synpor, (c) szkło porowate (CPG)

Poprzednio przeprowadzone badania właściwości dielektrycznych FCK w układach porowatych [4] były ograniczone zakresem dostępnych wielkości porów, co uniemożliwiało pełne sprawdzenie mechanizmów prowadzących do zredukowanej dynamiki modu miękkiego i modu Goldstone'a. Jednakże, w układach nanodyspersyjnych FCK-aerosil przypadkowy nieporządek może być wprowadzony do CK w sposób kontrolowany, co pozwala na dokładne określenie obserwowanych zmian dynamiki procesów kolektywnych pod wpływem ograniczeń geometrycznych.

W niniejszej pracy przedyskutowano wpływ nanocząstek aerosilu na dynamikę procesów kolektywnych w pobliżu przejścia fazowego $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}^*$ biorąc pod uwagę strukturę formowaną w FCK przez hydrofilowe cząstki aerosilu, orientacyjne oddziaływanie powierzchni na ciekły kryształ oraz efekty skończonych rozmiarów związane z formowaniem helisy w fazie ferroelektrycznej.

Doświadczenie

Wpływ koncentracji cząstek aerosilu na dynamikę procesów kolektywnych (mod Goldstone'a — GM i mod miękkiej — SM) badano w ferroelektrycznym ciekłym kryształ S-(-)-2-metylbutyl 4-n-nonanoyloxybiphenyl-4'-carboxylate [5] w pobliżu przejścia fazowego $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}^*$ za pomocą spektroskopii dielektrycznej w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10 MHz . Faza smektyczna

SmC* występuje w szerokim zakresie temperatury i może być łatwo przechłodzona. Polaryzacja spontaniczna P_s dla tego mezogenu posiada wartość około 2 nC/cm^2 , a w temperaturze 293 K obserwuje się zjawisko inwersji znaku polaryzacji. Skok helisy maleje z obniżaniem temperatury od wartości około $3.8 \mu\text{m}$ w pobliżu przejścia fazowego SmA—SmC* ($T_{AC} = 315.65 \text{ K}$) do około $1.1 \mu\text{m}$ w temperaturze 281 K.

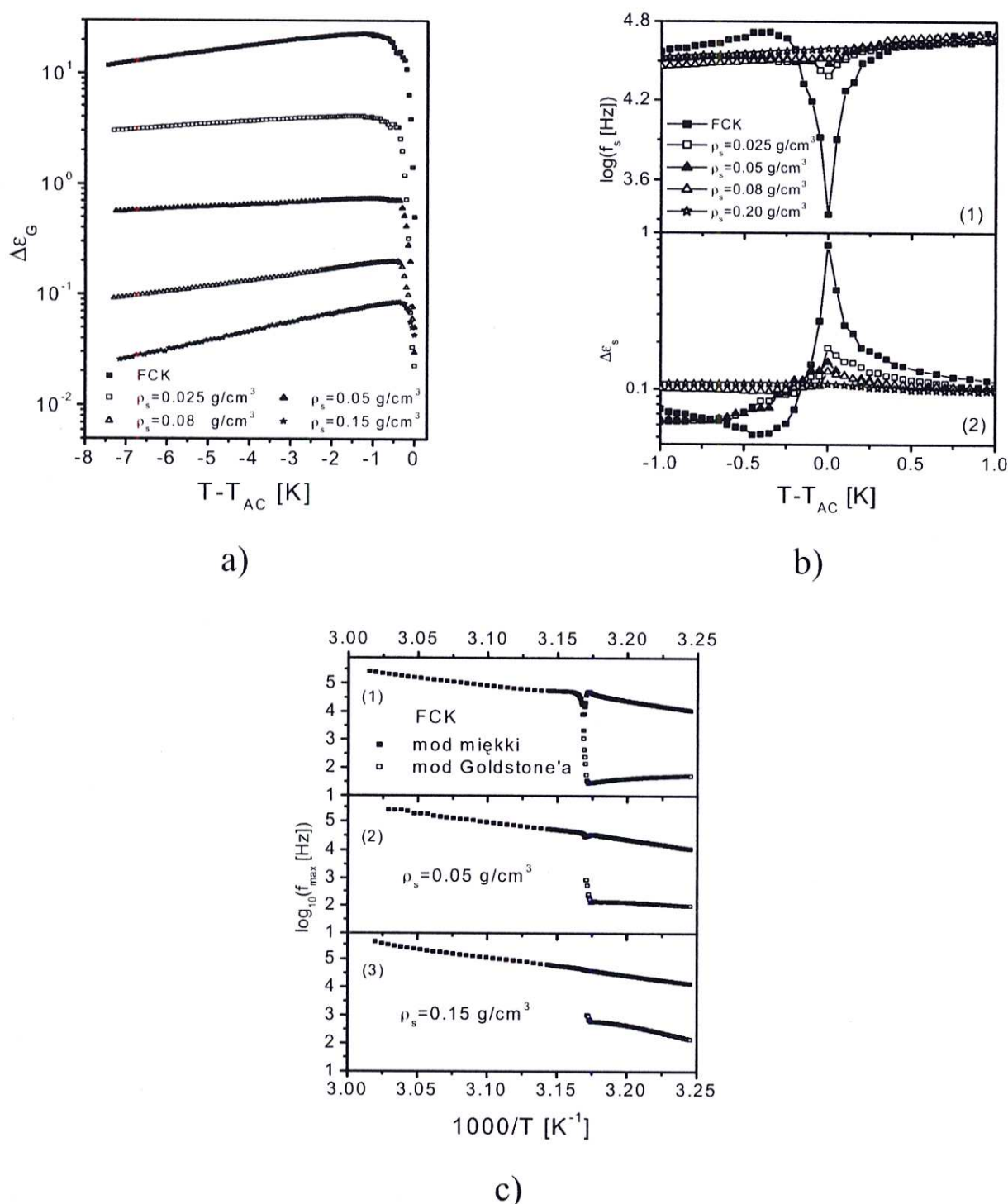
Hydrofilowy aerosil 300 (Degussa Copr.) to biały puszysty proszek zawierający sferyczne cząstki SiO_2 o średnicy około 7 nm i charakterystycznej powierzchni $a = 300 \text{ m}^2/\text{g}$. Przygotowano pięć próbek o różnej gęstości aerosilu $\rho_S = 0.025, 0.05, 0.08, 0.15$ i 0.20 g/cm^3 wykorzystując metodę rozpuszczania. $\rho_S = (m_S/m_{CK})\rho_S$, gdzie m_S oznacza masę aerosilu, m_{CK} masę ciekłego kryształu i $\rho_{CK} \sim 1 \text{ g/cm}^3$ gęstość CK. Strukturę żelu formowaną w układzie FLC-aerosil charakteryzuje geometryczny parametr $l_0 = 2/(a\rho_S)$ określający średni rozmiar porów oraz wielkość $p = l_b a \rho_S$ opisująca część „zamrożonych” molekuł FCK, które są zakotwiczone na powierzchni krzemionki, gdzie $l_b \sim 2 \text{ nm}$ jest grubością warstwy granicznej (rząd długości molekuły).

Wyniki pomiarów i dyskusja

Ze wzrostem gęstości aerosilu od 0.025 g/cm^3 do około 0.15 g/cm^3 inkrement dielektryczny GM, $\Delta\epsilon_G$ (rys. 3a) i SM, $\Delta\epsilon_S$ (rys. 3b-2) maleje. Charakterystyczna częstotliwość modu Goldstone’a, f_G nieznacznie zmienia się z obniżaniem temperatury i jest przesunięta w stronę wyższych częstotliwości (rys. 3c). W przejściu fazowym SmA—SmC* przerwa Δf_S w częstotliwości między modem GM i SM rośnie wraz ze wzrostem gęstości aerosilu (rys. 3b-1, rys. 3c-2, 3). Temperatura przejścia fazowego SmA—SmC* ulega nieznacznemu przesunięciu w stronę niższych temperatur. Całkowity zanik GM występuje dla koncentracji aerosilu około 0.20 g/cm^3 , czemu towarzyszy znaczne poszerzenie i zmniejszenie inkrementu dielektrycznego SM (rys. 3b-2).

Pod wpływem połączonych wiązańami wodorowymi cząstek aerosilu FCK zostaje podzielony na domeny rozłożone przypadkowo w przestrzeni. Wewnątrz domen formowane są warstwy smektyczne i w zależności od rozmiarów domen powstała struktura spiralna w fazie SmC* zostaje mniej lub bardziej zaburzona przez oddziaływanie z powierzchnią. Częstotliwość GM jest prawie niezmienna dla małych koncentracji aerosilu, ponieważ proces relaksacji obserwowany jest w stosunkowo dużych domenach w porównaniu do wartości skoku spirali. Ze wzrostem gęstości aerosilu obserwuje się przesunięcie f_G w stronę wyższych częstotliwości, co jest związane z silnym zaburzeniem i częściowym rozkręceniem struktury helikalnej (skok spirali i rozmiary domen stają się porównywalne). $\Delta\epsilon_G$ i $\Delta\epsilon_S$ maleją ze wzrostem ρ_S , ponieważ orientacja domen smektycznych staje się bardziej jednorodna w przestrzeni i mniej domen jest zorientowanych w preferowanym kierunku w stosunku do przyłożonego pola elektrycznego. Dodatkowo, rozmiary domen maleją i więcej molekuł zostaje

unieruchomionych w wyniku oddziaływania z powierzchnią. Dla gęstości krytycznej równej około 0.20 g/cm^3 GM znika, ponieważ struktura przypadkowo rozłożonych defektów uniemożliwia powstanie helisy. Natomiast zmiana f_s w przejściu fazowym oraz zwiększanie się przerwy w częstotliwości Δf_s wraz ze wzrostem ρ_s wynika z deformacji warstw smektycznych (rys. 1f) powstałej w wyniku konkurencji między siłami sprężystości a oddziaływaniem z powierzchnią. Hydrofilowe sferyczne cząstki aerosilu rozproszone w FCK kreują defekty w strukturze warstw smektycznych i deformują je szczególnie w pobliżu zakrzywionej powierzchni. Deformacja warstw smektycznych prowadzi także do zmiany temperatury przejścia fazowego $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}^*$, co również wpływa na zwiększenie Δf_s .



Rys. 3. (a) Zależność inkrementu dielektrycznego modu Goldstone'a od koncentracji aerosilu. (b) Zależność charakterystycznej częstotliwości (1) oraz inkrementu dielektrycznego (2) modu miękkiego od koncentracji cząstek SiO_2 . (c) Zależność charakterystycznej częstotliwości dla obserwowanych procesów relaksacji od koncentracji aerosilu

Wnioski

Skok częstotliwości w przejściu fazowym SmA—SmC* wzrasta wraz ze wzrostem gęstości SiO₂, co jest związane z deformacją warstw smektycznych. Częstotliwość modu Goldstone'a jest przesunięta w stronę wyższych wartości, jako wynik deformacji struktury spiralnej wywołanej oddziaływaniem z cząstkami aerosilu. Homeotropowe kotwiczenie molekuł CK na hydrofilowej powierzchni aerosilu znacząco wpływa na porządek orientacyjny. Ten efekt oddziaływania z powierzchnią zwiększa się wraz ze wzrostem koncentracji aerosilu. Dodatkowo istotną rolę w zmianie dynamiki modu Goldstone'a odgrywają efekty wywołane zależnością między charakterystycznym rozmiarem struktury spiralnej opisanym skokiem helisy a średnim rozmiarem porów.

Literatura

1. Kutnjak, Z., Kralj, S. i Žumer, S. *Phys. Rev. E* **66**, 041702 (2002).
2. *Liquid Crystals in Complex Geometries*, Crawford, G. P. i Žumer, S., Eds., (London, Bristol - Taylor & Francis 1996).
3. Bellini, T., Radzihovsky, L., Toner, J. i Clark, N. A. *Science*, **294**, 1074 (2001).
4. Róžański, S.A., Stannarius, R., Kremer, F. i Diele, S. *Liq. Cryst.*, **28**, 1071 (2001).
5. Bahr, Ch., Booth, C.J., Fleigner, D. i Goodby, J.W. *Ferroelectrics*, **178**, 229 (1996).