

E5

BADANIE ANIZOTROPII DIELEKTRYCZNEJ NEMATYCZNYCH CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW

Cel ćwiczenia

Pomiary głównych składowych tensora przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury dla dwóch ciekłych kryształów nematycznych: jednego z dodatnią a drugiego z ujemną anizotropią dielektryczną. Wyznaczenie anizotropii i analiza wzoru Maiera-Meiera dla badanych substancji.

Program ćwiczenia

1. Zmierzenie zależności pojemności kondensatora z próbką od natężenia orientującego pola magnetycznego. Określenie optymalnych warunków pomiarowych.
2. Wykonanie pomiarów pojemności kondensatora z próbką w funkcji temperatury dla dwóch substancji: 7CB i 7CP5BOC, orientowanych polem magnetycznym: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ i $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$.

Uwaga: Pomiary wykonać w zakresie od temperatury pokojowej do około 55°C. W pobliżu punktu klarowności zagęścić punkty do ok. 0.5 °C.

Opracowanie

1. Przeliczyć pojemność na przenikalność biorąc pod uwagę załączone charakterystyki kondensatorów pomiarowych (zobacz tablica przy stanowisku pomiarowym).
2. Korzystając z programu ORIGIN narysować wykresy: $\epsilon_{\parallel}(T)$, $\epsilon_{\perp}(T)$ oraz $\Delta\epsilon(T)$ w skali temperatury, a następnie w skali temperatury zredukowanej $\Delta T = T_{NI} - T$. Wyznaczyć punkty klarowania dla każdego cyklu pomiarowego.
3. Na podstawie wyznaczonych wartości składowych przenikalności dielektrycznej oraz podanych zależności gęstości $\rho(\Delta T)$ i parametru porządku $S(\Delta T)$ (wykresy na tablicy przy stanowisku pomiarowym) sprawdzić stosowność wzoru Maiera-Meiera dla fazy nematycznej obu substancji (w tym celu napisać program fitujący).
4. Oszacować wartość kąta β oraz czynnika korelacji g .
5. Korzystając z uzyskanych danych wyliczyć składowe $\epsilon_{\parallel}(T)$ i $\epsilon_{\perp}(T)$ i porównać je z wartościami eksperymentalnymi; przedyskutować ewentualne rozbieżności.

Wyposażenie

Mostek RLC
Kondensator pomiarowy w obudowie z grzejnikiem
Elektromagnes z zasilaczem stałoprądowym
Miernik temperatury
Zasilacz grzejnika

Tematy do kolokwium

1. Podstawowe własności ciekłych kryształów i ich zastosowań ([1] oraz [2]).
2. Zarys teorii przenikalności dielektrycznej dla dielektryków izotropowych [3] i nematyków [4].

Literatura podstawowa

- [1] S. Urban, *Podstawowe informacje o ciekłych kryształach* – materiały w instrukcji
- [2] J.Żmija, J. Zieliński, J.Parka i E. Nowinowski-Kruszelnicki, *Displeje Ciekłokrystaliczne. Fizyka, Technologia i Zastosowanie*, PWN, Warszawa 1993, rozdz. 2.
- [3] *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, praca zbiorowa pod red. A. Z. Hryniewiczza i E. Rokity, PWN, Warszawa 1999, rozdz. 10.2.
- [4] S. Urban, *Statyczna przenikalność dielektryczna nematyków* (kopia w instrukcji).

Literatura uzupełniająca

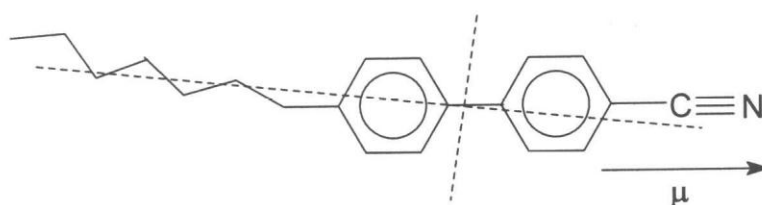
1. A. Chełkowski, *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa 1979.
2. *Fizyka Chemiczna* pod red. J.M. Janik, PWN, Warszawa 1989, rozdz. 5

Podstawowe informacje o badanych substancjach

Nazwa chemiczna, nazwa skrócona i budowa cząsteczkowa

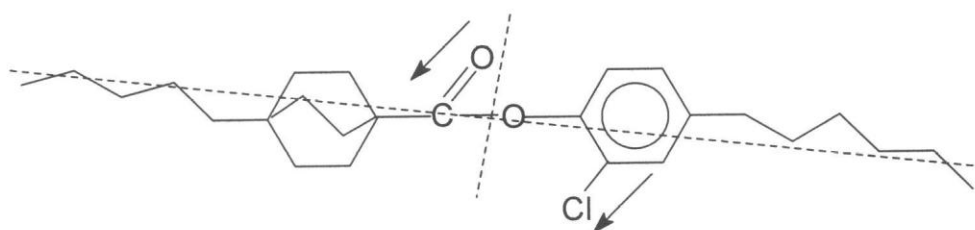
4-*n*-heptylo-4'-*n*-cyjanobifenyl

7CB



2-chloro-4-heptylofenyl-4-pentylobicyklo-[2,2,2]oktano-1-karboks

7CP5BOC



Własność fizyczna	7CB	7CP5BOC
Masa cząsteczkowa [g]	277,4	433,1
Temperatura klarowania T_{NI} [°C]	42,8	43,5
Temperatura krzepnięcia T_{kr} [°C] (możliwe są znaczne przechłodzenia fazy nematycznej)	30,0	18,2
Moment dipolowy [D]	4,73	1,92
Współczynniki załamania		
n_e	1,682 (36°C)	1,5574 (25°C)
n_o	1,522 (36°C)	1,4931 (25°C)
Polaryzowalności [$\text{\AA}^3$]		
α_1	44,0	44,1
α_t	30,5	38,0

PODSTAWOWE INFORMACJE O CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH

1. Proces topnienia ciał krystalicznych

Tradycyjnie uważa się, że topnienie jest to proces przemiany krystalicznej substancji stałej w ciekłą, zachodzący w określonej temperaturze i połączony z pochłanianiem ciepła (tzw. ciepło utajone). Jeśli kryształ zbudowany jest z odrębnych cząsteczek (molekuł) zachowujących swoją tożsamość niezależnie od stanu skupienia¹, to w procesie topnienia następuje jednocześnie uwolnienie translacyjnych i rotacyjnych stopni swobody cząsteczek. Tak rzeczywiście dzieje się w przypadku zdecydowanej większości substancji organicznych. Sytuację taką nazwijmy jako „normalne topnienie”. Jednakże istnieją liczne grupy substancji, w których uwolnienie rotacyjnych i translacyjnych stopni swobody zachodzi w różnych temperaturach. Schematycznie pokazane jest to na Rys. 1. W stosunkowo nielicznej grupie substancji „topnienie rotacyjne” zachodzi w niższej temperaturze niż „topnienie translacyjne”. Zdarza się to głównie dla molekuł o sferoidalnym kształcie, jak np. metan CH_4 , jego pochodna neopentan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, kamfora, a także fuleren C_{60} . Ten stan materii nosi nazwę stanu *plastyczno-krystalicznego* ze względu na dużą mechaniczną plastyczność wykazywaną w fazie pomiędzy obu temperaturami przejść (więcej na ten temat znaleźć można w [1,2]). Natomiast w przypadku licznych cząsteczek o silnie anizotropowym kształcie, jak prętopodobne czy dyskopodobne, oba te przejścia zachodzą w odwrotnym porządku. Fazy pośrednie pomiędzy tymi przejściami nazywamy *ciekłymi kryształami* (w skrócie - CK) lub *mezofazami*.



Rys. 1. Podział związków organicznych z punktu widzenia przebiegu procesu topnienia:
p.t. - punkt topnienia, p.p. - punkt przejścia fazowego.

2. Ciekłe kryształy - rys historyczny

Odkrywcą ciekłych kryształów był austriacki botanik F. Reinitzer, który w roku 1888 zaobserwował dziwne zachowanie się benzoesu cholesterolu, wyseparowanego przez siebie z naturalnych składników. Stwierdził on, że substancja ta topiąc się w temperaturze 145.5°C przechodzi w mętną ciecz, która dopiero przy dalszym ogrzewaniu do 178.5°C przechodzi nagle w przezroczystą ciecz izotropową. Odwrotne zachowanie obserwował przy chłodzeniu próbki, przy czym przejściom fazowym towarzyszyły niezwykle efekty w świetle odbitym

¹ Dla większości cząsteczek związków organicznych ma to miejsce ze względu na znacznie większą energię wiązań międzyatomowych w cząsteczkach w porównaniu z energią wiązań międzycząsteczkowych w kryształach.

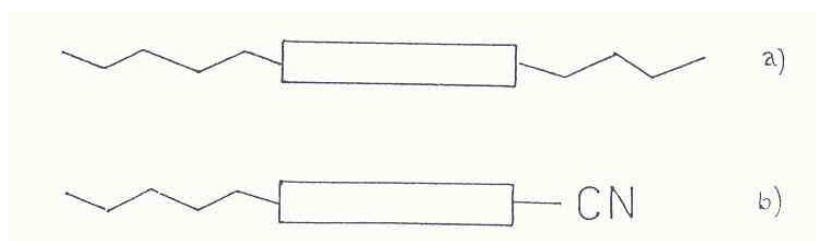
(obecnie wiemy oczywiście, że jest to związane z chiralnością substancji - zob. dalej). Odkrywca zasugerował zbadanie własności nowo odkrytej substancji niemieckiemu fizykowi O. Lehmannowi, który stwierdził, że faza pośrednia wykazuje anizotropię optyczną, a więc własność typową dla kryształów. To skłoniło Lehmana do zaproponowania nazwy tej fazy jako *ciekłego kryształu*. W 1907 roku Lehmann stwierdził istnienie dwóch faz CK w nowo odkrytym związku: występująca w wyższej temperaturze nazwana została *fazą cholesterolową* (obecnie nazywa się ją *chiralnym nematykiem N**), zaś faza występująca w niższej temperaturze nosi nazwę *fazy smektycznej*. Wkrótce po tym zsyntezowano wiele nowych związków wykazujących anizotropowe własności fizyczne i płynność typową dla cieczy. Przybyło również odkryć nowych faz CK i ich liczba sięga obecnie kilkunastu.

Przez około 80 lat ciekłe kryształy traktowane były jako interesujący poznawczo, aczkolwiek marginalny z punktu widzenia praktycznych zastosowań, rodzaj stanu fizycznego materii. Warto nadmienić znaczący wkład polskich fizyków w badania własności fizycznych CK w tym początkowym okresie. W latach dwudziestych XX w. profesor AGH Mieczysław Jeżewski jako jeden z pierwszych badał anizotropię stałej dielektrycznej nematycznych CK, zaś jego uczeń, Marian Mięśowicz, odkrył w latach trzydziestych anizotropię lepkości nematyków i w pięknych eksperymentach zmierzył trzy (dziś traktowane jako klasyczne) współczynniki lepkości.

W latach sześćdziesiątych ub. w. stwierdzono przydatność niektórych ciekłych kryształów do modulowania lub przerywania wiązki światła w odpowiednio skonstruowanych cienkich komórkach zawierających nematyczny CK [3-5]. Przy tym własności optyczne takich komórek mogły być łatwo sterowane przez przyłożenie niewielkiego napięcia zewnętrznego do płytek komórki. To odkrycie zrewolucjonizowało problem obrazowania informacji otrzymywanych z urządzeń elektronicznych i spowodowało niezwykle szybki rozwój chemii i fizyki ciekłych kryształów. Szacuje się, że obecnie otrzymano ponad sto tysięcy związków wykazujących jedną lub więcej faz CK (zob. [4]). Równie lawinowo rosła liczba publikowanych prac dotyczących ciekłych kryształów.

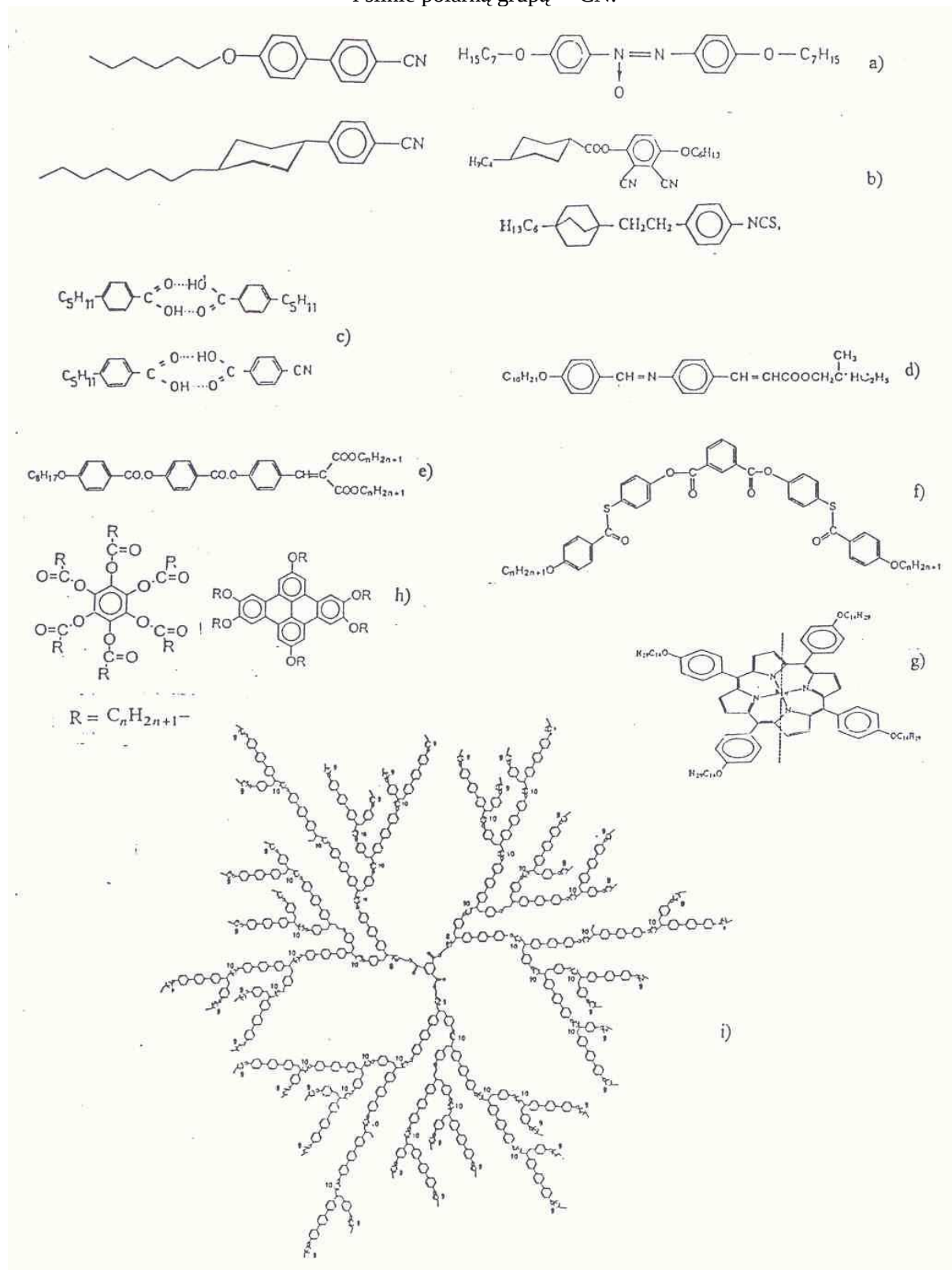
3. Typowe cząsteczki mezogenne

Pierwsze zsyntezowane związki CK miały wydłużone kształty molekuł przypominające pręty lub cygara. Ich cechą charakterystyczną było posiadanie stosunkowo sztywnego rdzenia i dwóch giętkich grup bocznych, tj. łańcuchów alkilowych $\text{—C}_n\text{H}_{2n+1}$ lub alkoksylowych $\text{—OC}_n\text{H}_{2n+1}$ - Rys. 2 (niekiedy jedna z grup jest zastępowana przez silnie polarną grupę —CN lub —NCS). Wkrótce przekonano się, iż wiele innych kształtów molekuł sprzyja tworzeniu się faz CK. Na Rys. 3 pokazane są przykłady wielu różnych cząsteczek mezogennych, także takich, w których wbudowany jest atom metalu (mogą więc powstać magnetyczne mezogeny). Oprócz tego własności mezomorficzne wykazują polimery mające wbudowane grupy mezogenne (pręto- lub dyskopodobne) w łańcuch główny, lub jako doczepione do łańcucha z boku - Rys. 4.



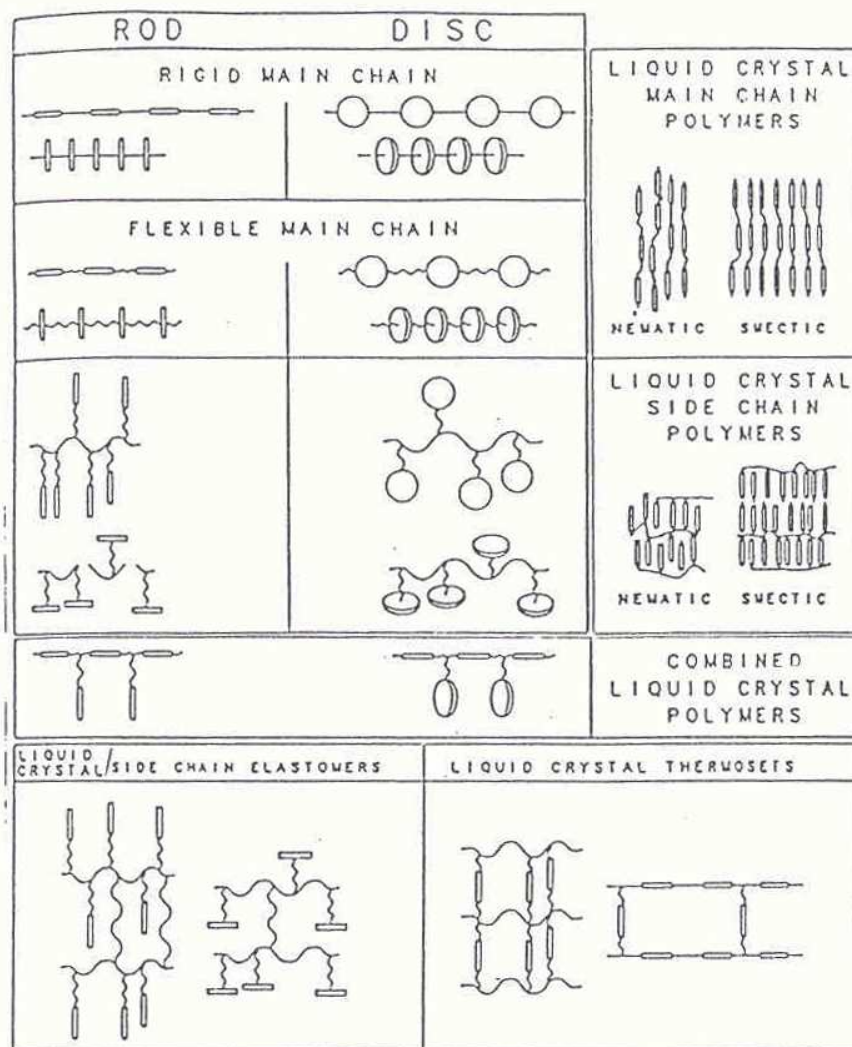
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie kształtu prętopodobnej molekuly mezogenicznej z sztywnym rdzeniem oraz a) dwoma łańcuchami alkilowymi, b) z jednym łańcuchem alkilowym

i silnie polarną grupą —CN.



Rys. 3. Struktury chemiczne typowych przedstawicieli różnego typu substancji mezogenicznych:
a) prętopodobna z pierścieniami benzenowymi, b) prętopodobna z innymi grupami cyklicznymi,
c) prętopodobna z wiązaniem wodorowym stabilizującym rdzeń, d) prętopodobna z grupą chiralną,
e) molekuła z „ogonami jaskółczymi”, f) molekuła w kształcie banana,

g) molekuła z wbudowanym atomem metalu, h) dyskopodobna, i) dendrytowa.



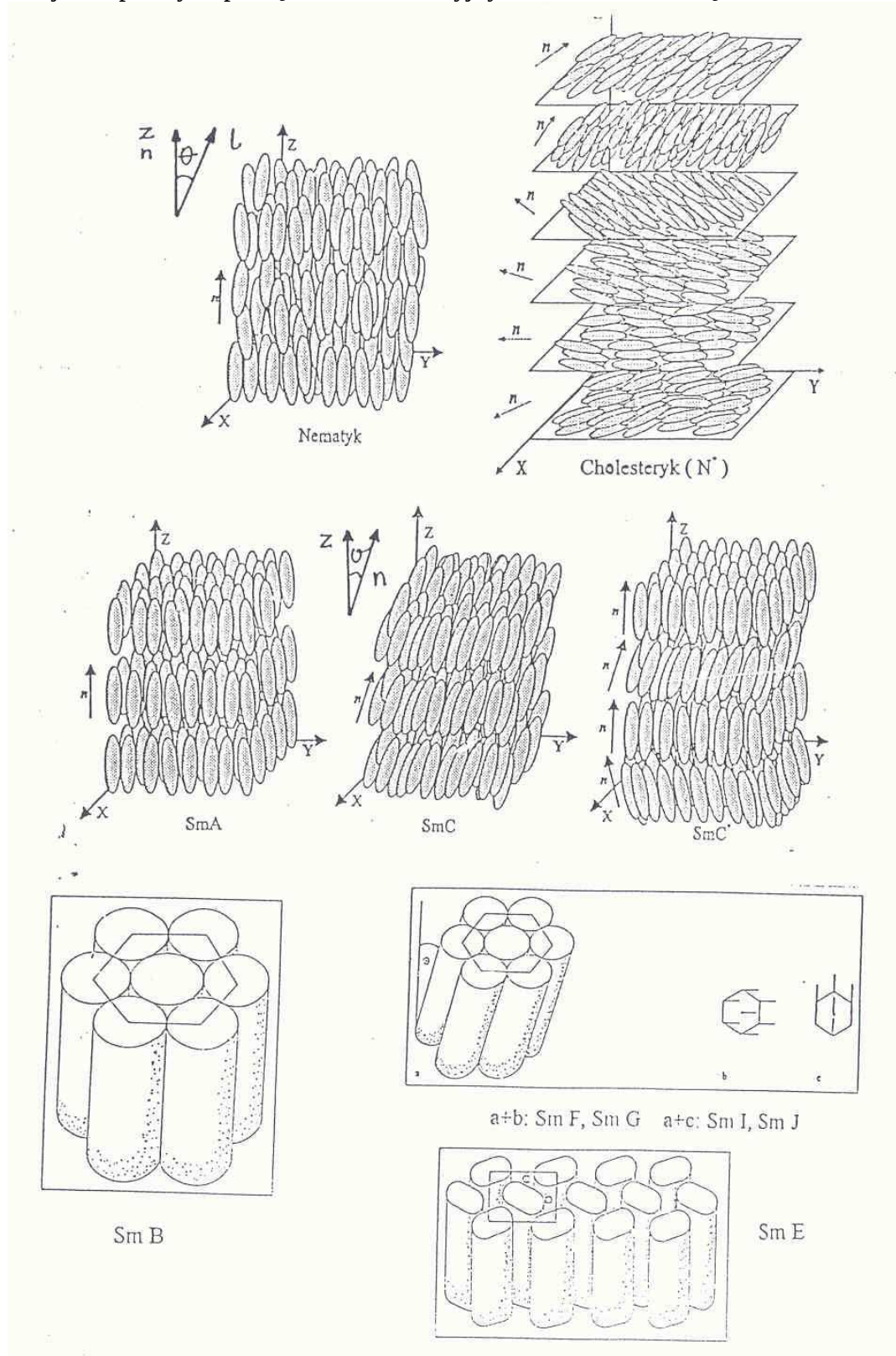
Rys. 4. Różnego typu mezogeny polimerowe. Do łańcuchów głównych polimerów mogą być wbudowane lub doczepione z boków podstawniki mezogenne w formie prętów lub dysków.

4. Najczęściej spotykane fazy CK

Rysunek 5 przedstawia uporządkowanie molekuł prętopodobnych w różnego typu fazach CK. Najmniejsze uporządkowanie molekuł ma miejsce w fazie nematycznej N, gdyż dotyczy ono jedynie długich osi molekularnych; są one średnio odchylone o kąt θ od tzw. *direktora* $\mathbf{n}$, ustanowionego zwykle przez czynnik zewnętrzny (np. pole $\mathbf{E}$ lub $\mathbf{B}$). Odmianą fazy N jest *faza cholesterolowa* (oznaczana jako N^* - skręcony nematyk), w której kierunki osi długiej zmieniają się sukcesywnie na skutek obecności grupy chiralnej. Skok śruby z tym związanej jest rzędu długości fali w obszarze widzialnym, dzięki czemu obserwuje się selektywne odbicie światła o danej długości fali. Skok spirali jest funkcją temperatury i stąd zastosowanie tych substancji do detekcji rozkładu temperatury (np. w maszynach lub w medycynie do lokalizacji miejsc chorych). Spirala może ulec „rozwinięciu” do linii prostej przez przyłożenie pola elektrycznego lub magnetycznego i $N^* \rightarrow N$.

Fazy smektyczne (Sm) charakteryzują się zarówno porządkiem orientacyjnym

molekuł, jak i pewnym porządkiem translacyjnym ich środków ciężkości w warstwach.



Rys. 5. Uporządkowanie pręto-podobnych molekuł w różnych fazach CK: N, N*, smektycznej A, C, C*, B, F, G, I, J, E

Możemy wyróżnić fazy smektyczne cieczopodobne (SmA, SmC), w których brak jest porządku w warstwach, oraz fazy smektyczne kryształopodobne (SmB, SmH, SmG, SmE,...), gdzie istnieje pewne uporządkowanie w ramach warstw i niekiedy między warstwami.

W niektórych smektykach (tzw. ortogonalnych) średni kierunek osi długich molekuł jest prostopadły do płaszczyzny warstwy (SmA, SmB, SmE), w innych zaś osie molekuł są odchylone średnio o kąt ϑ od normalnej do warstwy (SmC, SmG, SmH).

Bardzo ważną grupą smektyków pochyłonych (a szczególnie SmC) są substancje zawierające niesymetryczny atom węgla (czyli mające grupę chiralną, stąd symbol SmC*). Mogą one wykazywać skręcenie lokalnego direktora od warstwy do warstwy tworząc strukturę śrubową o skoku obejmującym kilkaset warstw. Przez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego można „rozwinąć” śrubę i uzyskać uporządkowanie momentów dipolowych molekuł tak jak ma to miejsce w ferroelektrykach. Takie ferroelektryczne CK znalazły zastosowanie do budowy wyświetlaczy CK (displejów) o bardzo krótkim czasie przełączania [3]. Pewne dodatkowe elementy budowy chemicznej molekuł mogą prowadzić do tworzenia się faz o uporządkowaniu antyferroelektrycznym.

Uporządkowania pokazane na Rys. 5 mają zakres mezoskopowy; przy większych wymiarach pojawiają się defekty charakterystyczne dla danej struktury. Są one źródłem niezwykle kolorowych efektów interferencyjnych (tzw. tekstur), obserwowanych w świetle spolaryzowanym pod mikroskopem polaryzacyjnym (zob. ćwiczenie M-1).

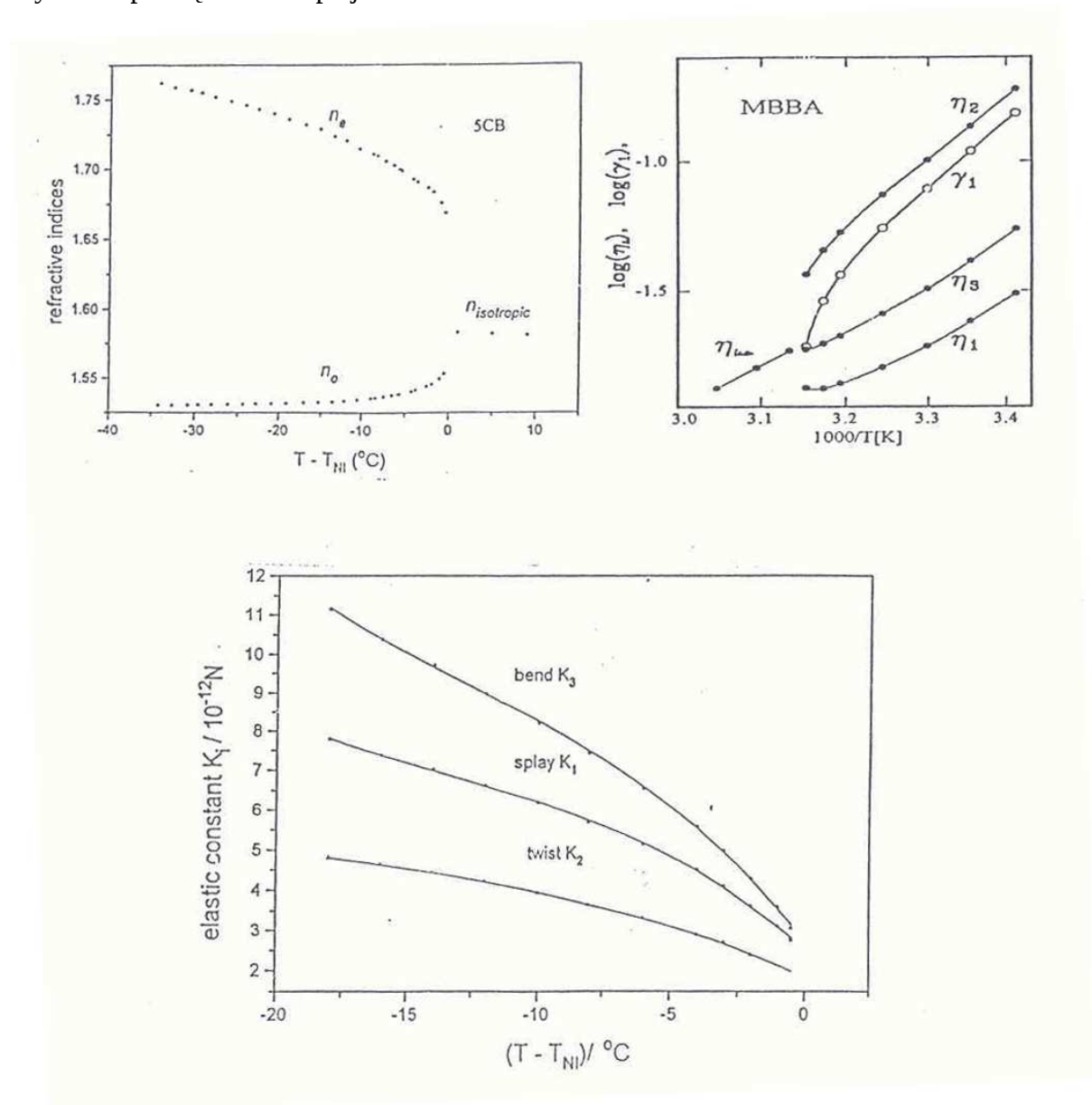
Wymienione wyżej ciekłe kryształy zaliczane są do tzw. *termotropowych* CK, gdyż o pojawieniu się danej fazy decyduje temperatura (a również ciśnienie). Istnieje oprócz tego inna grupa substancji mezogennych, gdzie czynnikiem decydującym o powstaniu fazy lub przejściach fazowych jest koncentracja jednego lub kilku składników mieszaniny. Są to tzw. *liotropowe* CK. Najczęściej są to substancje zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, zaś rozpuszczalnikiem jest woda. Do liotropowych CK zalicza się także pewne substancje biologiczne wchodzące w skład błon komórkowych. Otrzymane zostały także związki, które stanowią pomost pomiędzy obu tymi klasami ciekłych kryształów. Mianowicie, zarówno zmiana temperatury, jak i zmiana koncentracji wody w stałej temperaturze, prowadzą do powstania faz CK (zwykle całkowicie różnych).

5. Typowe własności fizyczne CK

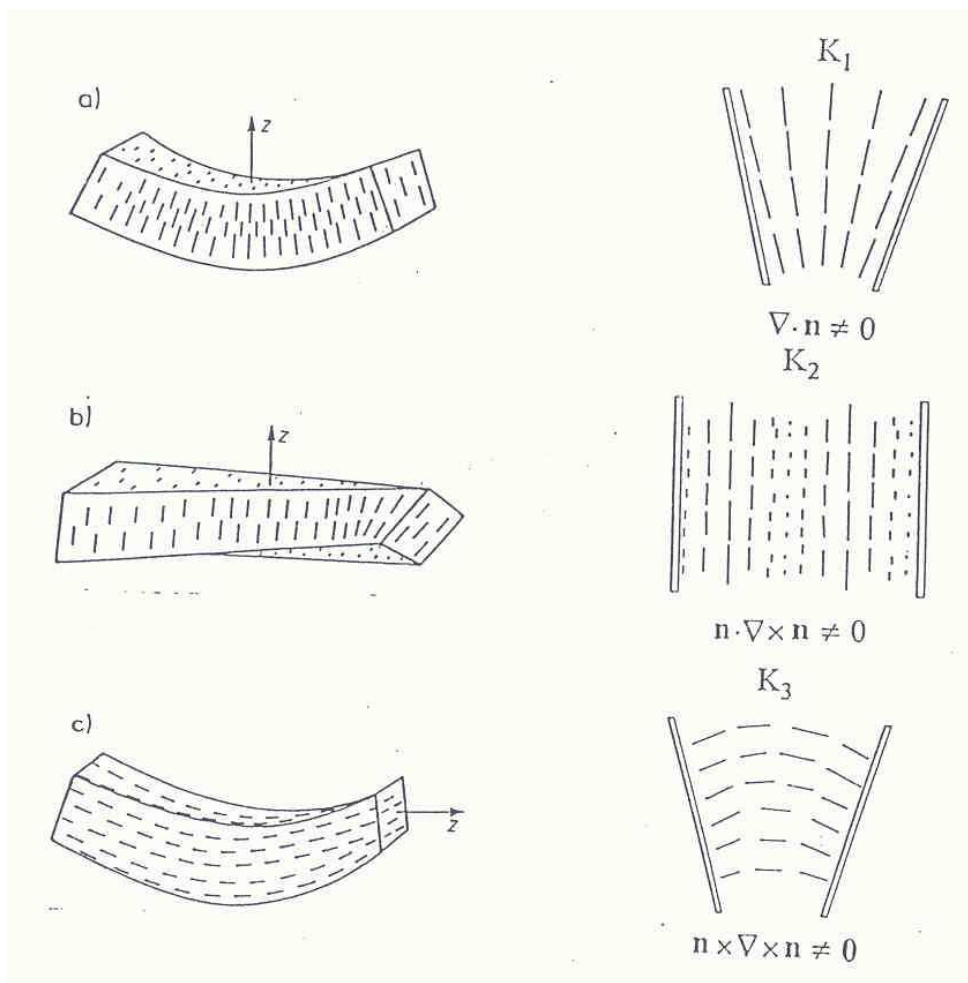
Aby móc opisać własności fizyczne faz CK musimy zdefiniować podstawowe parametry opisujące stopień uporządkowania molekuł w poszczególnych fazach. Najprostszą sytuację mamy w fazie nematycznej, gdyż jedyną miarą uporządkowania jest średnie odchylenie osi długiej (zwykle traktowanej jako oś najmniejszego momentu bezwładności molekuły) od kierunku direktora $\mathbf{n}$ - por. Rys. 5a. Kąt θ pozwala zdefiniować tzw. parametr porządku nematycznego $S = (\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle)/2$. Łatwo zobaczyć, iż S zmienia się od 1 (całkowite uporządkowanie jak w kryształach) do 0 (brak uporządkowania jak w cieczy izotropowej). W realnych nematykach S zmienia się od ok. 0.35 w pobliżu punktu przejścia do fazy izotropowej (jest to tzw. punkt klarowności T_{NI}), do ok. 0.75 z dala od T_{NI} . W przypadku fazy SmA oprócz parametru S należy zdefiniować parametr porządku opisujący warstwową strukturę fazy: $\rho = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle$, gdzie z jest osią prostopadłą do płaszczyzny smektycznej, zaś d jest grubością warstwy. Oczywiście, opis faz nieortogonalnych lub ortogonalnych z pewnym uporządkowaniem wewnątrz płaszczyzn smektycznych, nie jest już tak prosty.

Jak już wspomniano, pierwszą odkrytą anizotropową własnością faz CK była dwójłomność optyczna. Dla prętopodobnych molekuł anizotropia optyczna, czyli różnica współczynników załamania promienia nadzwyczajnego n_e i zwyczajnego n_o , $\Delta n = n_e - n_o$, jest dodatnia, $\Delta n > 0$. Jej wartość zmienia się z temperaturą i może służyć do wyznaczenia parametru porządku S . Rys. 6a przedstawia typową zależność współczynników załamania od temperatury w fazie nematycznej i izotropowej. Podobne zachowanie wykazuje przenikalność dielektryczna

nematyków (zob. Ćwiczenie 5). Rys. 6b pokazuje zmiany współczynników lepkości Mięrowicza η w funkcji temperatury, zaś na Rys. 6c pokazane są współczynniki sprężystości κ wyznaczone dla fazy nematicznej CK. Okazuje się, że CK nematiczny posiada dobrze mierzalną sprężystość postaci i to istotnie różniącą się w zależności od geometrii odkształcenia - Rys. 7. Parametry materiałowe η i κ odgrywają kluczową rolę w określaniu szybkości przełączania displejów CK.



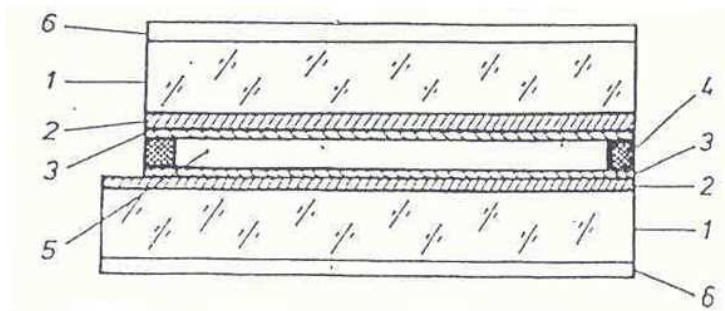
Rys. 6. Przykłady anizotropowych własności fazy nematicznej: a) anizotropia optyczna, b) anizotropia współczynnika lepkości (oprócz współczynników lepkości Mięrowicza pokazany jest tzw. współczynnik lepkości rotacyjnej γ_1), c) anizotropia stałych sprężystości.



Rys. 7. Dwa sposoby przedstawienia deformacji występujących w fazie nematicznej: a) wachlarzowa (*splay*) opisywana współczynnikiem κ_1 , b) skręciowa (*twist*) - κ_2 , c) zgięciowa (*bend*) - κ_3 .

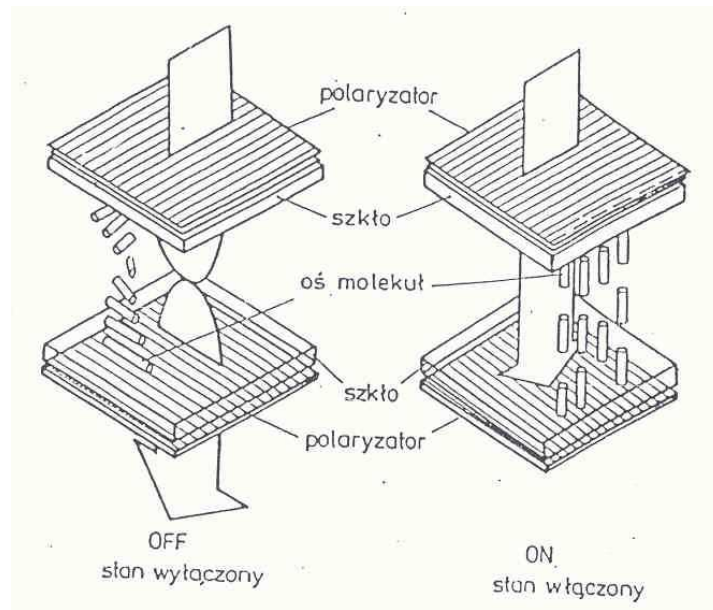
6. Displeje (wyświetlacze) ciekło-krystaliczne

Typowa komórka displeja CK zbudowana jest z szeregu elementów nałożonych na siebie warstwowo - Rys. 8. Poszczególne warstwy spełniają różne funkcje. Prześledźmy krótko na jakiej zasadzie działa najprostszy i najpowszechniej stosowany w prostych urządzeniach (mierniki, zegarki, itp.) displej CK, oparty na efekcie skręconego nematyka (Twisted Nematic - TN) - Rys. 9. Jedną z podstawowych ról spełniają tu warstwy orientujące naniesione

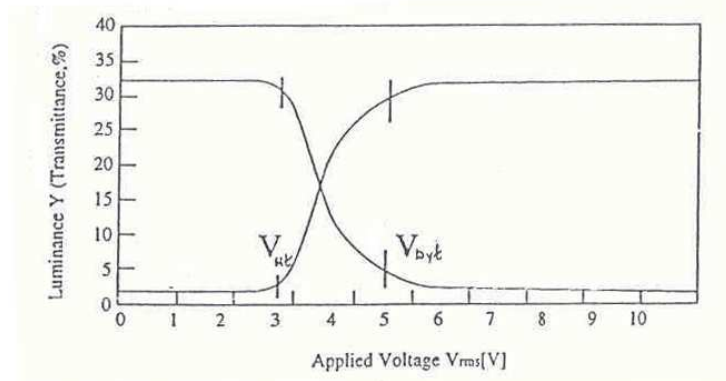


Rys. 8. Budowa typowej komórki displeja CK: 1 - płytki szklane, 2 - przezroczyste elektrody (np. SnO_2 lub In_2O_3), 3 - warstwa orientująca molekuły CK, 4 - przekładka dystansująca, 5 - ciekły

kryształ, 6 - polaryzatory.



Rys. 9. Schemat działania dysплеja opartego na efekcie skręconego nematyka - TN.



Rys. 10. Typowa charakterystyka elektrooptyczna dla efektu TN.

na powierzchni przezroczystych elektrod. Są to zwykle folie polimerowe o odpowiednio spreparowanych powierzchniach, co powoduje planarne ułożenie molekuł i odpowiednie ukierunkowanie ich długich osi. Jednakże warstwa górna i dolna orientują molekuly pod kątem prostym. Przy odpowiednio dobranej grubości warstwy nematyka d (takiej, że $\Delta n \cdot d \gg \lambda/4$, $d \approx 5 \div 15 \mu\text{m}$) wiązka światła spolaryzowana przez górny polaryzator ulega skręceniu zgodnie z ułożeniem molekuł w warstwie nematyka i swobodnie opuszcza komórkę przez dolny polaryzator, którego płaszczyzna polaryzacji ustawiona jest prostopadle do górnego. Sytuacja ta ulega całkowitej zmianie gdy włączone zostaje odpowiednio duże napięcie pomiędzy elektrodami (zwykle poniżej 10 V). Ponieważ użyty nematyk ma dodatnią anizotropię dielektryczną, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$, oddziaływanie momentu dipolowego z polem elektrycznym spowoduje równoległe ustawienie molekuł do wektora pola elektrycznego $\mathbf{E}$ i zniszczenie poprzedniej helikoidalnej struktury. W efekcie płaszczyzna polaryzacji wiązki światła nie ulegnie skręceniu i zostanie zaabsorbowana przez dolny polaryzator. W związku z tym standardowy obraz w efekcie TN to czarne symbole na jasnym tle. Zastosowanie filtrów barwnych może zmienić kolor symboli. Rys. 10 pokazuje typową charakterystykę elektrooptyczną dla efektu TN, tj. zależność transmisji światła przez komórkę TN od

przyłożonego napięcia. Przejście od jednego do drugiego stanu ma charakter progowy. Jednakże pewne nachylenie stromizny jest pożądane gdy chcemy regulować stopień szarości obrazu. Napięcie progowe dane jest wzorem

$$V_{pr}^2 \sim [(\kappa_{11} + \kappa_{33} - 2\kappa_{22})(\pi/2)^2]/\Delta\epsilon.$$

Po wyłączeniu napięcia stan komórki wraca do wyjściowego. Czasy przełączania takiej komórki wyrażają się następująco:

$$\text{czas włączania (narastania obrazu)} \quad \tau_{w^3} = \eta d^2 \left(\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} V^2 - \kappa \pi^2 \right)^{-1}$$

$$\text{czas wyłączania (zaniku sygnału)} \quad \tau_{wy^3} = \frac{\pi d^2}{\kappa \pi^2},$$

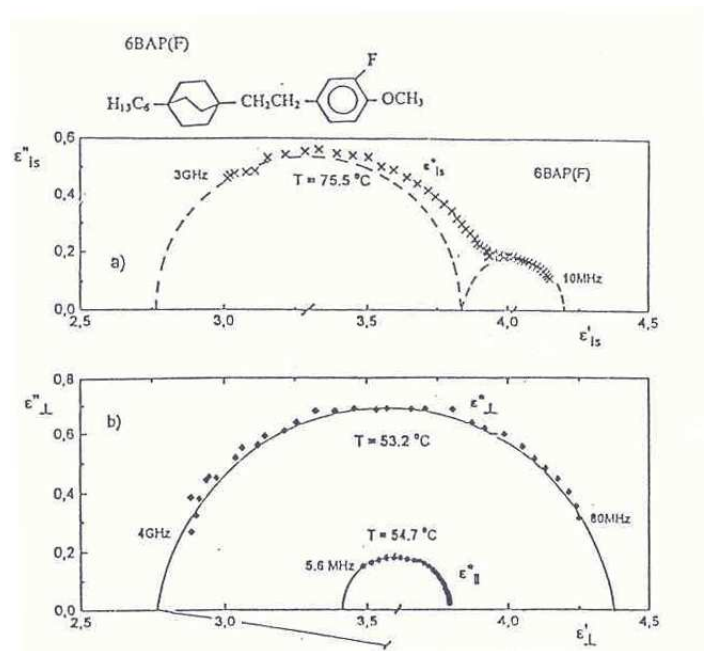
gdzie κ jest tu kombinacją liniową wszystkich trzech stałych sprężystości. Typowe czasy włączania to kilkadziesiąt, a wyłączania - kilkaset milisekund.

Istnieje jeszcze wiele innych efektów dających się sterować polem elektrycznym i dzięki temu wykorzystywanych do budowy displejów CK. Współcześnie szczególne znaczenie mają displeje oparte na ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych CK, dla których czasy przełączania są znacznie krótsze w porównaniu z efektem TN. Pozwala to budować płaskie ekrany telewizyjne. W takich przypadkach rolę komórek displeja spełniają tzw. piksele, których rozmiary są rzędu ułamków milimetra. Zasady działania różnego typu displejów CK można znaleźć w szeregu monografiach i artykułach (np. [3,5]).

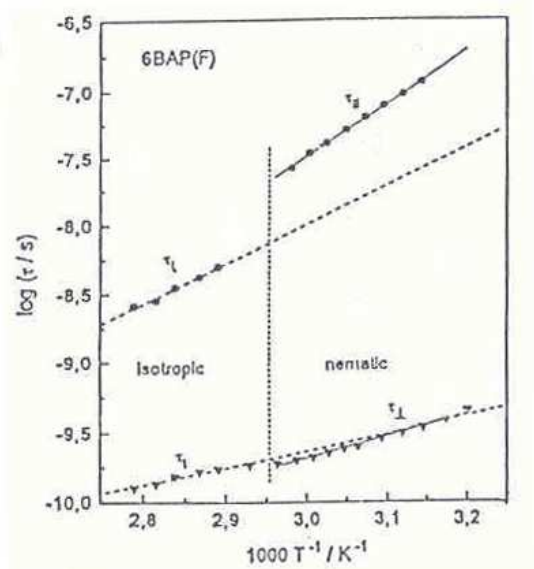
7. Dynamika molekularna w fazach CK

Pomimo znacznego niekiedy stopnia uporządkowania rotacyjnego i translacyjnego molekuł w fazach CK, istnieje duże prawdopodobieństwo wykonywania przez nie ruchów reorientacyjnych wokół głównych osi bezwładności. Dla prętopodobnych molekuł oczywistym jest, że rotacja wokół krótkiej osi będzie znacznie bardziej utrudniona, niż rotacja wokół długiej osi. Jedną z najefektywniejszych metod badania tych ruchów jest spektroskopia dielektryczna. Jest ona skuteczna oczywiście wtedy, gdy molekula posiada trwały moment dipolowy. Opis tej metody znaleźć można w załączonych materiałach. Wyniki pomiarów zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstości, $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, można przedstawić w formie tzw. diagramów Cole-Cole, na podstawie których można wyliczyć tzw. czas relaksacji dielektrycznej τ , którego odwrotność wskazuje jak często molekula wykonuje przeskoki rotacyjne ponad barierą potencjału, wynikającą z oddziaływań międzycząsteczkowych. Rys. 11 pokazuje diagramy Cole-Cole dla ciekłego kryształu o skróconej nazwie 6BAP(F) w fazie izotropowej i nematycznej. W fazie izotropowej obserwuje się dwa wyraźne procesy relaksacji odpowiadające rotacjom molekuł wokół osi krótkiej (prawy łuk okręgu) i wokół osi długiej (lewy łuk okręgu)². W fazie N dzięki odpowiedniej orientacji direktora w stosunku do pola mierzącego oba procesy mogły być mierzone oddzielnie. Stąd obliczono czasy τ dla obu wymienionych ruchów. Są one przedstawione na Rys. 12. Jak widać, skala czasowa dla obu ruchów różni się o ponad dwa rzędy wielkości. Ponadto przejście od fazy

² Inkrementy dielektryczne, $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, dla obu procesów wynikają z wielkości składowych momentu dipolowego w kierunku równoległym i prostopadłym do osi molekuly - zob. dalsze materiały.



Rys. 11. Diagramy Cole-Cole dla fazy izotropowej i nematicznej (dwie orientacje) 6BAP(F).



Rys. 12. Czasy relaksacji w funkcji odwrotności temperatury wyliczone z widm dielektrycznych otrzymanych dla 6BAP(F).

izotropowej do nematicznej skutkuje skokową zmianą czasu charakteryzującego rotację wokół osi krótkiej ($\tau_{\perp}$ i $\tau_{\parallel}$), natomiast rotacja wokół osi długiej jest prawie niezmienną ($\tau_{\perp}$ i $\tau_{\perp}$). Podobnie jest dla przejścia z fazy izotropowej do faz smektycznych, przy czym zmiany czasów relaksacji $\tau_{\perp}$ i $\tau_{\parallel}$ są znacznie większe.

Literatura

1. S. Urban, *Postępy Fizyki*, **24**, 177 (1973).
2. *Fizyka Chemiczna*, pod red. J.M. Janik, PWN, Warszawa 1989.
3. J. Żmija, J. Zieliński, J. Parka, E. Nowinowski-Kruszelnicki, *Displeje Ciekłokrystaliczne. Fizyka, Technologia i Zastosowanie*. PWN, Warszawa 1993.
4. *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 1 - 3, pod red. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
5. *Handbook of Liquid Crystals Research*, pod red. P.J. Collings i J. S. Patel, Oxford University Press, New York, Oxford 1997.

Stanisław Urban
Instytut Fizyki UJ

Stanisław Urban
Instytut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego
w Krakowie

STATYCZNA PRZENIKALNOŚĆ DIELEKTRYCZNA NEMATYKÓW

1. Wstęp

Statyczna przenikalność dielektryczna jest ważnym parametrem, który charakteryzuje odpowiedź układu na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne. Jej wartość jest określona przez rozkład ładunków elektrycznych w molekułach (substancje polarne i niepolarne), jak również przez oddziaływania międzycząsteczkowe (anizotropia ośrodka, korelacje międzymolekularne). W *nematykach* przenikalność dielektryczna jest wielkością *tensorową*. Wielkość i znak *anizotropii dielektrycznej* odgrywa istotną rolę w zastosowaniu nematyków do wytwarzania displejów (wyświetlaczy) ciekło-krystalicznych.

2. Podstawy teoretyczne

Zewnętrzne statyczne pole elektryczne $\mathbf{E}$ przyłożone do materiału dielektrycznego indukuje *polaryzację* $\mathbf{P}$ będącą momentem dipolowym jednostki objętości dielektryka. Dla słabych pól $\mathbf{P}$ jest proporcjonalne do pola $\mathbf{E}$ [1-4]

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (1)$$

gdzie ϵ_s jest względną przenikalnością (stałą) dielektryczną, χ podatnością dielektryczną, zaś ϵ_0 przenikalnością dielektryczną próżni (w układzie cgsE $1/\epsilon_0 = 4\pi$). Wszystkie powyższe wielkości odnoszą się do makroskopowych objętości ośrodka dielektrycznego. Stała dielektryczna może być zdefiniowana jako $\epsilon_s = C/C_0$, gdzie C i C_0 są odpowiednio pojemnościami kondensatora wypełnionego dielektrykiem i pustego. Tak więc pomiar ϵ_s sprowadza się do pomiaru pojemności.

Polaryzacja $\mathbf{P}$ pochodzi z dwóch głównych źródeł. Po pierwsze, pole elektryczne wywołuje względne przemieszczenie atomów i gęstości elektronowych (jest to tzw. polaryzacja deformacyjna). Ten wkład jest stosunkowo mały (w szczególności przemieszczenia atomów mogą być pominięte) i odpowiednia względna przenikalność, ϵ_∞ , może być przybliżona przez kwadrat współczynnika załamania światła, $\epsilon_\infty \approx n^2$. Drugi przyczynek jest determinowany przez trwałe momenty dipolowe μ molekuł, jeśli posiadają one swobodę rotacyjną. Jest to powodowane tendencją do równoległego ustawiania się momentów dipolowych względem pola. Zwykle ten wkład ma dominujący wpływ na dielektryczne własności układów molekularnych.

Jeśli układ składa się z N_0 identycznych molekuł ($N_0 = \rho N_A / M_{cz}$ jest liczbą molekuł w jednostce objętości, N_A - stała Avogadro, ρ - gęstość, M_{cz} - masa cząsteczkowa), to polaryzacja może być wyrażona jako

$$\mathbf{P} = N_0 \alpha_c \mathbf{E}_{lok}, \quad (2)$$

gdzie α_c jest całkowitą *polaryzowalnością* zawierającą polaryzowalność deformacyjną α_∞ i polaryzowalność dipolową $\alpha_d = \mu^2/(3k_B T)$ [1-3] (k_B - stała Boltzmanna). E_{lok} jest polem lokalnym, które jest większe od zewnętrznego pola E . Kombinując powyższe równania otrzymujemy relację pomiędzy wielkościami makroskopowymi i mikroskopowymi,

$$\varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E = N_0 \alpha E_{lok}. \quad (3)$$

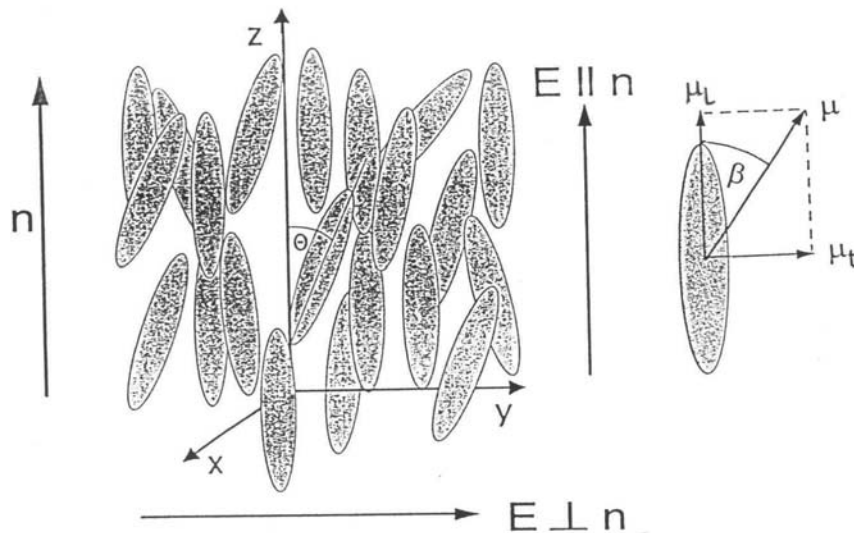
Związek pomiędzy polem lokalnym i polem zewnętrznym jest kluczowym problemem fizyki dielektryków i w ogólności nie został rozwiązany. W przypadku izotropowych niezasocjowanych cieczy powszechnie stosowane jest równanie wyprowadzone przez Onsagera [5], które łączy parametry molekularne z makroskopową stałą dielektryczną

$$\varepsilon_0(\varepsilon_s - 1) = N_0 F \cdot h \cdot \left(\alpha + F \frac{\mu_{ef}^2}{3k_B T} \right). \quad (4)$$

W modelu Onsagera dipolowa molekula zajmuje sferyczną wnękę o promieniu a taką, że molekuly wypełniają przestrzeń: $4\pi N_0 a^3/3 = 1$. Ciągły i nieskończony ośrodek jest polaryzowany przez molekulę wytwarzając pole reakcji F . Ponadto molekula jest polaryzowana przez pole wnęki charakteryzowane przez parametr h . Parametry te są dane przez

$$F = \frac{(2\varepsilon + 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon + n^2)} = \frac{1}{1 - f\alpha}; \quad f = \frac{N_0}{3\varepsilon_0} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}; \quad h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}$$

Dla ośrodka anizotropowego, jakim jest faza nematyczna (N), przenikalność dielektryczna jest wielkością tensorową. Dzięki symetrii osiowej fazy N mamy do czynienia z dwiema głównymi składowymi przenikalności, $\varepsilon_{||}$ i $\varepsilon_{\perp}$, które definiują anizotropię dielektryczną $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$. Przenikalność $\varepsilon_{||}$ jest mierzona jeśli pole elektryczne E jest równoległe do direktora n , $E \parallel n$, podczas gdy $\varepsilon_{\perp}$ odpowiada geometrii prostopadłej $E \perp n$ (Rys. 1).



Rys. 1. Geometria eksperymentu dielektrycznego w fazie nematycznej. Orientacje wydłużonych molekul są statystycznie rozłożone wokół direktora n z średnim kątem θ , definiującym parametr porządku $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$. Molekula posiada moment dipolowy μ tworzący kąt β z osią długą, co prowadzi do pojawienia się składowej podłużnej $\mu_{||}$ i poprzecznej $\mu_{\perp}$. Pole mierzące E może być albo równoległe ($E \parallel n$) albo prostopadłe ($E \perp n$) do direktora, który może być ustanowiony przez silne pole magnetyczne ($B \geq 0.4$

T), przez stałe pole elektryczne ($E_b \geq 300$ V/cm, por. Rys. 2c), lub przez odpowiednio przygotowane powierzchnie elektrod.

Ogólną interpretację anizotropii dielektrycznej jako funkcję parametrów molekularnych podali W. Maier i G. Meier [6]. Rozszerzyli oni teorię Onsagera na fazę nematyczną. Dla uproszczenia, molekuly ciekłego kryształu potraktowano jako sfery, ale ich polaryzowalność jest anizotropowa ze składowymi podłużną α_l i poprzeczną α_t . Punktowy moment dipolowy μ znajduje się w centrum molekuly i tworzy kąt β z długą osią molekularną (Rys. 1). Otoczenie molekuly traktowane jest jako ośrodek ciągły, co ogranicza stosowalność modelu do przypadku, gdy $|\Delta\epsilon| \ll \bar{\epsilon}$, gdzie $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ jest średnią przenikalnością. Ponadto, porządek nematyczny charakteryzowany przez *parametr porządku* $S = (\langle 3\cos^2\theta \rangle - 1)/2$ nie wykazuje zależności od pola zewnętrznego. Na tej podstawie Maier i Meier (M-M) otrzymali następujące równania na główne składowe przenikalności i anizotropię dielektryczną fazy nematycznej

$$(\epsilon_{||} - 1) = \epsilon_0^{-1} N_0 \cdot F \cdot h \cdot \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu_{ef}^2}{3k_B T} [1 - (1 - 3\cos^2 \beta)S] \right\} \quad (5)$$

$$(\epsilon_{\perp} - 1) = \epsilon_0^{-1} N_0 \cdot F \cdot h \cdot \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \Delta\alpha S + F \frac{\mu_{ef}^2}{3k_B T} [1 + \frac{1}{2} (1 - 3\cos^2 \beta)S] \right\}, \quad (6)$$

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}) = \epsilon_0^{-1} N_0 \cdot F \cdot h \cdot [\Delta\alpha - F \frac{\mu_{ef}^2}{2k_B T} (1 - 3\cos^2 \beta)S], \quad (7)$$

gdzie $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$ i $\bar{\alpha} = (\alpha_l + 2\alpha_t)/3$. Parametry pola lokalnego F i h w modelu M-M są wyrażone poprzez średnią polaryzowalność $\bar{\alpha}$ i średnią przenikalność $\bar{\epsilon}$.

Bardziej realne kształty molekuł ciekłych kryształów oraz anizotropia ośrodka były rozważane w wielu teoriach (np. [1,7,8]). Jednakże użyteczność otrzymanych równań jest wątpliwa z powodu drastycznych założeń odnośnie parametru porządku lub anizotropii polaryzowalności molekuł.

3. Korelacje dipolowo-dipolowe

Zarówno w teorii Onsagera dla ośrodków izotropowych, jak i w jej rozszerzeniu przez Maiera i Meiera na fazę nematyczną, zaniedbano krótko-zasięgowe korelacje dipolowo-dipolowe mogące mieć istotny wpływ na parametry dielektryczne układów. Dlatego efektywny moment dipolowy μ_{ef} w równaniach (4) - (7) nie może być identyfikowany z jego wartością μ mierzona w stanie gazowym [9]. Korelacje takie były uwzględnione w teorii Fröhlicha [4], który uogólnił wcześniejsze modelowe podejście do problemu przez Kirkwooda [10]. Fröhlich wprowadził czynnik korelacji dipolowo-dipolowych (znany jako czynnik Fröhlicha-Kirkwooda g) w postaci

$$g = 1 + \sum_{i,j} \frac{\langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle}{\mu^2} \quad (8)$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie molekuly. W pracach Dunmura i wsp. (np. [11]) wykazano, że pręto-podobne molekuly zanurzone w ośrodku anizotropowym charakteryzowanym przez parametr porządku S wykazują anty-równoległe korelacje dla dipoli skierowanych wzdłuż

długiej osi ($g_{\parallel} < 1$) i równoległe korelacje dla poprzecznych dipoli ($g_{\perp} > 1$). Zwykle czynnik g oblicza się jako

$$g_{\parallel} = (\mu_{\parallel})^2 / \mu_l^2, \quad g_{\perp} = (\mu_{\perp})^2 / \mu_t^2, \quad (9)$$

gdzie $\mu_{\parallel} = \mu_{ef}^2 [1 - (1 - 3\cos^2\beta)]S$ oraz $\mu_{\perp} = \mu_{ef}^2 [1 + (1 - 3\cos^2\beta)/2]S$ (por. równ. (5) i (6)), zaś μ_l i μ_t są podłużną i poprzeczną składową momentu dipolowego (zob. Rys. 1). Tak więc czynniki korelacji zależą od aktualnego parametru porządku.

Badania dielektryczne wielu silnie polarnych substancji wskazują, że oddziaływania dipolowo-dipolowe odgrywają istotną rolę w określaniu własności dielektrycznych substancji ciekło-krystalicznych w fazach nematycznej i izotropowej, jak również w roztworach (np. [11-14]). Szczególnie związki z grupą cyjanową -CN wykazują znaczny stopień zasocjowania prowadzący do $g_{\parallel} < 1$. Ze wzrostem temperatury czynnik g dąży do jedności, chociaż antyrównoległe korelacje przeżywają do fazy izotropowej [15]. Również wzrost ciśnienia destabilizuje wyraźnie takie korelacje [14].

4. Typowe przykłady

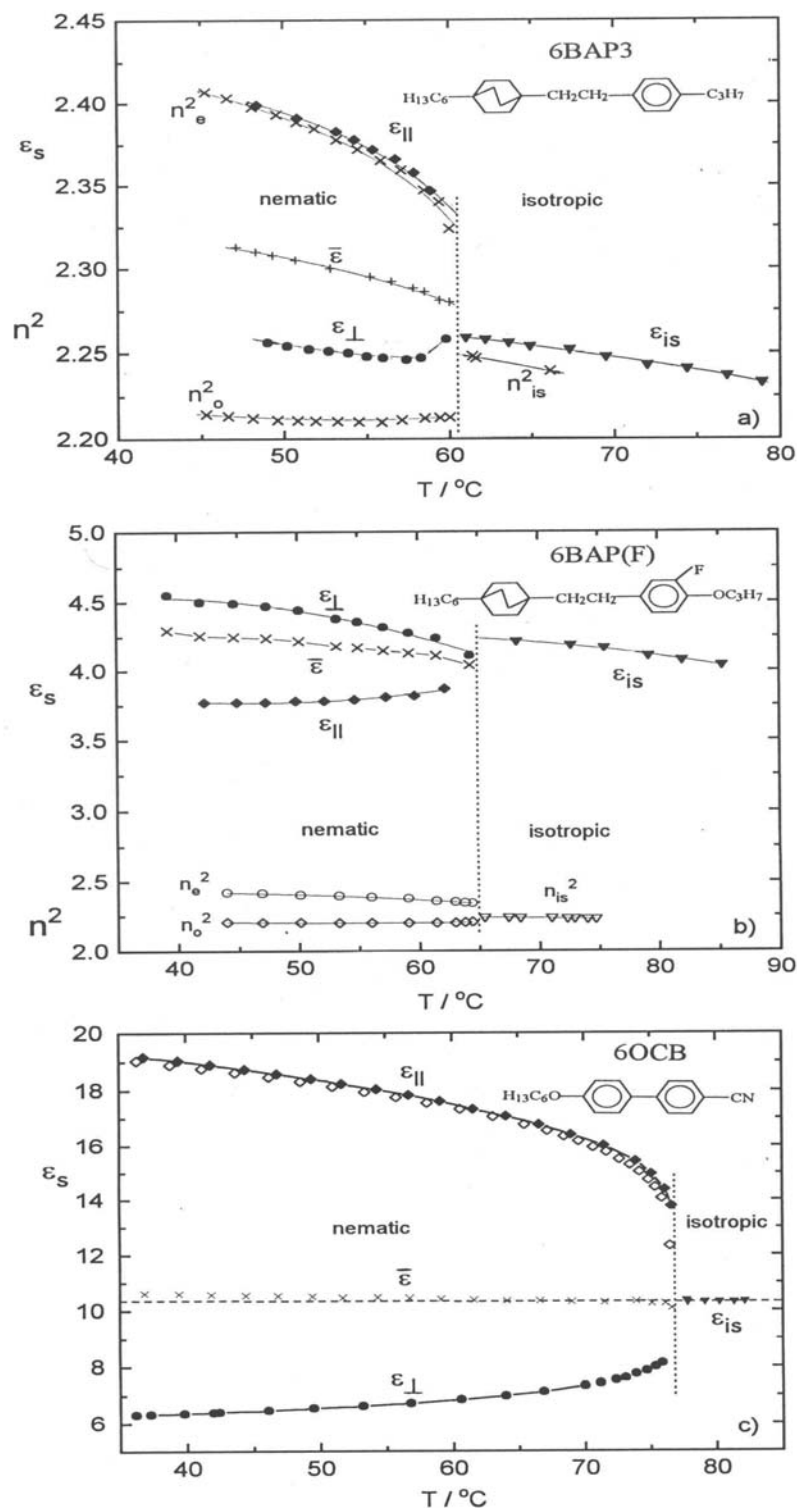
Zgodnie z równaniem (7) w przypadku $\mu = 0$ (molekuły niepolarne) anizotropia dielektryczna jest określona przez anizotropię polaryzowalności $\Delta\alpha$, która jest zawsze dodatnia dla pręto-podobnych molekuł. Dla molekuł polarnych ($\mu > 0$) anizotropia $\Delta\epsilon$ zależy od wartości momentu dipolowego oraz kąta β (por. Rys. 1 i wzór (7)). Wkład dipolowy do $\Delta\epsilon$ jest dodatni dla $\beta < 54.7^\circ$ i ujemny dla $\beta > 54.7^\circ$, zaś znak anizotropii zależy od względnej wielkości obu składowych. Przykłady temperaturowych zależności przenikalności dielektrycznych dla substancji o różnym stopniu polarności przedstawione są na Rys. 2a, b, c.

W molekułe 6BAP3 (Rys. 2a) nie ma grup polarnych i dlatego przenikalności są porównywalne z kwadratem odpowiednich współczynników załamania światła [16]. Średnia przenikalność $\bar{\epsilon}$ w fazie N jest większa od wartości ekstrapolowanej z fazy izotropowej $\epsilon_{is}(T)$ z powodu wzrostu gęstości w punkcie klarowania. W przypadku 6BAP(F) (Rys. 2b) molekuła posiada dwie grupy polarne dające wypadkowy moment ok. 2.3 D [1D (debaj) = 3.334×10^{-30} C m = 1×10^{-18} cgsE], odchylony o około 68° od długiej osi molekularnej [17]. Dlatego substancja ta wykazuje ujemną anizotropię dielektryczną, zaś składowe przenikalności dielektrycznej są wyraźnie większe od odpowiednich wartości n^2 . 6OCB (Rys. 2c) jest reprezentantem szerokiej grupy związków *para*-cyjanofenyłowych mających duży podłużny moment dipolowy $\mu_{\parallel} \sim 4.5$ D. Badania dielektryczne takich związków [18] wskazują, że μ jest odchylony od długiej osi o niewielki kąt β rzędu $20^\circ - 30^\circ$, w zależności od struktury rdzenia molekularnego i długości grupy końcowej. Dodatnia anizotropia dielektryczna jest bardzo duża a przenikalności znacznie przewyższają n^2 . Związki takie wykazują silne antyrównoległe korelacje dipolowo-dipolowe, które objawiają się m.inn. jako niewielki ujemny skok $\bar{\epsilon}$ w przejściu fazowym faza izotropowa - faza nematyczna (np. [12]). Warto zauważyć, że próbka 6OCB może być równie dobrze orientowana przez odpowiednio silne pola magnetyczne jak i elektryczne (dla geometrii $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$) - zob. Rys. 2c.

5. Analiza równań Maiera - Meiera

Równania (5) - (7) są powszechnie używane jako podstawa molekularnej interpretacji statycznej przenikalności dielektrycznej nematyków. Parametry N , F i h w równaniach M-M słabo zmieniają się z temperaturą. Dlatego wkład do $\Delta\epsilon$ od anizotropii polaryzowalności $\Delta\alpha$ zmienia się z

T jak $S(T)$, podczas gdy wkład od polaryzowalności dipolowej zmienia się jak $S(T)/T$. Kluczową wielkością niezbędną do analizy równań M-M jest znajomość parametru porządku $S(T)$. Ponieważ porządek orientacyjny molekuł wpływa na wiele własności fizycznych układu, różne metody eksperymentalne są stosowane do wyznaczania parametru porządku.



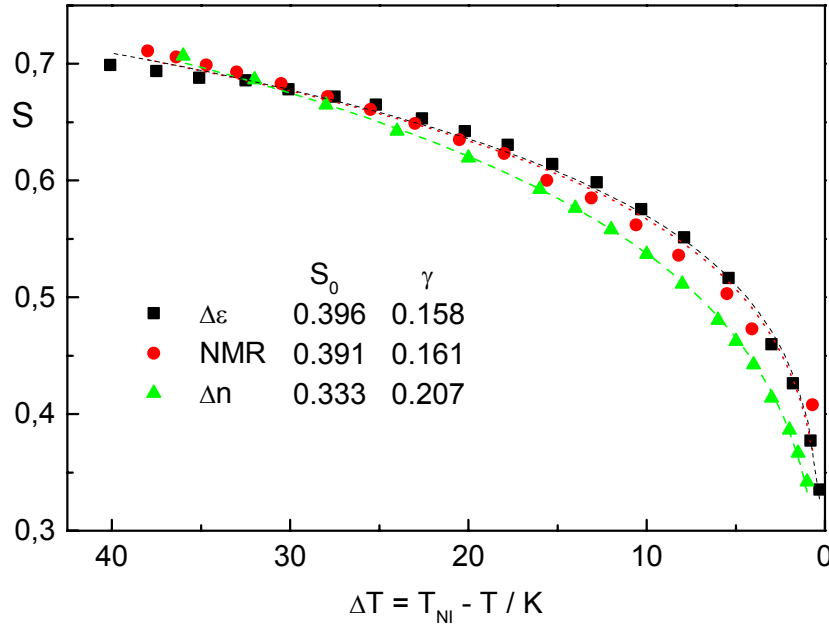
Rys. 2. Przenikalności dielektryczne i kwadraty współczynnika załamania w fazie nematycznej i izotropowej typowych substancji ciekło-kryształicznych: a) niepolarniej, b) polarnej z momentem dipolowym średniej wielkości ($\mu \approx 2.3$ D) odchylonym o kąt $\beta \approx 68^{\circ}$, c) silnie polarnej z momentem $\mu \approx 4.6$ D odchylonym o niewielki kąt względem osi długiej ($\beta \approx 30^{\circ}$). W przypadku 6OCB składowa $\epsilon_{||}$ mierzona była przy dwu

polach orientujących: $B = 0.7$ T (pełne punkty) i $E = 2500$ V/cm (puste punkty); dla substancji tej nie pokazano wartości n^2 jako że są one znacznie mniejsze od przenikalności.

Najczęściej stosowanymi i najbardziej wiarygodnymi metodami są: kwadrupolowy rezonans magnetyczny (do czego niezbędna jest deuteracja wybranych fragmentów molekuly), anizotropia podatności magnetycznej, anizotropia współczynnika załamania światła, a także pomiary czasów relaksacji dielektrycznej w fazie N i fazie izotropowej. Bardziej szczegółową dyskusję zalet i ograniczeń metod pomiarowych w tym aspekcie znaleźć można w pracach [19-23]. Dla celów numerycznej analizy różnych wielkości zależnych od S wygodniej jest posługiwać się równaniem zaproponowanym przez Hallera

$$S(\Delta T) = S_0 (T_{NI} - T)^\gamma, \quad (10)$$

gdzie $\Delta T = T_{NI} - T$, zaś parametry S_0 i γ są wyznaczone z dopasowania równania (10) do wyników eksperymentalnych (Rys. 3). Przyjmuje się, że $S_0 \approx (T_{NI})^{-\gamma}$. Jak widać, zgodność wyników z różnych metod jest zadowalająca. Podobnie jest dla wielu innych substancji w fazie nematycznej [22,23].



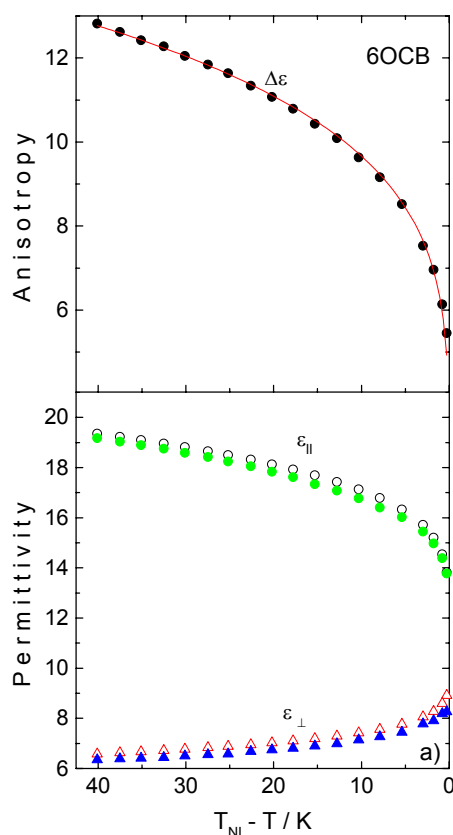
Rys. 3. Zależność parametru porządku S od względnej temperatury $\Delta T = T_{NI} - T$ dla 6OCB, wyznaczonego z pomiaru anizotropii dielektrycznej (por. Rys. 2c), metodą magnetycznego rezonansu kwadrupolowego [20] (NMR) oraz z pomiaru anizotropii optycznej $\Delta n = n_e - n_o$ [16]. Do punktów dopasowano równanie (10) z parametrami podanymi na rysunku.

Weźmy pod uwagę wyniki pomiarów przenikalności dielektrycznej 6OCB przedstawione na Rys. 2c. Anizotropię $\Delta\epsilon(T)$ można analizować przy pomocy następującego równania (por. wzór (7))

$$\Delta\epsilon^{MM}(\Delta T) = \epsilon_0^{-1} N_0(\Delta T) F(\Delta T) h(\Delta T) [\Delta\alpha - F(\Delta T) A(\Delta T) (g_0 - g_t \Delta T) B] S(\Delta T), \quad (11)$$

gdzie $A = \mu^2 / 2k_B T$, $\Delta T = T_{NI} - T$, $B = 1 - 3\cos^2\beta$, $g = g_0 - g_t \Delta T$. Biorąc pod uwagę eksperymentalne wartości $\rho(\Delta T)$, $\Delta\alpha$, α , μ oraz $S(T)$ można dofitować równanie (11) do punktów eksperymentalnych, traktując B oraz $g(T)$ jako parametry swobodne. Linia ciągła na Rys. 4a pokazuje, że procedura taka daje bardzo dobry wynik w całym zakresie temperatur fazy nematycznej. Wartość kąta $\beta \approx 26^\circ$ wydaje się rozsądna biorąc pod uwagę budowę chemiczną

molekuły 6OCB (Rys. 2c). Również przyjęcie liniowej zmiany czynnika korelacji dipolowo-dipolowej z temperaturą zgodna jest z innymi wynikami badań dielektrycznych ciekłych kryształów nematicznych [16,21].



Rys. 4. a) Dopasowanie równania (11) do zmierzonych wartości anizotropii dielektrycznej w fazie nematicznej 6OCB, z parametrami $B = -1.425$ ($\beta \approx 26^\circ$), $g = 0.79 - 0.005 \times \Delta T$. b) Porównanie zmierzonych (pełne punkty) i obliczonych z równań (5) i (6) składowych przenikalności dielektrycznej z uwzględnieniem powyższych parametrów (puste punkty).

Weźmy pod uwagę równania (5) i (6) i obliczmy wartości $\epsilon_{||}^{MM}$ i $\epsilon_{\perp}^{MM}$ biorąc uzyskane wyżej parametry B i $g(T)$. Wyniki obliczeń pokazane są na Rys. 4b (puste punkty). Jak widać, równania M - M dają całkiem dobry opis eksperymentalnych zależności anizotropii $\Delta\epsilon(T)$ a następnie pozwalają odtworzyć składowe tensora przenikalności $\epsilon_{||}$ i $\epsilon_{\perp}$ w dobrej zgodności z bezpośrednimi wynikami pomiarów. Jest tak pomimo dość istotnej sprzeczności pomiędzy założeniami modelowymi a faktycznymi własnościami fizycznymi analizowanego ciekłego kryształu.

6. Wnioski

Własności stałej dielektrycznej fazy nematicznej są determinowane przez parametry molekularne (μ , β , $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$), oddziaływania międzymolekularne (charakteryzowane m. inn. przez czynnik g Fröhlicha-Kirkwooda), gęstość oraz parametr porządku S . Pomimo licznych założeń i uproszczeń przy opisie ośrodka anizotropowego jakim jest nematyk, teoria Maiera-Meiera może być bardzo użyteczna dla dyskusji związków pomiędzy mikroskopowymi i makroskopowymi wielkościami charakteryzującymi fazę nematiczną. W szczególności pozwala oszacować wielkość

kąta β , jaki tworzy moment dipolowy z długą osią rozumianą jako oś najmniejszego momentu bezwładności molekuly.

7. Literatura

- [1] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk [Theory of dielectric polarization, vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1973]
- [2] A. Chelkowski [Dielectric Physics, PWN, Warszawa 1993]
- [3] P. Debye [Polar Molecules, Chemical Catalogue Co., New York 1929]
- [4] H. Fröhlich [Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1949]
- [5] L. Onsager [J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936)]
- [6] W. Maier and G. Meier [Z. Naturforsch. **16a**, 262, 470 (1961)]
- [7] P. Bordewijk [Physica, **75**, 146 (1974)]
- [8] W. H. de Jeu [Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York 1980, Chap. 5]
- [9] L. G. P. Dalmolen, S. J. Picken, A. F. de Jong, and W. H. de Jeu [J. de Phys. **46**, 1443 (1985)]
- [10] J. G. Kirkwood [J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939)]
- [11] K. Toriyama, S. Sugimori, K. Moriya, D.A. Dunmur, and R. Hanson [J. Phys. Chem. **100**, 307 (1996)]
- [12] J. Jadżyn and P. Kędziora [Mol. Cryst. Liq. Cryst., **145**, 17 (1987)]
- [13] P. Kędziora, J. Jadżyn, and P. Bonnet [Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **97**, 864 (1993)]
- [14] S. Urban and A. Würflinger [Adv. Chem. Phys., **98**, 147 (1997)]
- [15] M. J. Bradshaw and E. P. Raynes [Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **72**, 73 (1981)]
- [16] S. Urban, J. Kędzierski, and R. Dąbrowski, [Z. Naturforsch., **55a**, 449 (1999)]
- [17] S. Urban, B. Gestblom, R. Dąbrowski, and H. Kresse, [Z. Naturforsch., **53a**, 134 (1998)]
- [18] S. Urban, B. Gestblom, and A. Würflinger [Mol. Cryst. Liq. Cryst., **331**, 1973 (1999)]
- [19] S. Urban, A. Würflinger, and B. Gestblom, [Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, 2787 (1999)]
- [20] R.Y. Dong and G. Ravindranath [Liq. Cryst. **17**, 47 (1994)]
- [21] J. Jadżyn, S. Czerkas, G. Czechowski, A. Burczyk, and R. Dąbrowski, [Liq. Cryst., **26**, 437 (1999)]
- [22] S. Urban, B. Gestblom, W. Kuczyński, and S. Pawlus, [Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 924 (2003)]
- [23] S. Urban, B. Gestblom, S. Pawlus, [Z. Naturforsch., **58a**, 357 (2003)]