



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

«Δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι γραφενίου:  
αυτο-οργάνωση και δυναμική»

**ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

*Ιωάννινα – 2014*





## «Δισκόμερφοι υγροί κρύσταλλοι γραφενίου: αυτο-οργάνωση και δυναμική»

ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

*Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.*



«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»






ΠΡΑΚΤΙΚΟ

ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ, ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ  
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σήμερα Δευτέρα 29-9-2014, ώρα 13:00 στην αίθουσα σεμιναρίων του Τμήματος Φυσικής, κτίριο Φ2 – 3<sup>ος</sup> όροφος στη Δουρούτη, πραγματοποιείται, σύμφωνα με το άρθρο 36 του Π.Δ. 1268/82, η διαδικασία της δημόσιας παρουσίασης, εξέτασης και αξιολόγησης της διδακτορικής διατριβής του υποψήφιου διδάκτορα **κ. Χρήστου Γρηγοριάδη**.

Την Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή, που συγκροτήθηκε με απόφαση της Γενικής Συνέλευσης του Τμήματος Φυσικής (συν. 441/23-6-14), αποτελούν οι:

- 1) Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 2) Θεοδώρου Θεόδωρος, Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. 
- 3) Λύκος Χρήστος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου της Βιέννης.
- 4) Αυγερόπουλος Απόστολος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. 
- 5) Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 6) Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 7) Παπανικολάου Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. 

Από τα 7 μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής είναι παρόντα τα 5 ενώ συμμετέχουν με τηλεδιάσκεψη οι κ.κ. Θ. Θεοδώρου (Αθήνα) και Χ. Λύκος (Βιέννη).

Το θέμα της διατριβής που εκπόνησε ο **κ. Χρήστος Γρηγοριάδης** και που παρουσίασε σήμερα είναι:

**«Δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι γραφενίου: αυτο-οργάνωση και δυναμική»**

Ο Πρόεδρος της Εξεταστικής Επιτροπής, Καθηγητής κ. Γ. Φλούδας, καλεί τον υποψήφιο να αναπτύξει το θέμα της διατριβής.

Ακολούθησε η ανάπτυξη και παρουσίαση του θέματος από τον υποψήφιο.

Στη συνέχεια, αφού ο υποψήφιος απαντά σε σχετικές ερωτήσεις, η Εξεταστική Επιτροπή αποσύρεται και εισέρχεται στη διαδικασία αξιολόγησης του υποψηφίου και της τελικής κρίσης της διατριβής.

Μετά από συζήτηση, η εξεταστική επιτροπή, κατέληξε στα ακόλουθα:

1. Διαπιστώνει ότι:

- α) Η παρουσίαση και ανάπτυξη του θέματος της διδακτορικής του διατριβής ήταν άριστη.
- β) Η επιστημονική κατάρτιση του υποψηφίου είναι πλήρης.
- γ) Η συγγραφή της διατριβής έγινε με τρόπο που δείχνει μεθοδικότητα και ενημέρωση του υποψηφίου πάνω στη βιβλιογραφία τη σχετική με το θέμα της διατριβής.

2. Κρίνει ότι:







- α) Η διατριβή είναι προϊόν μακρόχρονης κοπιώδους προσπάθειας και καταλήγει σε σημαντικά αποτελέσματα τα οποία προάγουν την επιστήμη.
- β) Από την διατριβή του υποψηφίου έχουν προκύψει δώδεκα (12) δημοσιεύσεις σε περιοδικά με κριτές (*ACS Nano, Adv. Materials, JACS, Soft Matter, Macromolecules, J. Phys. Chem. B,...*)
- γ) Η επάρκεια του υποψηφίου στο γνωστικό αντικείμενο της διατριβής είναι πλήρης.

Με βάση τα ανωτέρω τα μέλη της Επιτροπής εγκρίνουν ομόφωνα τη διδακτορική διατριβή του **κ. Χρήστου Γρηγοριάδη** και εισηγούνται ανεπιφύλακτα και ομόφωνα την απονομή του τίτλου του διδάκτορα με βαθμό **ΑΡΙΣΤΑ**.



Γ. Φλούδας,  
Καθηγητής  
(Επιβλέπων)

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

- 1)   
Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής
- 2)   
Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής
- 3)   
Θεοδώρου Θεόδωρος, Καθηγητής
- 4)   
Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής
- 5)   
Λύκος Χρήστος, Καθηγητής
- 6)   
Παπανικολάου Νικόλαος, Αν. Καθηγητής



Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 416<sup>Α</sup>/ 1 – 4 – 2013

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Φλούδας Γεώργιος

Μέλη: Θεοδώρου Θεόδωρος

Λύκος Χρήστος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 416/ 1 – 4 – 2013

Θέμα: «Δισκόμερφοι υγροί κρύσταλλοι γραφενίου: αυτο-οργάνωση και δυναμική»

#### ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΗΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

---

441/ 23 – 6 – 2014

1. Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής
2. Ευαγγελάκης Γεώργιος, Καθηγητής
3. Θεοδώρου Θεόδωρος, Καθηγητής
4. Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής
5. Λύκος Χρήστος, Καθηγητής
6. Παπανικολάου Νικόλαος, Αν. Καθηγητής
7. Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 29 – 9 – 2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος  
Ρίζος Ιωάννης, Αν. Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος  
Ελένη Νικολάκη

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθ. Γ. Φλούδα για την υπόδειξη του θέματος, την συνεχή καθοδήγηση και την ουσιαστική υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής, βασισμένη στη μεταπτυχιακή καθώς και προπτυχιακή συνεργασία μας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδακτορικό φοιτητή N. Haase και τον Prof. Dr. K. Müllen του Max-Planck Institute for Polymer Research (MPI-P) για τη σύνθεση των νέων δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων τύπου HBC. Επίσης, την ομάδα του Prof. Y.-H. Geerts του Laboratoire de Chimie des Polymères, (ULB, Belgium) για τη σύνθεση των ειδικά τροποποιημένων ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων τύπου BTBT.

Ευχαριστώ το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την οικονομική υποστήριξη μέσω του Ερευνητικού Έργου: Ηράκλειτος II.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τους συναδέλφους υποψηφίους διδάκτορες για την άψογη συνεργασία στο εργαστήριο, καθώς και τον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γ. Τσουμάνη για την άρτια τεχνική υποστήριξη.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και ιδιαίτερα στην Ντιάνα για την ενθάρρυνση, συνεχή συμπαράσταση και υπομονή τους.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>Πρακτικό</b> .....	<b>i</b>
<b>Επταμελής Επιτροπή</b> .....	<b>iii</b>
<b>Ευχαριστίες</b> .....	<b>iv</b>
<b>Περιεχόμενα</b> .....	<b>v</b>
<b>Περίληψη</b> .....	<b>ix</b>
<b>Κεφάλαιο 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.1.1 Τι είναι οι Υγροί Κρύσταλλοι (ΥΚ) .....	1
1.1.2 Ταξινόμηση των μεταβάσεων φάσεων .....	3
1.1.3 Θεωρία του μετασχηματισμού των φάσεων .....	4
1.2 Δισκόμορφοι υγροί Κρύσταλλοι (ΔΥΚ) .....	6
1.2.1 Οι μεσοφάσεις των ΔΥΚ .....	9
1.2.1.1 Νηματική μεσοφάση ΔΥΚ .....	9
1.2.1.2 Κιονικές μεσοφάσεις ΔΥΚ .....	10
1.2.1.3 Φυλλοειδείς μεσοφάσεις ΔΥΚ .....	12
1.2.2 Αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών .....	12
1.2.2.1 Δομή .....	12
1.2.2.2 Δυναμική .....	17
1.3 Ραβδόμορφοι υγροί Κρύσταλλοι (ΡΥΚ) .....	22
1.3.1 Τάξη προσανατολισμού των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (ΡΥΚ) .....	22
1.3.2 Μεσοφάσεις ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (ΡΥΚ) .....	25
1.3.2.1 Σμηκτική μεσοφάση (Smectic, Sm) .....	25
1.3.2.2 Νηματική μεσοφάση (N) .....	26
1.3.2.3 Χειρόμορφες κεκλιμένες (επικλινείς) μεσοφάσεις .....	29
1.3.2.4 Οργάνωση των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων σε επιφάνειες .....	29
1.3.3 Αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών των ΡΥΚ .....	30
1.3.3.1 Επίδραση του μεγέθους του πυρήνα και της αρωματικότητας του στην ευκινησία των φορέων – η επιλογή του πυρήνα BTBT .....	31
1.3.3.2 Αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών σε ραβδόμορφους υγρούς κρυστάλλους του τύπου BTBT .....	33
1.4 Σκοπός της παρούσας εργασίας .....	40
1.5 Αναφορές .....	42
<b>Κεφάλαιο 2 – Πειραματικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού</b> .....	<b>49</b>
2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (ΔΦ) .....	49
2.1.1 Εισαγωγή .....	49
2.1.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου .....	50
2.1.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου .....	53
2.1.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Ο μηχανισμός Debye .....	56
2.1.5 Ενεργός διπολική ροπή μορίων σε μη πολικούς διαλύτες .....	58

2.1.6 Πειραματική διάταξη .....	59
2.1.7 Ανάλυση των μετρήσεων .....	61
2.2 Ρεολογία .....	63
2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ) .....	66
2.4 Θερμοδυναμικές μετρήσεις Πίεσης - Όγκου - Θερμοκρασίας (Pressure - Volume - Temperature PVT) .....	68
2.5 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες .....	68
2.6 Πολωτική οπτική μικροσκοπία POM .....	71
2.7 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) .....	71
2.8 Αναφορές .....	73

### **Κεφάλαιο 3 – Επίδραση διπολικής ροπής στη θερμοδυναμική, την αυτο-οργάνωση και τη δυναμική ΔΥΚ .....**

3.1 Επίδραση των διπόλων στην αυτο-οργάνωση .....	75
3.1.1 Δομή .....	75
3.1.2 Εξάρτηση των δομικών παραμέτρων από τη θερμοκρασία .....	78
3.1.3 Αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολής στους ΔΥΚ τύπου HBC (περίπτωση HBC-I) .....	80
3.2 Επίδραση του διπόλου στη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων .....	84
3.3 Επίδραση του διπόλου στη δυναμική .....	91
3.3.1 Εξάρτηση της ενεργού διπολικής ροπής από τη συγκέντρωση σε διαλύματα HBC .....	91
3.3.2 Μοριακή και υπερμοριακή δυναμική .....	92
3.4 Συμπεράσματα .....	101
3.5 Κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων .....	102
3.5.1 Εισαγωγή .....	102
3.5.2 Μελέτη της αυτο-οργάνωσης με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X .....	102
3.5.3 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με την βοήθεια ΔΦ .....	108
3.5.4 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με την βοήθεια της ρεολογίας .....	110
3.5.5 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με την βοήθεια FT-IR .....	111
3.5.6 Κινητικός χάρτης μετασχηματισμού των φάσεων .....	115
3.6 Συμπεράσματα της κινητικής μετασχηματισμού των φάσεων .....	117
3.7 Αναφορές .....	118

### **Κεφάλαιο 4 – Επίδρασης της συμμετρίας και της διπολικής ροπής στις ιδιότητες ΡΥΚ .....**

4.1 Εισαγωγή .....	122
4.2 Μελέτη Α: Μελέτη της επίδρασης της συμμετρίας του μορίου στις ιδιότητες των ΡΥΚ .....	122
4.2.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και αυτο-οργάνωση των BTBT μορίων .....	123
4.2.2 Ιξωδοελαστικές ιδιότητες .....	130

4.2.3 Δυναμική .....	133
4.3 Μελέτη Β: Κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων .....	134
4.4 Συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της συμμετρίας στις ιδιότητες ΡΥΚ .....	137
4.5 Μελέτη Γ: Επίδρασης της διπολικής ροπής στις ιδιότητες των ΡΥΚ .....	138
4.5.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και αυτο-οργάνωση των τροποποιημένων ΡΥΚ.....	139
4.5.2 Δυναμική των τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα μορίων ΒΤΒΤ .....	150
4.5.3 Ιξωδοελαστικές ιδιότητες των τροποποιημένων ΡΥΚ .....	154
4.6 Συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της διπολικής ροπής στις ιδιότητες ΡΥΚ ....	155
4.7 Αναφορές .....	156
<b>Κεφάλαιο 5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>157</b>



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή έγινε η μελέτη της αυτο-οργάνωσης, της θερμοδυναμικής σταθερότητας, της δυναμικής και της κινητικής της οργάνωσης νέων δισκόμορφων (ΔΥΚ) και ραβδόμορφων (ΡΥΚ) υγρών κρυστάλλων, με εφαρμογές στα ηλεκτρονικά. Για το σκοπό αυτό έγινε η σύνθεση μιας σειράς κατάλληλα τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα ΔΥΚ (ερευνητική ομάδα του καθ. K. Müllen, Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερικά υλικά) και ΡΥΚ (ερευνητική ομάδα του καθ. Yves H. Geerts, Laboratoire de Chimie des Polymères, ULB, Belgium). Τα μόρια μελετήθηκαν ως προς την αυτο-οργάνωση (με χρήση σκέδασης ακτίνων-X, πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας), τη θερμοδυναμική (με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και μετρήσεων πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας), τη δυναμική (με διηλεκτρική φασματοσκοπία και ρεολογία) και την κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων (με σκέδαση ακτίνων-X, διηλεκτρική φασματοσκοπία, ρεολογία και φασματοσκοπία υπερύθρου).

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση των ΔΥΚ η μελέτη της δομής έδειξε ότι όλα τα μόρια βρίσκονται σε δύο φάσεις: την κρυσταλλική και την υγροκρυσταλλική κιονική φάση, σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες, αντίστοιχα. Ακόμη, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία της μετάβασης καθώς και από τη θερμική ιστορία όλοι οι ΔΥΚ παρουσιάζουν αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής, με την περίπτωση του HBC-I να παρουσιάζει αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου στην κρυσταλλική φάση, με τιμή μεγαλύτερη της αντίστοιχης του γραφενίου. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στη βελτίωση του "πακεταρίσματος" των δίσκων νανογραφενίου με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης υπολογίστηκε η ενέργεια αλληλεπίδρασης διπόλου-διπόλου και συγκρίθηκε με τη συνολική ενέργεια κατά τη μετάβαση. Προέκυψε ότι η ενέργεια διπόλου-διπόλου αποτελεί ένα μικρό μέρος της συνολικής ενέργειας με συνέπεια και άλλες αλληλεπιδράσεις να συνεισφέρουν στη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων. Ακόμη, από τις μελέτες της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και ρεολογίας προέκυψε ότι η θερμοδυναμική κατάσταση (δ.λ.δ. η φάση) ελέγχει τη γρήγορη δυναμική, ενώ ο αργός μηχανισμός σχετίζεται με μια συλλογική κίνηση των δίσκων. Επίσης, ο αργός μηχανισμός της ρεολογίας σχετίζεται με την κίνηση των ατελειών κατά μήκος των κίωνων ή ακόμη και με την ανταλλαγή συσσωματωμάτων των δίσκων μεταξύ γειτονικών κίωνων. Από την άλλη πλευρά, στην κρυσταλλική φάση, βρέθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης που σχετίζονται με τους διαφορετικούς τρόπους προσανατολισμού των δίπολων ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Επίσης η καταγραφή

των χρόνων χαλάρωσης στις διαφορετικές θερμοδυναμικές ( $T,P$ ) καταστάσεις βοήθησαν στην κατασκευή του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων από το οποίο προέκυψε ότι η αύξηση της πίεσης αυξάνει το εύρος σταθερότητας της κρυσταλλικής φάσης. Στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική του σχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης σαν συνέπεια της απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης κατέδειξαν την απουσία ενδιάμεσων φάσεων. Παράλληλα, ο σχηματισμός της κρυσταλλικής από την υγροκρυσταλλική φάση γίνεται με πυρηνογέννηση και ανάπτυξη των πυρήνων. Βρέθηκε ότι η μετάβαση μπορεί να περιγραφεί ως ένας μετασχηματισμός από μια *δομικά ασθενώς-οργανωμένη* αλλά *ηλεκτρικά καλά-οργανωμένη* υγροκρυσταλλική φάση σε μία *δομικά καλά-οργανωμένη* αλλά *ηλεκτρικά αποδιοργανωμένη* κρυσταλλική φάση. Επίσης δείχθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FT-IR ότι οι δύο διαδικασίες (κλίση των δίσκων εντός των κιόνων και αλλαγή των διαμορφώσεων των αλκυλομάδων από *gauche* σε *trans*) γίνονται *ταυτόχρονα* και οδηγούν στο σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης. Ακόμη η μελέτη της κινητικής έδειξε μια αύξηση του υφράγματος της πυρηνογέννησης (κατά 12 και 21% στη διηλεκτρική φασματοσκοπία και ρεολογία, αντίστοιχα), αντανακλώντας τη διαφορετική σύζευξη των υπερμοριακών προσανατολισμών και μορφών στο εξωτερικό ηλεκτρικό και μηχανικό πεδίο, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση των ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ η εικόνα της αυτο-οργάνωσης είναι διαφορετική. Η μελέτη έδειξε ότι οι ΡΥΚ μπορούν να βρίσκονται σε μια εκ των φάσεων: ισοτροπική (I), σμηκτική Α (SmA) και κρυσταλλική (Cr). Η διπολική υποκατάσταση του πυρήνα είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των κρυσταλλικών φάσεων σε αντίθεση με τους ΔΥΚ. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης παρατηρήθηκε κατά τη *διπλή διπολική* υποκατάσταση του πυρήνα ΒΤΒΤ. Επιπλέον, η *διπλή* υποκατάσταση των πυρήνων (συμμετρικά μόρια) είχε επίσης ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας σμηκτικής φάσης (SmA) υψηλής οργάνωσης. Εντός των παραπάνω φάσεων τα μόρια σχηματίζουν μια φυλλοειδή δομή με συστάδες αποτελούμενες από τους πυρήνες και τις πλευρικές ομάδες. Ωστόσο, μόνο στην περίπτωση των ασύμμετρων μορίων παρατηρήθηκε υπερ-μοριακή οργάνωση, με τα μόρια να εμφανίζονται "*κεφαλή-προς-κεφαλή*", η οποία επιτρέπει τη διδιάστατη μεταφορά φορέων σε αντίθεση με τη μονοδιάστατη (ενδοκιονική) μεταφορά στους ΔΥΚ. Η ιξωδοελαστική μελέτη έδειξε ότι οι αποστάσεις των ατελειών εντός της κρυσταλλικής φάσης είναι μικρότερες σε σύγκριση με των αντίστοιχων αποστάσεων των ΔΥΚ. Η διηλεκτρική μελέτη των *λιγότερο πολικών* μορίων ΒΤΒΤ έδειξε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας μεταβάλλεται ισχυρά στην περιοχή των χαμηλών



θερμοκρασιών (με απότομη μείωση). Αντίθετα, στα *πολικά* μόρια ΒΤΒΤ, όπως και στους τροποποιημένους ΔΥΚ, η χαμηλή και σταθερή τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας υπέδειξε μία διάταξη διπόλων με καταστρεπτική συμβολή των διπολικών ροπών εντός των κρυσταλλικών φάσεων. Ακόμη, όπως και στους ΔΥΚ, έτσι και στους ΡΥΚ, παρατηρήθηκαν μοριακοί μηχανισμοί σε ευρύ φάσμα συχνοτήτων ( $0.01-10^5$  Hz), οι οποίοι συνδέονται με την περιορισμένη μοριακή δυναμική ( $\Delta\Phi$ ) των διπόλων και την κίνηση των ατελειών (ρεολογία). Τέλος, η κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων των ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ ακολουθεί τον μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων με χαμηλά φράγματα ενεργοποίησης όπως και στους ΔΥΚ του τύπου ΗΒC.

Σήμερα, οι μετρήσεις ευκινησίας των φορέων πραγματοποιούνται σε υμένα οργανικών ημιαγώγιμων υλικών που έχουν παραχθεί σε συνθήκες εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας (π.χ. με την ταχεία εξάτμιση διαλύτη). Έτσι παραμένει ακόμη άγνωστο το κατά πόσο αυτές οι τιμές αναφέρονται σε καταστατικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Η παρούσα μελέτη υπέδειξε:

- (α) τρόπους έλεγχου της αυτο-οργάνωσης με έμφαση στη σταθερότητα της κρυσταλλικής φάσης (της φάσης με τη μεγαλύτερη ευκινησία των φορέων),
- (β) τις θερμοδυναμικές ιδιότητες αλλά και την ανισοτροπία των θερμοδυναμικών παραμέτρων (ΔΥΚ)
- (γ) τις κλίμακες χρόνου και τη «γεωμετρία» των μοριακών κινήσεων
- (δ) το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων
- (ε) τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες καθώς και την ύπαρξη ατελειών
- (στ) την ύπαρξη μετασταθών καταστάσεων και τρόπους αποφυγής τους.

Θα ήταν χρήσιμο μια μελλοντική μελέτη της ευκινησίας των φορέων να γίνει υπό το πρίσμα των νέων δεδομένων που έχουν προκύψει.



# 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Εισαγωγή

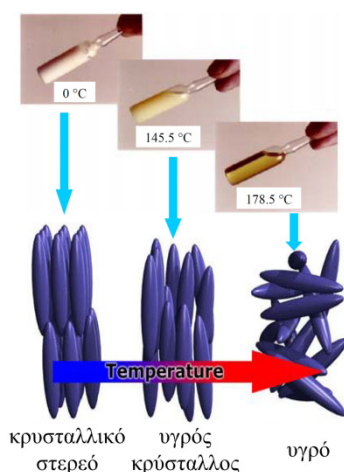
Από την πρώτη ανακάλυψη των τρανζίστορ (John Bardeen, William Shockley και Walter Brattain το 1947, βραβείο Νόμπελ 1956), η συντριπτική πλειοψηφία των καθημερινών ηλεκτρονικών συσκευών έχουν βασιστεί σε τρανζίστορ πυριτίου (Si). Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών απαιτεί μεγάλη αγωγιμότητα φορέων και σταθερότητα του υλικού σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων, μια απαίτηση που ικανοποιούσε η χρήση πυριτίου. Η τιμή της ευκινησίας των φορέων στα τρανζίστορ, υπό την επίδραση πεδίου (FETs) με χρήση άμορφου πυριτίου (a-Si), κυμαίνεται από 0.1 έως 1 cm<sup>2</sup>/(Vs), ενώ για το κρυσταλλικό πυρίτιο (c-Si) έχουν αναφερθεί τιμές μεγαλύτερες από 10 cm<sup>2</sup>/(Vs) [1]. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στις υψηλότερες θέσεις της κατάταξης, παρουσιάζοντας όμως δυσκολία στην προετοιμασία και σχεδίαση των τρανζίστορ, με αντίκτυπο στο κόστος. Έτσι, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στην αναζήτηση νέων υλικών. Ο στόχος είναι τα νέα υλικά να έχουν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σταθερότητα και ευκολία στην επεξεργασία και χαμηλό κόστος.

Σήμερα βρισκόμαστε μπροστά σε μια νέα τεχνολογική επανάσταση. Η στροφή προς τη χρήση νέων οργανικών ημιαγώγιμων υλικών (OSCs-organic semiconducting materials), άρχισε πριν δεκαετίες χρόνια και επιβραβεύτηκε με το βραβείο Νόμπελ Χημείας (Shirakawa, MacDiarmid και Heeger) το 2000 [2-4]. Τα πρώτα οργανικά-FET, (OFET), σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν με τη χρήση πολυμερών [5] και μικρών μορίων [6], τη δεκαετία του 80. Χαρακτηριστικό των OSCs είναι η διαλυτότητα και η δυνατότητα δημιουργίας λεπτών κρυσταλλικών στρώσεων σε επιφάνειες [1], μέσω απλών μεθόδων προετοιμασίας (spin-coating (SC-), drop-casting (DC-), solution processing (SP-) και vacuum deposition (VD-) ή πιο σύνθετων όπως anisole crystallization [7] και fluid-enhanced crystal engineering) [8,9]. Παρατηρήθηκε ότι η ευκινησία των φορέων είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χημική δομή των μορίων και το βαθμό της οργάνωσής τους και επομένως επηρεάζεται από τη μέθοδο εναπόθεσής τους πάνω σε επιφάνειες.

#### 1.1.1 Τι είναι οι Υγροί Κρύσταλλοι (YK)

Η μελέτη των υγρών κρυστάλλων ξεκίνησε στην Αυστρία το 1888 από τον βοτανολόγο Friedrich Reinitzer [10], ο οποίος εξετάζοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες διάφορων παραγώγων χοληστερίνης - γνωστών σήμερα ως υγρών κρυστάλλων χοληστερίνης (Εικόνα

1.1) - παρατήρησε ότι ένα από τα παράγωγα του μορίου (cholesteryl benzoate) δεν τηκόταν με τον ίδιο τρόπο σε σύγκριση με άλλα μόρια, αλλά αντίθετα παρουσίαζε δύο "σημεία τήξεως". Πιο συγκεκριμένα, παρατήρησε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούσε τον αρχικό κρύσταλλο σε ένα θολό υγρό στους 145.5 °C, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγούσε σε ένα διαυγές υγρό στους 178.5 °C (Εικόνα 1.1). Το περίεργο για την εποχή φαινόμενο προσπάθησε να εξηγήσει ο γερμανός φυσικός Otto Lehmann, ο οποίος εισήγαγε τον όρο "υγροί κρύσταλλοι" (liquid crystals-LC).



**Εικόνα 1.1:** Σχηματική και οπτική αναπαράσταση τήξεως ενός θερμοτροπικού υγρού κρυστάλλου.

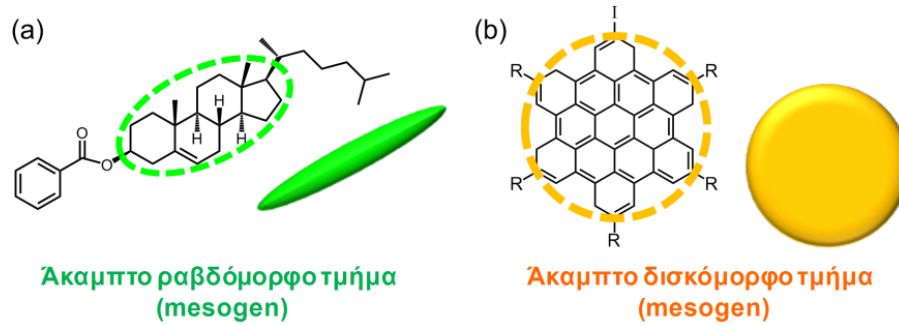
Οι υγροί κρύσταλλοι (ΥΚ) χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: θερμοτροπικοί (*thermotropic*) και λυοτροπικοί (*lyotropic*) [11]. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ΥΚ που αλλάζουν φάσεις απουσία διαλύτη με τη θερμοκρασία ενώ στη δεύτερη με μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος (και της θερμοκρασίας).

Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τη μοριακή δομή τους σε:

- α) καλαμιτικούς ή ραβδόμορφους
- β) δισκόμορφους

Δυο παραδείγματα των αντίστοιχων μοριακών δομών αναπαρίστανται στην Εικόνα 1.2.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με θερμοτροπικούς δισκόμορφους (ΔΥΚ) και ραβδόμορφους (ΡΥΚ) υγρούς κρυστάλλους.



**Εικόνα 1.2:** Παράδειγμα ραβδόμορφου και δισκόμορφου υγρού κρυστάλλου: (a) *Cholesteryl benzoate* είναι το πρώτο υλικό στο οποίο παρατηρήθηκε η διπλή θερμοκρασία τήξεως [3], (b) *mono-iodine HBC* με πλευρικές αλκυλικές αλυσίδες  $R=C_{12}$ , από την παρούσα εργασία.

### 1.1.2 Ταξινόμηση των μεταβάσεων φάσεων

Το ευδιάκριτο χαρακτηριστικό μιας μετάβασης φάσεων είναι η απότομη αλλαγή σε μία ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τον Ehrenfest [12], μια μετάβαση είναι πρώτης τάξης, όταν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $G$ , συναρτήσει μιας καταστατικής συντεταγμένης ( $V$ ,  $P$ ,  $T$ ), είναι συνεχής, ενώ η πρώτη μερική παράγωγός της,  $(\partial G/\partial T)_P$  και  $(\partial G/\partial P)_T$ , παρουσιάζει ασυνέχεια. Μία απλή μετάβαση πρώτης τάξεως, όπως η τήξη ή η εξάτμιση, παρουσιάζει ασυνέχεια στην εντροπία  $S$ , τον όγκο  $V$  και στην ενθαλπία  $H$ , δεδομένου ότι:

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

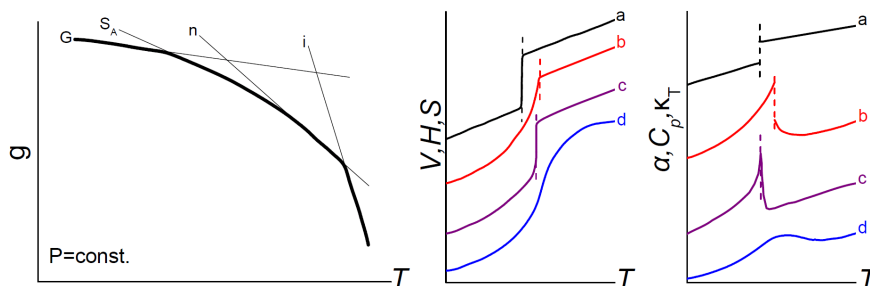
$$\bullet \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad \bullet \left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad \bullet \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H \quad (1.1)$$

Ομοίως, μια μετάβαση δεύτερης τάξεως χαρακτηρίζεται από ασυνέχεια στη δεύτερη μερική παράγωγο της ελεύθερης ενέργεια Gibbs,  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P$  και  $(\partial^2 G/\partial P^2)_T$ , ενώ η πρώτη παράγωγος παραμένει συνεχής. Έτσι, ενώ δεν εμφανίζεται ασυνέχεια σε  $S$ ,  $V$  ή  $H$  πάνω στη μετάβαση, εμφανίζεται ασυνέχεια στη θερμοχωρητικότητα,  $C_p$ , στην ισόθερμη συμπίεστικότητα,  $\kappa_T$ , και στο συντελεστή θερμικής διαστολής,  $\alpha$ , δεδομένου ότι:

$$\bullet - \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T} \quad \bullet \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p$$

$$\bullet \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[ \frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\kappa_T V \quad \bullet \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial(G)}{\partial(P)} \right]_T \right]_P = \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V \quad (1.2)$$

Στην Εικόνα 1.3 απεικονίζεται σχηματικά η θερμοκρασιακή εξάρτηση της πρώτης και δεύτερης παραγώγου της συνάρτησης Gibbs για περιπτώσεις (a) πρώτης-τάξης, (b) δεύτερης-τάξης, (c) πρώτης-τάξης με προϋπάρχουσα ασθενή μετάβαση και (d) άπειρης τάξης.



**Εικόνα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ενέργειας Gibbs (αριστερά), της πρώτης (μέση) και δεύτερης (δεξιά) παραγώγου για μεταβάσεις: (a) πρώτης-τάξης, (b) δεύτερης τάξης, (c) πρώτης-τάξης με προϋπάρχουσα ασθενή μετάβαση και (d) άπειρης-τάξης. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές προσδιορίζουν τη θερμοκρασία της μετάβασης  $T_{tr}$ .

Τα είδη των μεταβάσεων που απεικονίζονται στην Εικόνα 1.3a, b, c πραγματοποιούνται μόνο στην περίπτωση που εμπλέκονται και οι δύο φάσεις και χαρακτηρίζονται από ασυνέχεια της πρώτης (μέση) και δεύτερης (δεξιά) μερικής παραγώγου της  $G$ . Αντίθετα, η καμπύλη d, αντιστοιχεί σε μια συνεχή μετάβαση μεταξύ δύο φάσεων με διαφορετικά χαρακτηριστικά.

Οι μεταβάσεις μεταξύ σμηκτικών, νηματικών και ιστροπικών φάσεων των υγρών κρυστάλλων είναι πρώτης τάξης και έτσι η καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας αλλάζει κλίση στις αντίστοιχες θερμοκρασίες (Εικόνα 1.3).

### 1.1.3 Θεωρία του μετασχηματισμού των φάσεων

Ο Landau εξέφρασε την ελεύθερη ενέργεια,  $G=G(T,P)$ , συναρτήσει της πίεσης,  $P$ , της θερμοκρασίας,  $T$ , και του βαθμού της τάξεως,  $\xi$ , ως μια πολυωνυμική σειρά του  $\xi$ :

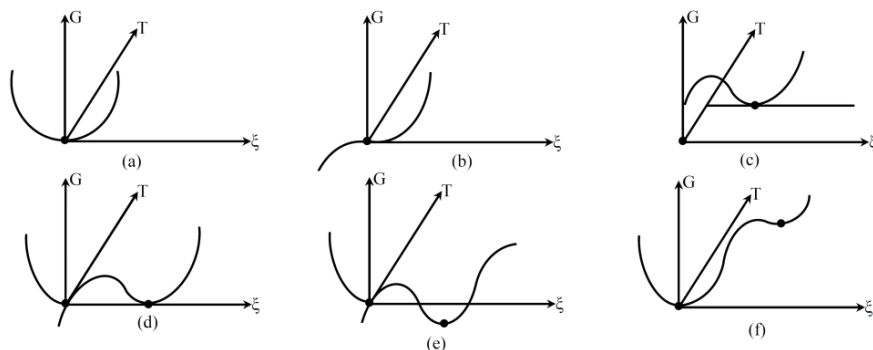
$$G = G_0 + a\xi + \beta\xi^2 + \frac{1}{3}\gamma\xi^3 + 0(\xi^4) \quad (1.3)$$

όπου  $P$ ,  $T$  και  $\xi$  θεωρούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές και  $a$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  συναρτήσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας. Το  $\xi$  έχει επινοηθεί υπό την έννοια της πιθανότητας κατάληψης της θέσης του πλέγματος, έτσι ώστε όταν είναι ίσο με μηδέν, τότε υπάρχει μια εντελώς τυχαία κατανομή που αντιστοιχεί στη μέγιστη εντροπία. Σε ένα πιο εξελιγμένο μοντέλο και σε άμεση σχέση με την νηματική τάξη, ο de Gennes αντικατέστησε το  $\xi$  με τον τανυστή της παραμέτρου τάξης,  $Q_{ik}$  [13].

$$G = G_0 + \frac{1}{2}A(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3}B(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha}Q_{\beta\gamma} + 0(Q^4) \quad (1.4)$$

Για να προσομοιώσουμε με την παραπάνω εξίσωση τα πειραματικά αποτελέσματα, ο τανυστής πρέπει να επιλεγθεί κατάλληλα, σε σχέση με τη θερμοκρασιακή του εξάρτηση και πρέπει να εισαχθούν τα κριτήρια σταθερότητας. Μερικές ειδικές περιπτώσεις των όρων

σταθερότητας παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.4. Οι θερμοδυναμικά σταθερές και μετασταθείς καταστάσεις παρουσιάζονται για την ελάχιστη τιμή,  $\partial G/\partial \xi = 0$ , ενώ η ισοτροπική φάση ορίζεται για  $\xi = 0$ . Οι εξηγήσεις των συνθηκών σταθερότητας αναπαρίστανται στην Εικόνα 1.4:



**Εικόνα 1.4:** Γραφική παράσταση ορισμένων αυθαίρετα επιλεγμένων καμπυλών που δείχνουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $G$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας και του βαθμού τάξης,  $\xi$ : (a) σταθερότητα μη-οργανωμένης φάσης, (b) κρίσιμο σημείο, (c) σταθερότητα οργανωμένης φάσης, (d) ισορροπία μεταξύ μη-οργανωμένης και οργανωμένης φάσης (e) σταθερότητα οργανωμένης φάσης και μετασταθής μη οργανωμένη φάση και (f) σταθερότητα μη-οργανωμένης φάσης και μετασταθής οργανωμένη φάση [13].

- a) Σταθερότητα μη-οργανωμένης φάσης ( $\partial G/\partial \xi = 0$  και  $\xi = 0$ ).
- b) Κρίσιμο σημείο το οποίο ορίζεται από την πρώτη, δεύτερη και τρίτη παράγωγο της εξίσωσης Εξ. 1.3:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \alpha + 2\beta\xi + \gamma\xi^2 = 0 \Rightarrow \alpha = \beta = 0; \xi = 0 \quad (1.5a)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = 2\beta + 2\gamma\xi = 0 \Rightarrow \beta = 0; \gamma \neq 0; \xi = 0 \quad (1.5b)$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial \xi^3} = 2\gamma > 0 \Rightarrow \gamma \neq 0 \quad (1.5c)$$

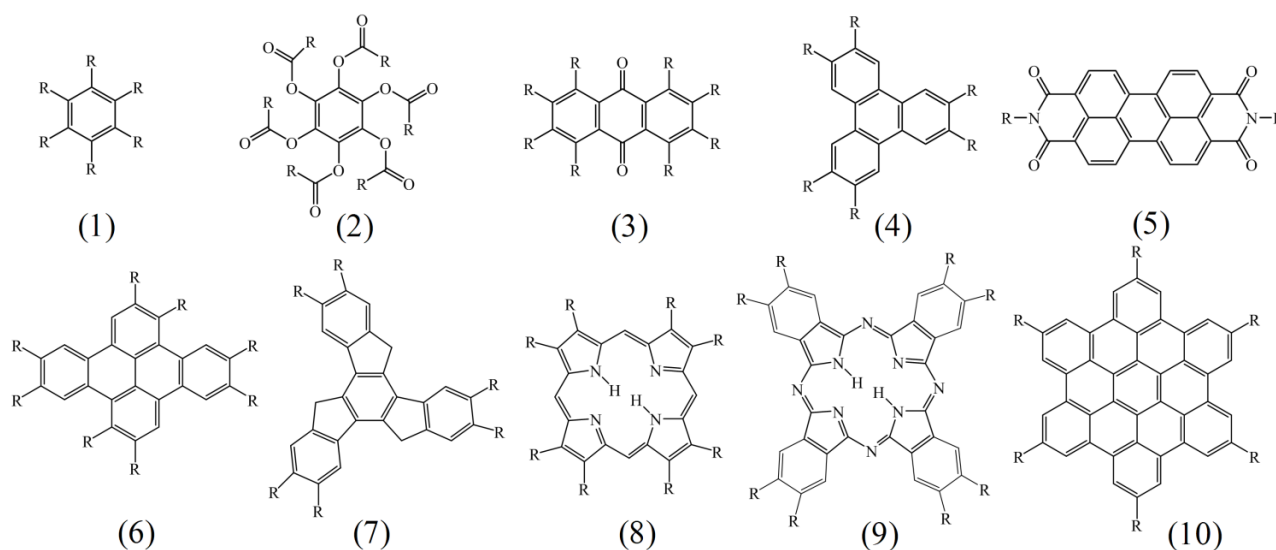
Σε τέτοια περίπτωση, το κρίσιμο σημείο αναγκαστικά χαρακτηρίζεται από τις συνθήκες  $\alpha = \beta = 0$ ,  $\xi = 0$ , ενώ  $\gamma \neq 0$ .

- c) Σταθερότητα της οργανωμένης φάσης ( $\partial G/\partial \xi = 0$  και  $\xi \neq 0$ ).
- d) Ισορροπία μεταξύ μη-οργανωμένης ( $\xi = 0$ ) και οργανωμένης ( $\xi \neq 0$ ) φάσης.
- e) Σταθερότητα οργανωμένης φάσης ( $\xi \neq 0$ ) και μετασταθής μη-οργανωμένη φάση ( $\xi = 0$ ).
- f) Σταθερότητα μη-οργανωμένης φάσης ( $\xi = 0$ ) και μετασταθής οργανωμένη φάση ( $\xi \neq 0$ ).

## 1.2 Δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι (ΔΥΚ)

Οι υγροί κρύσταλλοι που βασίζονται σε ΔΥΚ παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από την ομάδα του Chandrasekhar το 1977 [14], και μελετήθηκαν από πολλές ερευνητικές ομάδες [15]. Το μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον οφείλεται στον μοναδικό τρόπο αυτο-οργάνωσης σε κιονικές υπερδομές με μεγάλη ευκινησία φορέων κατά μήκος του κιονικού άξονα (οι δομές αυτές παρουσία φορέων συμπεριφέρονται σαν μοριακά σύρματα). Το χαρακτηριστικό αυτό επέτρεψε τη χρήση τους σε μονοδιάστατους αγωγούς, φωταγωγούς, φωτοδιόδους, φωτοβολταϊκά συστήματα, αισθητήρες αερίου και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FETs) [16]. Η μορφή των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων είναι σχετικά απλή. Αποτελούνται από ένα επίπεδο και συνήθως άκαμπτο πυρήνα (στην περίπτωση 4 και 10 της Εικόνας 1.5 ο πυρήνας είναι το νανο-γραφένιο) και εύκαμπτους υποκαταστάτες στην περιφέρεια οι οποίοι εξασφαλίζουν τη διαλυτότητα.

Από την ανακάλυψη των ΔΥΚ υπάρχει σήμερα μια ποικιλία ανάλογα με το είδος του πυρήνα και το είδος των πλευρικών ομάδων [17]. Μερικά παραδείγματα δίνονται στην Εικόνα 1.5.



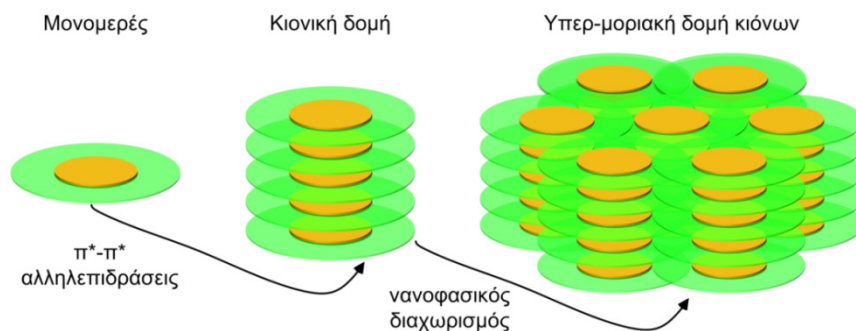
R : είναι η θέση όπου συνδέονται η αντίστοιχες εύκαμπτες αλκυλικές αλυσίδες στις οποίες οφείλεται η μαλακή υφή, καθώς και ο τρόπος αλλαγής φάσης

**Εικόνα 1.5:** Μερικοί γνωστοί δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι: (1) benzene [18], (2) hexa-alkanoxyloxybenzene [19], (3) hexa-octylether of rufigallol [20], (4) triphenylenes [21], (5) carboxyldiimido-perylenes [22], (6) dibenzopyrenes [23], (7) hexa-n-alkanoates of truxene [19], (8) porphyrins [24], (9) phthalocyanines [25], και (10) hexa-peri-hexabenzocoronenes (HBCs) [26]. \*Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθούν δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι του τύπου HBC.

Οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν έντονη τάση αυτο-οργάνωσης. Οι υπερμοριακές δομές προκύπτουν εγγενώς εξαιτίας των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ



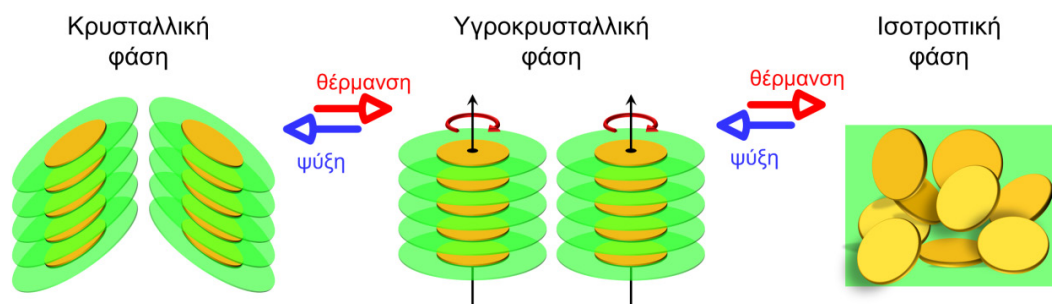
των διαφορετικών πυρήνων νανο-γραφενίου. Στο διάλυμα, οι δίσκοι (μονομερή) οργανώνονται σε κιονικές δομές εξαιτίας των  $\pi$ - $\pi$  μοριακών τροχιακών [27]. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών αποτελούμενων από κίονες που διαχωρίζονται από εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες (Εικόνα 1.6). Ο ρόλος των



**Εικόνα 1.6:** Διαδικασία αυτο-οργάνωσης από το μονομερές (αριστερά) σε κιονικές δομές (κέντρο) και σε υπερδομές (δεξιά) με αύξηση της συγκέντρωσης των ΔΥΚ. Η περιοχή με χρυσαφί χρώμα παριστάνει τον πυρήνα ενώ με πράσινο χρώμα είναι η περιοχή των πλευρικών ομάδων.

πλευρικών ομάδων, πέρα από την αύξηση της διαλυτότητας, είναι να ρυθμίζουν τις αποστάσεις μεταξύ των κίωνων. Στην τελική υπερμοριακή δομή εμφανίζεται νανοφασικός διαχωρισμός μεταξύ καλά οργανωμένων άκαμπτων πυρήνων γραφενίου και εύκαμπτων πλευρικών αλυσίδων.

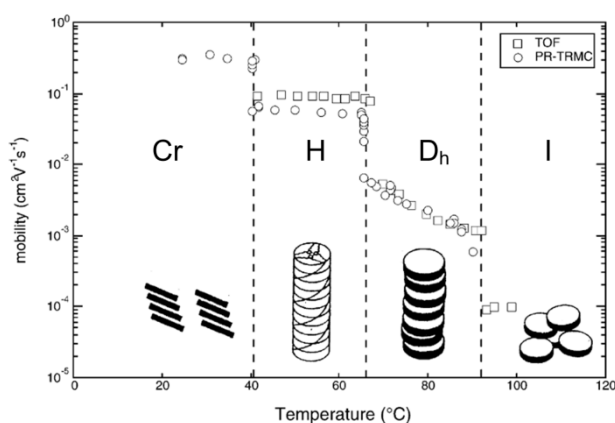
Οι πιο γνωστές φάσεις ΔΥΚ είναι: (α) η ιστροπική (I) που μπορεί να επιτευχθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, (b) η υγρο-κρυσταλλική (LC) και (c) η κρυσταλλική (Cr) φάση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Εικόνα 1.7). Η κρυσταλλική φάση παρουσιάζει τη μεγαλύτερη οργάνωση και τα δισκόμορφα μόρια εμφανίζονται κεκλιμένα ως προς τον άξονα των κίωνων (Εικόνα 1.7).



**Εικόνα 1.7:** Διαφορετικές φάσεις οργάνωσης ΔΥΚ. (Αριστερά) Κρυσταλλική φάση με δομή ψαροκόκαλου, (κέντρο) υγροκρυσταλλική και (δεξιά) ιστροπική φάση.

Η μεγάλη ποικιλία των πυρήνων καθώς και πλευρικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται και μεσοφάσεις κατά τη διαδικασία μετάβασης από την κρυσταλλική φάση

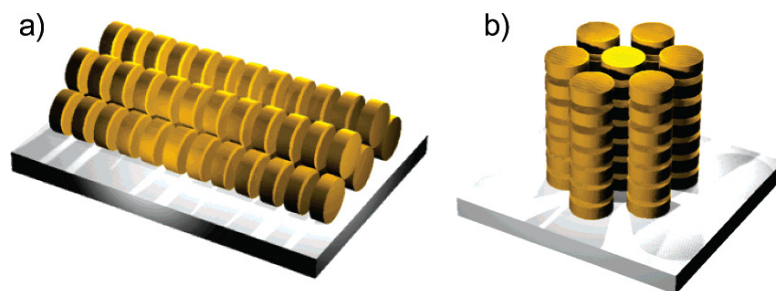
στην ισοτροπική. Η αυτο-οργάνωση των δίσκων γραφενίου σε κιονικές δομές με τυπικές αποστάσεις μεταξύ των δίσκων περίπου 0.35 nm, οδηγεί σε αλληλεπικάλυψη των  $\pi$ - $\pi$  μοριακών τροχιακών και δημιουργεί "μονοπάτια" για την κίνηση ηλεκτρικών φορτίων. Παρά την αναμενόμενη υψηλή αγωγιμότητα κατά μήκος των κίωνων, στην πραγματικότητα αυτές οι ενώσεις είναι μονωτές. Ο λόγος είναι η μικρή ενδογενής συγκέντρωση ηλεκτρικών φορτίων εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (περίπου 4 eV). Ωστόσο, πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι η αύξηση της αγωγιμότητας είναι εφικτή με την έγχυση ηλεκτρικού φορτίου (χρήση πρόσθετων, ακτινοβολίας ή με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε μεταλλικά ηλεκτρόδια [28a]). Μια σημαντική παράμετρος, ευθέως ανάλογη της αγωγιμότητας, είναι η ευκινησία των φορέων. Στην Εικόνα 1.8 δίνεται η εξάρτηση της ευκινησίας των φορέων από τη θερμοκρασία και την υδροκρυσταλλική φάση για ΔΥΚ του τύπου (4) (Εικόνα 1.5).



**Εικόνα 1.8:** Ευκινησία φορέων συναρτήσει της θερμοκρασίας: (I): ισοτροπική φάση, (Dh): εξαγωνική κιονική υδροκρυσταλλική φάση με αταξία εντός των κίωνων, (H): ελικοειδής εξαγωνική φάση και (Cr): κρυσταλλική φάση [28b].

Είναι φανερό ότι οι φορείς παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ευκινησία στη φάση με την μεγαλύτερη οργάνωση (κρυσταλλική) με τιμές παραπλήσιες του άμορφου πυριτίου ( $0.1-1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [28]. Μεταξύ των ΔΥΚ οι ενώσεις του τύπου HBC (Εικόνα 1.5-(10)) κατέχουν το ρεκόρ της μεγαλύτερης ευκινησίας φορέων σε οργανικά υλικά ( $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

Επίσης, σημαντικές εφαρμογές παρουσιάζει ο τρόπος αυτο-οργάνωσης ΔΥΚ κοντά σε επιφάνειες (Εικόνα 1.9). Ειδικότερα σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET), όπου τα φορτία κινούνται από την πηγή στον απαγωγό παράλληλα προς το υπόστρωμα, απαιτείται ο προσανατολισμός των κίωνων της Εικόνας 1.9a. Αντίθετα, ο κατακόρυφος προσανατολισμός των κίωνων της Εικόνας 1.9b οδηγεί σε ομοιοτροπική φάση με εφαρμογές σε φωτοβολταϊκές διατάξεις.

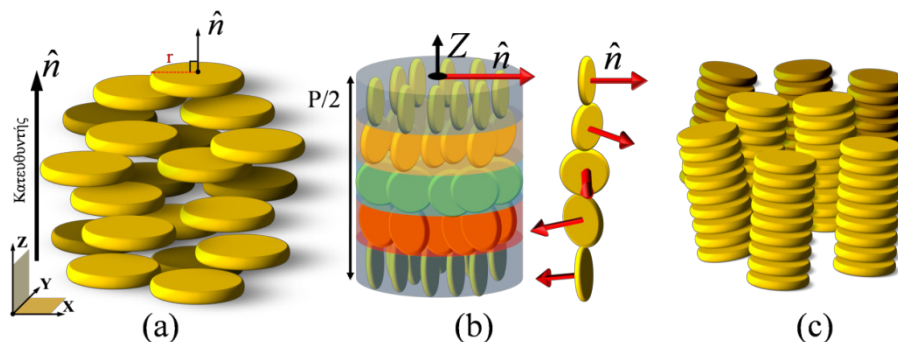


*Εικόνα 1.9: (a) Παράλληλος και (b) κατακόρυφος (ομοιοτροπικός) προσανατολισμός ΔΥΚ γραφενίου σε σχέση με την επιφάνεια.*

## 1.2.1 Οι μεσοφάσεις των ΔΥΚ

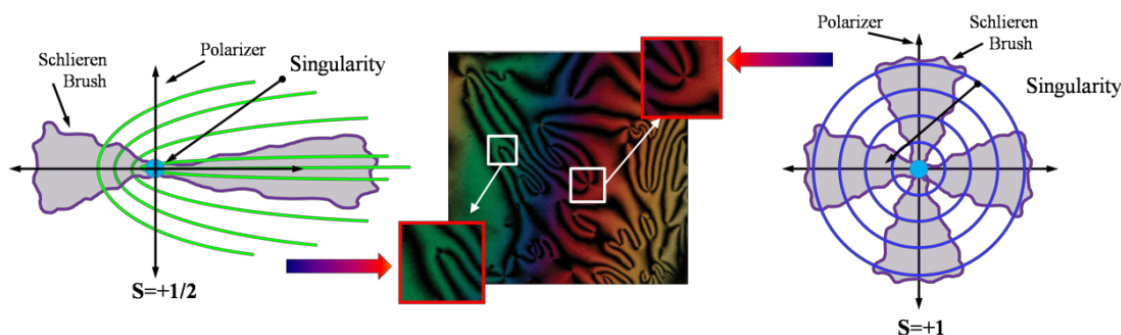
### 1.2.1.1 Νηματική μεσοφάση ΔΥΚ

Η νηματική μεσοφάση των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κύριες κατηγορίες (Εικόνα 1.10): Δισκόμορφη ( $N_d$ ), Χειρόμορφη ( $N_d^*$ ) και Κιονική νηματική φάση ( $N_{Col}$ ). Στη δισκόμορφη νηματική μεσοφάση ( $N_d$ ), οι δίσκοι παραμένουν σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους ( $\hat{n} // Z$ ), παρουσιάζοντας τάξη προσανατολισμού (ΤΠ) αλλά απουσία τάξης θέσης (ΤΜ) από μετατόπιση (Εικόνα 1.10a). Η  $N_d$  μεσοφάση παρουσιάζει μορφή πλοκαμιών (schlieren texture, Εικόνα 1.11) στις εικόνες της πολωτικής οπτικής μικροσκοπίας (ΠΟΜ), παρόμοια με της νηματικής φάσης ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων.



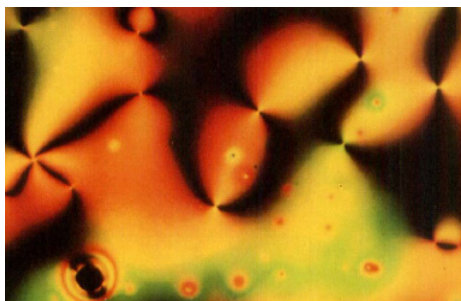
*Εικόνα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση νηματικών φάσεων ΔΥΚ: (a) Δισκόμορφη νηματική φάση, (b) ελικοειδής δομή χειρόμορφης νηματικής μεσοφάσης και (c) κιονική νηματική φάση*

Όταν τα μόρια παρουσιάζουν χειρομορφία, η προκύπτουσα νηματική φάση ( $N_d^*$ ), δείχνει μια διαμορφωμένη δομή (συνεστραμμένης νηματικής μεσοφάσης) η οποία αναπαρίσταται στην Εικόνα 1.10b. Στη φάση αυτή, ο κατευθυντής συνεχώς περιστρέφεται γύρω από τον άξονα Z, διαγράφοντας μια ελικοειδή διαδρομή.



**Εικόνα 1.11:** (Μέση) Στιγμιότυπο δισκόμορφης νηματικής μεσοφάσης (αποτέλεσμα POM) με μορφή πλοκαμιών. Σχηματική αναπαράσταση τις αποκλίνουσας ατέλειας για  $s=+1/2$  (αριστερά) και  $s=+1$  (δεξιά).

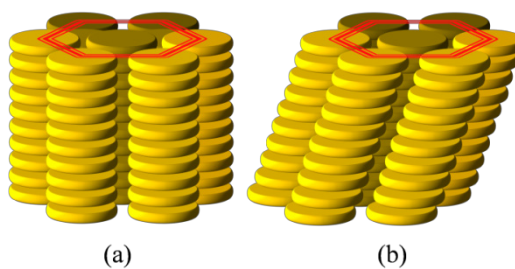
Η νηματική κιονική μεσοφάση ( $N_{Col}$ ), χαρακτηρίζεται από τη στοίβαξη των δίσκων σε κίονες. Ωστόσο, οι κίονες δεν δημιουργούν πλεγματικές δομές δύο διαστάσεων. Οι δομές αυτές παρουσιάζουν TM μικρής εμβέλειας από μετατόπιση και μακράς εμβέλειας ΤΠ (Εικόνα 1.10c). Η μεσοφάση  $N_{Col}$  παρουσιάζει μορφή πλοκαμιών στις εικόνες POM όπως η  $N_d$  και η  $N_d^*$ , αλλά με μεγαλύτερη αντίθεση λόγω σχηματισμού νανοδομών (κίωνων) [29].



**Εικόνα 1.12:** Εικόνα POM της νηματικής κιονικής μεσοφάσης ( $N_{Col}$ ) με μορφή πλοκαμιών του εμπλουτισμένου polyoxypentane με 2,4,7-trinitrofluorenone για  $T=174^\circ C$  κατά τη θέρμανση. Το βαθύ κόκκινο χρώμα θεωρείται ως ένδειξη του σχηματισμού συμπλέγματος δότη-δέκτη [29].

### 1.2.1.2 Κιονικές μεσοφάσεις ΔΥΚ

Στις κιονικές μεσοφάσεις, η στοίβαξη των μορίων σε κίονες δημιουργεί πλέγμα δύο διαστάσεων. Οι κίονες μπορούν να διατάσσονται κατακόρυφα ή με κλίση όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.13.



**Εικόνα 1.13:** Σχηματική αναπαράσταση της κιονικής μεσοφάσης δισκοτικών μορίων: (a) κατακόρυφος προσανατολισμός και (b) κεκλιμένος προσανατολισμός κίωνων.

Ανάλογα με την τάξη της στοίβαξης των μορίων σε στήλες και της συμμετρίας του πλέγματος της προκύπτουσας κιονικής δομής οι μεσοφάσεις ταξινομούνται σε 5 κατηγορίες, (Εικόνα 1.14).

Κιονικές μεσοφάσεις ΔΥΚ

- Εξαγωνική κιονική μεσοφάση (Col<sub>h</sub>)

Οργανωμένη (Col<sub>ho</sub>) Μη-οργανωμένη (Col<sub>ha</sub>)

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}$$

- Ορθορομβική κιονική μεσοφάση (Col<sub>r</sub>)

P2<sub>v</sub>/a P2/a C2/m

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

- Κιονική Πλαγία μεσοφάση (Col<sub>ob</sub>)

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{b^2 h^2 + a^2 k^2 - 2abhk \cdot \cos(\gamma)}{a^2 b^2 \cdot \sin^2(\gamma)}$$

- «Πλαστική» κιονική μεσοφάση (Col<sub>p</sub>)

Η μεσοφάση αυτή χαρακτηρίζεται από τριών διαστάσεων δομή, εξαγωνικής συμμετρίας με επιτρεπόμενη περιστροφή των δίσκων γύρω από τον άξονα του κίονος [30].

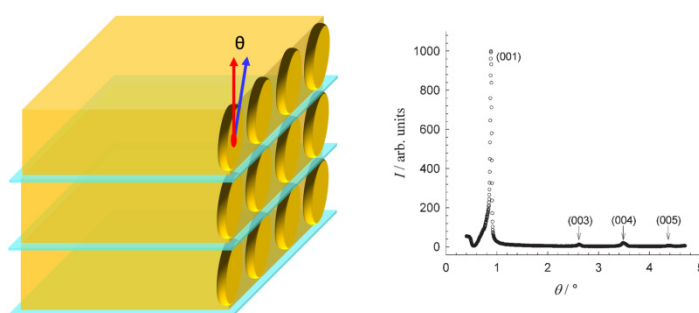
- Ελικοειδής κιονική μεσοφάση (Col<sub>h</sub>)

Υπερδομή που αποτελείται από τρεις κίονες σε τριγωνικό πλέγμα, με τον κίονα 1 να έχει αυθαίρετη φορά της έλικας, μετατοπισμένη κατά  $\rho/2$  σε σχέση με τους κίονες 2 και 3 που βρίσκονται σε φάση [31].

**Εικόνα 1.14:** Σχηματική παράσταση των κιονικών μεσοφάσεων στην περίπτωση των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων.

### 1.2.1.3 Φυλλοειδείς μεσοφάσεις ΔΥΚ

Στη φυλλοειδή μεσοφάση τα μόρια οργανώνονται σε επίπεδα (στρώματα) όπως στην περίπτωση των ραβδόμορφων ΥΚ (Εικόνα 1.15). Η μοριακή οργάνωση στη φυλλοειδή δομή δεν έχει ακόμη διευκρινισθεί πλήρως. Ο Sakashita και η ομάδα του [32], πρότειναν τη δομή που αναπαριστάται στην Εικόνα 1.15. Στο γράφημα (Εικόνα 1.15-δεξιά) περίθλασης ακτίνων-Χ (δύο διαστάσεων) ο Sakashita παρατήρησε μόνο ένα ισχυρό μέγιστο περίθλασης και μερικές κορυφές ανώτερης τάξης στον ισημερινό άξονα [33]. Αυτή η παρατήρηση δείχνει μια φυλλοειδή δομή, με τιμή των ενδο-στρωματικών αποστάσεων ίση με το μήκος του μορίου. Επιπλέον, προτάθηκε η κλίση ( $\theta$ ) του επιπέδου του δίσκου σε σχέση με το διάνυσμα κάθετο



*Εικόνα 1.15: (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της φυλλοειδούς οργάνωσης η οποία προτάθηκε από τον Sakashita και την ομάδα του. (Δεξιά) Περίθλαση ακτίνων-Χ η οποία αντιστοιχεί στη φυλλοειδή μεσοφάση του ortho-terphenyl crown ether μορίου. Στο γράφημα βλέπουμε μόνο μία ισχυρή ανάκλαση (και τις αντίστοιχες κορυφές ανώτερης τάξης) ως αποτέλεσμα της οργάνωσης με τάξη μικρής εμβέλειας.*

στα στρώματα με  $\theta \sim 5^\circ$ . Ακόμη, δεν παρατηρήθηκε κιονική οργάνωση των δίσκων μέσα στα στρώματα της φυλλοειδούς δομής ενώ τα μόρια παρουσίαζαν τάξη μικρής εμβέλειας. Η δομή που προτάθηκε από τον Sakashita μοιάζει με την SmC φάση ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων.

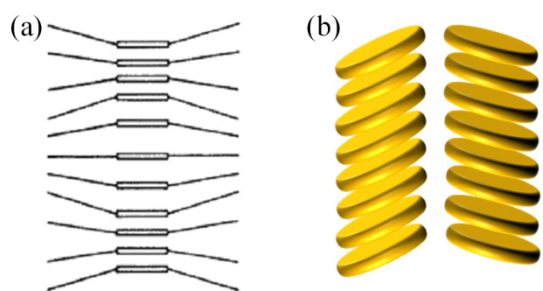
## 1.2.2 Αποτέλεσμα προηγούμενων ερευνών

### 1.2.2.1 Δομή

Ένα σημαντικό πρόβλημα της αυτο-οργάνωσης των ΔΥΚ, είναι το πρόβλημα του "πακεταρίσματος" που πρώτος διέγινε ο P. G. de Gennes. Σύμφωνα με τον de Gennes, υπάρχει ένας ανταγωνισμός για καλύτερο πακετάρισμα των πυρήνων εντός των κίωνων και των εύκαμπτων πλευρικών ομάδων που "γεμίζουν" τον ενδιάμεσο χώρο. Ο ίδιος πρότεινε ότι αυτός ο ανταγωνισμός μπορεί να οδηγήσει σε μία αλληλουχία δίσκων εντός των κίωνων με περιοχές μεγαλύτερης και μικρότερης πυκνότητας (τις οποίες ονόμασαν *pincements*, Εικόνα 1.16a) [34]. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, επίσης προτάθηκε από την

επιστημονική κοινότητα η οργάνωση "ψαροκόκαλου", κατά την οποία οι πυρήνες εμφανίζουν κλίση σε σχέση με τον άξονα των κίωνων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.16b.

Η μελέτη των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κιονική δομή και γενικότερα για τις μεσοφάσεις των ΔΥΚ. Στη συνέχεια θα αναφέρουμε τις πλέον σημαντικές μελέτες ανάλυσης της δομής ΔΥΚ. Η θερμοτροπική κιονική μεσοφάση μελετήθηκε για πρώτη φορά στα: hexa-alkanoyloxy benzenes [14], hexa-aloxy and hexa-alkanoyloxytriphenylenes [35].



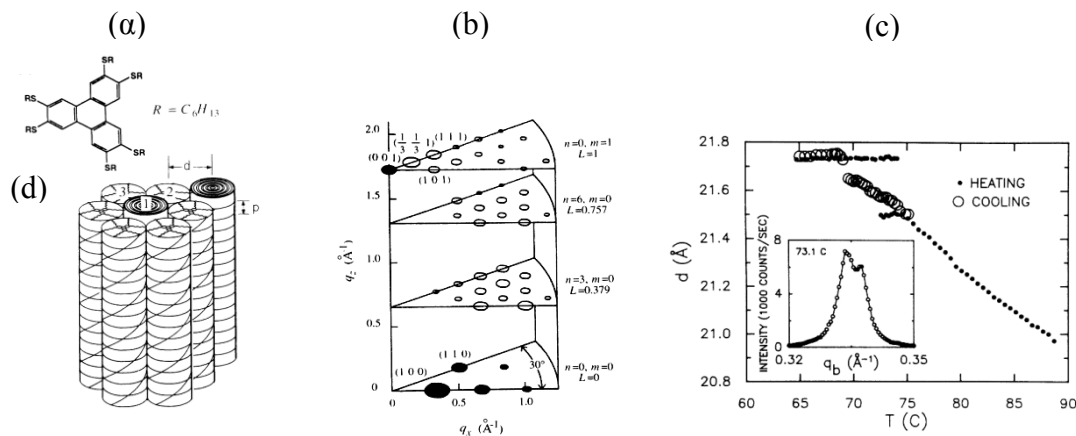
**Εικόνα 1.16:** Σχηματική αναπαράσταση (a) ενός κίονα ΔΥΚ με μεταβαλλόμενη πυκνότητα η οποία προτάθηκε από τον de Gennes ως λύση στον τρόπο αυτο-οργάνωσης των ΔΥΚ και (b) οργάνωση "ψαροκόκαλου" με τους πυρήνες να σχηματίζουν κλίση με τον άξονα του κίονα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της αυτο-οργάνωσης του συμμετρικού μορίου hexahexylthiotriphenylene (HHTT) [36], με την παρακάτω αλληλουχία φάσεων:

$Cr \xrightarrow{62^\circ C} D_{ho} \xleftrightarrow{70^\circ C} D_{hd} \xleftrightarrow{93^\circ C} I$ , όπου  $Cr$  συμβολίζει την κρυσταλλική φάση,  $D_{ho}$  την κιονική εξαγωνική φάση με οργάνωση,  $D_{hd}$  την κιονική εξαγωνική φάση απουσία οργάνωσης και σε υψηλότερες θερμοκρασίες την  $I$  φάση. Στις μεσοφάσεις  $D_{ho}$  και  $D_{hd}$ , παρατηρήθηκε εκτεταμένη οργάνωση των κίωνων (χαρακτηριστικού μήκους συσχέτισης:  $\xi \geq 800\text{\AA}$ ) (Εικόνα 1.17b). Η μοναδιαία κυψελίδα που προτάθηκε για το μόριο HHTT ήταν τριγωνικής συμμετρίας αποτελούμενη από τρεις κίονες, με τους δύο να έχουν ελικοειδή οργάνωση (Εικόνα 1.17a) ενώ η τρίτη παρουσίαζε τυχαιότητα στον προσανατολισμό των πλευρικών ομάδων. Το βήμα της έλικας,  $p$ , βρέθηκε να είναι ίσο με  $p=7.92d$ , όπου  $d$  η απόσταση μεταξύ των δίσκων. Επομένως για την ελικοειδή μορφή οργάνωσης απαιτείται περιστροφή των δίσκων κατά  $45.5^\circ$ , (δ.λδ. πλήρης επανάληψη μετά από 8 δίσκους). Αυτή η δομή βρισκόταν σε συμφωνία με παλιότερες μελέτες σε αντίστοιχα μόρια, όπου λόγω γεωμετρίας του μορίου η ελαχιστοποίηση της ενέργειας αλληλεπίδρασης των δίσκων εντός της στήλης απαιτούσε περιστροφή των δίσκων κατά γωνία  $45^\circ$  [37].

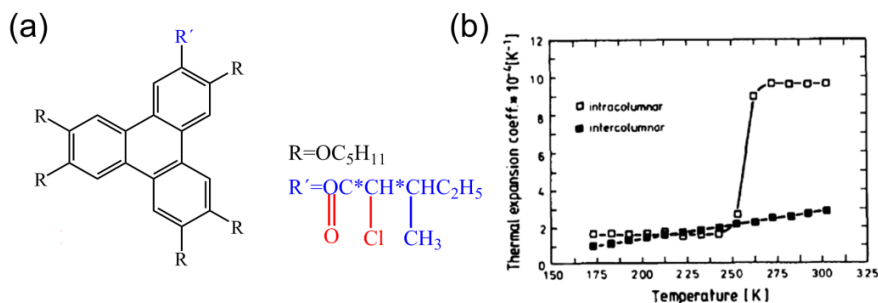
Επίσης, παρατηρήθηκε αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολής (Α.Σ.Θ.Δ.) στη διεύθυνση μεταξύ των κίωνων εντός της  $D_{hd}$  φάσης (Εικόνα 1.7c), που αποδόθηκε στην

αλλαγή των διαμορφώσεων των πλευρικών ομάδων με αύξηση της θερμοκρασίας. Η εργασία αυτή ήταν σημαντική διότι έδειξε την πιθανότητα αρνητικού συντελεστή θερμικής διαστολής στην κιονική μεσοφάση ΔΥΚ. Παρόλα αυτά δεν ήταν πλήρης για δύο λόγους: (α) δεν μελετήθηκε ο συντελεστής θερμικής διαστολής εντός των κίωνων (ενδο-μοριακή, -κιονική θερμική διαστολή) και (β) δεν διερευνήθηκε η πιθανότητα αρνητικού συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου.



**Εικόνα 1.17:** (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής των ΔΥΚ ΗΗΤΤ στη φάση  $D_{ho}$  αποτελούμενη από μια υπερδομή τριών κίωνων. (β) Χαρακτηριστικό φάσμα περίθλαση ακτίνων-Χ της ΗΗΤΤ. Οι ανοικτοί κύκλοι αντιστοιχούν σε θέσεις των μεγίστων στην  $D_{ho}$ , ενώ οι σκιασμένοι στις  $D_{ho}$  και  $D_{hd}$  φάσεις. (γ) Γραφική παράσταση της απόστασης,  $d$ , μεταξύ των κίωνων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρήθηκε αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολής: (●) θέρμανση, (○) ψύξη. (δ) Σχηματική αναπαράσταση μιας πιθανής ελικοειδούς οργάνωσης των δίσκων στο εσωτερικό των κίωνων [25,36].

Τέλος, είναι ενδιαφέρον ότι δεν έχει παρατηρηθεί αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολής στην υγροκρυσταλλική μεσοφάση ΔΥΚ. Στην παρούσα μελέτη τα αποτελέσματα ως προς τον Σ.Θ.Δ. θα εξαχθούν και για τις 3 διαστάσεις και θα συγκριθούν με την εργασία [36].

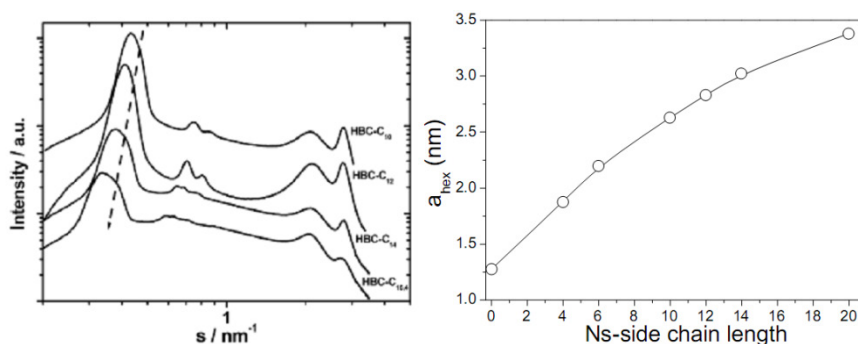


**Εικόνα 1.18:** (α) Σχηματική αναπαράσταση του τριφαινυλενίου. (β) Γραφική παράσταση του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την κάθετη και παράλληλη κατεύθυνση ως προς τον άξονα του κίονος στην εξαγωνική κιονική μεσοφάση  $D_{ho}$ .



Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής ενός παραγώγου τριφαιθυλενίου στην κιονική μεσοφάση (Εικόνα 1.18a) [38]. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι η υαλώδης μετάβαση οδηγεί σε ασυνεχή εξάρτηση του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής κατά τον άξονα του κίονος (ενδο-κιονικός Σ.Θ.Δ.) (Εικόνα 1.18b-□), σε αντίθεση με τη συνεχή εξάρτηση κατά το  $\nu$  κάθετο προ ανατολισμό (δια-κιονικός Σ.Θ.Δ.) (Εικόνα 1.18b-■).

Σε μια πιο πρόσφατη εργασία μελετήθηκε η επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας στη δια-κιονική απόσταση σε ΔΥΚ του τύπου HBC. Η σχέση μεταξύ του μήκους της πλευρικής ομάδας και του χαρακτηριστικού μήκους της μοναδιαίας κυψελίδας φαίνεται στην κατανομή της μέσης ολικής αζιμουθιακής ανάκλασης (Εικόνα 1.19) για κατάλληλα τροποποιημένα παράγωγα HBC (HBC-(C<sub>10</sub>)<sub>6</sub>, HBC-(C<sub>12</sub>)<sub>6</sub>, HBC-(C<sub>14</sub>)<sub>6</sub>, HBC-(C<sub>16</sub>)<sub>4</sub>) [39].

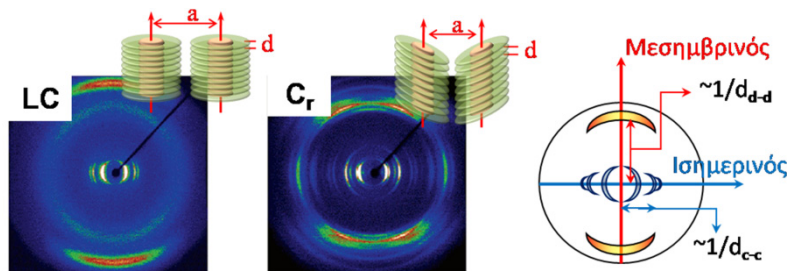


**Εικόνα 1.19:** (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της έντασης περίθλασης συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης για ΔΥΚ HBC με διαφορετικό μήκος πλευρικής αλυσίδας. (Δεξιά) Χαρακτηριστικό μήκος,  $a_{hex}$ , της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει του μήκους της πλευρικής αλυσίδας σε HBC-C<sub>n</sub> [39,28].

Τα αποτελέσματα (Εικόνα 1.19) δείχνουν τη μετατόπιση του μεγίστου της περιθλόμενης ακτινοβολίας σε μικρότερα  $q$  (εδώ  $q=2\pi s$ ,  $s=1/d$ ) με αύξηση του μήκους των πλευρικών αλυσίδων. Η μετατόπιση αντιστοιχεί σε αύξηση της πλεγματικής απόστασης,  $a_{hex}$ , από 2.69 nm στο HBC-(C<sub>10</sub>)<sub>6</sub> σε 3.37 nm στο HBC-(C<sub>16</sub>)<sub>4</sub> (Εικόνα 1.19-δεξιά). Το ίδιο είχε παρατηρηθεί και σε παράγωγα τριφαιθυλενίων HET [40], και αυτό επιβεβαιώνει ότι οι αποστάσεις μεταξύ των κίωνων μπορούν να ελεγχθούν με κατάλληλη επιλογή του μήκους των πλευρικών ομάδων. Ο αριθμός και το μήκος των πλευρικών ομάδων χρησιμεύουν αφενός σαν χωροπληρωτικά υλικά και αφετέρου ρυθμίζουν τις θερμοκρασίες εμφάνισης των μεσοφάσεων.

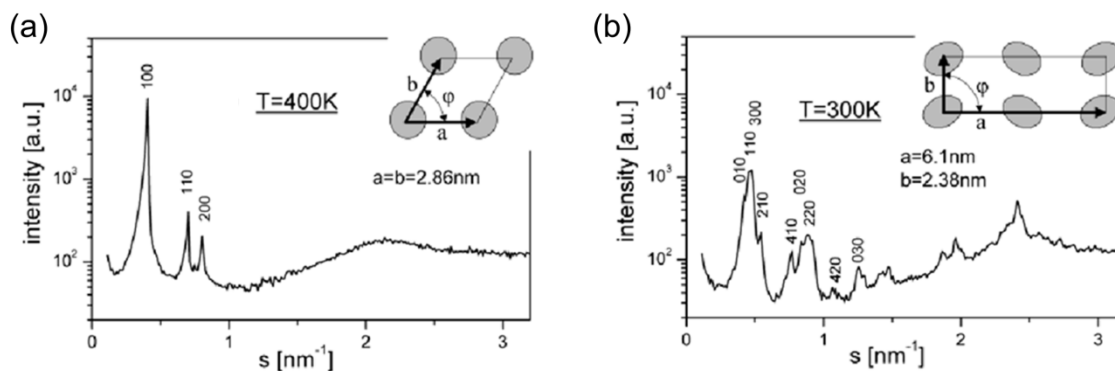
Οι δύο πιο γνωστές μεσοφάσεις των ΔΥΚ είναι η υγροκρυσταλλική (LC) και η κρυσταλλική φάση (Cg) που απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.20 [41]. Η LC φάση

(Εικόνα 1.20-αριστερά) χαρακτηρίζεται από ένα ζεύγος ισχυρών ανακλάσεων στο μεσημβρινό άξονα που σχετίζονται με την περιοδικότητα των δίσκων μέσα στον κίονα και αντιστοιχεί σε ενδομοριακές αποστάσεις  $\sim 0.35$  nm (στον γραφίτη η απόσταση  $d_{100}=0.3357$  nm), και από μια σειρά ανακλάσεων στον ισημερινό άξονα με σχετικές θέσεις  $1:3^{1/2}:2:7^{1/2}$  ως προς την αρχική κορυφή.



**Εικόνα 1.20:** Παράδειγμα διδιάστατων εικόνων περίθλασης ακτίνων- $X$  από εφελκυσμένη ίνα του  $HBC-C_{12}$  σε θερμοκρασία (αριστερά)  $T=400$  K που αντιστοιχεί στην υγροκρυσταλλική φάση, και (μέση)  $T=300$  K που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση. (Δεξιά) Σχηματική αναπαράσταση εικόνων σκέδασης ακτίνων- $X$ . Οι ανακλάσεις στον μεσημβρινό άξονα αντιστοιχούν σε ενδο-μοριακές αποστάσεις ( $d_{d-d}$ ) δηλαδή αποστάσεις μεταξύ των δίσκων, καθώς οι ανακλάσεις στον ισημερινό άξονα αντιστοιχούν σε δια-μοριακές αποστάσεις ( $d_{c-c}$ ) και προσδιορίζουν τα χαρακτηριστικά μήκη της μοναδιαίας κυψελίδας. Από την εργασία [39].

Τα μέγιστα αυτά αντιστοιχούν σε μια εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα, με χαρακτηριστική πλεγματική παράμετρο  $a=2.86$  nm (Εικόνα 1.21a).



**Εικόνα 1.21:** Γραφική παράσταση της κατανομής των εντάσεων στην (a) LC, και (b) Cr φάση συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης ( $q=2\pi s$ ,  $s=1/d$ ), στον ισημερινό άξονα. Επίσης παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση της θεμελιώδους κυψελίδας σε κάθε φάση. Από την εργασία [39].

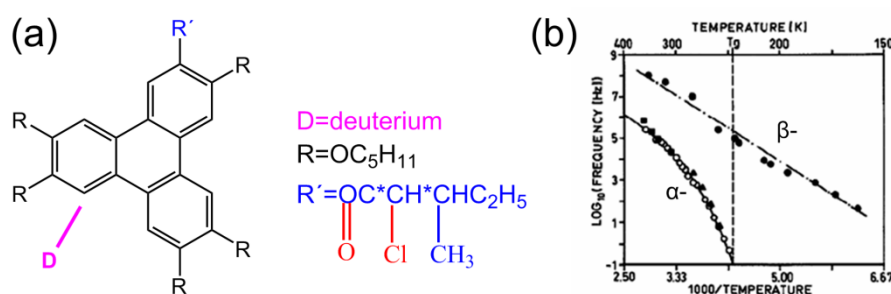
Αντίθετα, η κρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από ισχυρές ανακλάσεις στον ισημερινό άξονα που αντιστοιχούν σε μια ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα με πλεγματικές παραμέτρους  $a=6.1$  nm,  $b=2.38$  nm (Εικόνα 1.21b). Επίσης, παρατηρήθηκε η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής στον μεσημβρινό άξονα, αλλά αντίθετα υπήρχαν ανακλάσεις μεταξύ της ισημερινής και μεσημβρινής διεύθυνσης. Με βάση τα χαρακτηριστικά των

φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X της Cr φάσης, προέκυψε ότι οι δίσκοι εντός των κιώνων βρίσκονται υπό κλίση με γωνία  $\sim 30^\circ$  ως προς τον κιονικό άξονα. Προτάθηκε η δομή "ψαροκόκαλου", η οποία ήταν σε συμφωνία με αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων NMR με χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών [42]. Οι παραπάνω δομές παρατηρήθηκαν και σε άλλους ΔΥΚ με γραμμικές πλευρικές αλυσίδες όπως: dimethoxy-HBC [43], monoethynyl-HBC [43], και θα μελετηθούν εκτενώς στην παρούσα εργασία σε μια σειρά νέων ΔΥΚ.

### 1.2.2.2 Δυναμική

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (ΔΦ) είναι μια από τις πιο εύχρηστες τεχνικές μελέτης της δυναμικής των υγρών κρυστάλλων. Ειδικότερα στους ΔΥΚ, μπορεί να δώσει πληροφορίες για την κίνηση των δίσκων αλλά και των πλευρικών ομάδων εντός των διαφορετικών φάσεων [18,38,44,45,46]. Η μόνη απαίτηση της τεχνικής είναι η ύπαρξη μιας - έστω ασθενούς - διπολικής ροπής στο μόριο.

Οι πρώτες διηλεκτρικές μελέτες σε ΔΥΚ διεξήχθησαν σε δισκόμορφα μόρια τριφαινυλενίων. Η μελέτη σε δύο παράγωγα HAT6 (Εικόνα 1.22) ήταν εφικτή επειδή τα μόρια είχαν διπολική ροπή πάνω στο δίσκο λόγω ασυμμετρίας των υποκατάστατων R και R' [38,47,46d], ενώ στη δεύτερη μελέτη το δίπολο βρισκόταν μακριά από τον πυρήνα [46d]. Η μοριακή δομή των ΔΥΚ υλικών φαίνεται στις Εικόνες 1.22 και 1.23, αντίστοιχα. Στον πρώτο ΔΥΚ ((2*S*,3*S*)-2-chloro-3methyl-penta-noyloxypentakis(pentyloxy)-triphenylene)

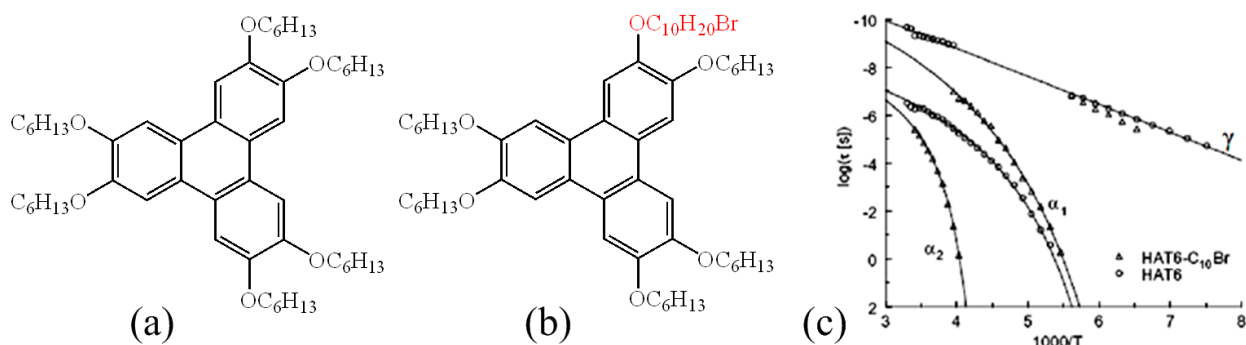


**Εικόνα 1.22:** (a) Σχηματική αναπαράσταση του δισκόμορφου μορίου (2*S*,3*S*)-2-chloro-3methyl-penta-noyloxypentakis(pentyloxy)-triphenylene. (b) Διάγραμμα της χαρακτηριστικής συχνότητας των μηχανισμών συναρτήσει, του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή χαρακτηρίζει τη θερμοκρασία υάλου, η οποία βρέθηκε από τη θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ). Με σημεία (■, ▲) αναπαρίστανται τα αποτελέσματα NMR στερεάς κατάστασης δύο διαφορετικών μεθόδων [47], που συμφωνούν πλήρως με τα αποτελέσματα της ΔΦ. Με τη συνεχή γραμμή δίνεται η προσαρμογή με τη εξίσωση Williams-Landau-Feng (WLF) στα δεδομένα της ΔΦ [44].

παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί (Εικόνα 1.22b). Ο γρήγορος μηχανισμός ( $\beta$ -), με ενέργεια ενεργοποίησης  $37 \pm 3$  kJ/mol, (Arrhenius), αποδόθηκε σε περιστροφή της πλευρικής ομάδας

γύρω από τον άξονα σύνδεσης του εστέρα με τον πυρήνα. Ο πιο αργός μηχανισμός ( $\alpha$ -) αποδόθηκε σε περιστροφική κίνηση των δίσκων γύρω από τον άξονα των κίωνων. Ο μηχανισμός είχε ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (Εικόνα 1.22b) και βρέθηκε να "παγώνει" σε μια θερμοκρασία υάλου  $T_g=228$  K. Η συγκεκριμένη αντιστοίχιση των μηχανισμών χαλάρωσης σε κινήσεις των μορίων αποδείχτηκε και με χρήση φασματοσκοπίας  $^2\text{H}$  NMR.

Η δεύτερη διηλεκτρική μελέτη αναφέρεται σε τριφαινυλένια με ασύμμετρη γεωμετρία (λόγω διαφορετικής πλευρικής ομάδας) HAT6-C<sub>10</sub>Br σε σύγκριση με το αντίστοιχο συμμετρικό μόριο HAT6 (Εικόνα 1.23) [46d]. Παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας τήξης της κρυσταλλικής φάσης κατά ~23 βαθμούς στο HAT6-C<sub>10</sub>Br σε σχέση με το συμμετρικό μόριο HAT6.

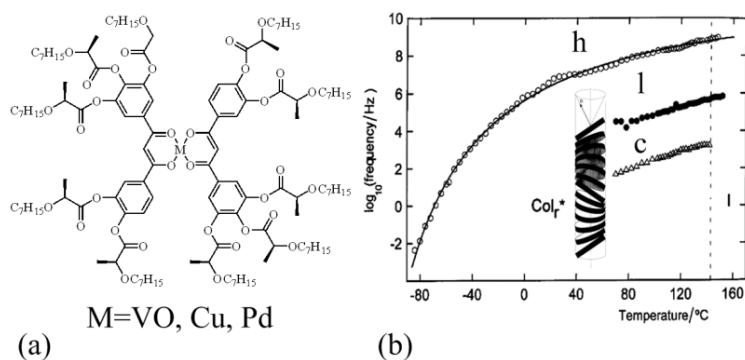


**Εικόνα 1.23:** Σχηματική αναπαράσταση (α) συμμετρικού μορίου HAT6, (b) του μορίου με ασύμμετρη γεωμετρία HAT6-C<sub>10</sub>Br. (c) Διάγραμμα των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Οι συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την προσαρμογή με την εξίσωση Arrhenius ( $\gamma$ -μηχανισμός) καθώς και Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) ( $\alpha_1, \alpha_2$ -μηχανισμός) [46d].

Στο ασύμμετρο μόριο HAT6-C<sub>10</sub>Br, παρατηρήθηκαν δυο  $\alpha$ -μηχανισμοί ( $\alpha_1$  και  $\alpha_2$ ) σε αντίθεση με το HAT6 που είχε μόνο ένα  $\alpha_1$ -μηχανισμό. Επίσης και στα δύο μόρια βρέθηκε ένας τοπικός  $\gamma$ -μηχανισμός με ενέργεια ενεργοποίησης ~23 kJ/mol που αποδόθηκε στην κίνηση των πλευρικών ομάδων. Ο ταχύτερος  $\alpha_1$ -μηχανισμός είχε εξάρτηση Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) με σημείο υάλου σε θερμοκρασία  $T_g \sim 176$  K. Ο μηχανισμός αυτός αποδόθηκε στην παρεμποδισμένη - από τις πλευρικές ομάδες - περιστροφή των δίσκων γύρω από τον άξονα των κίωνων. Η εξήγηση αυτή είναι ασαφής γιατί στην περίπτωση του μορίου HAT6, το μόριο είναι συμμετρικό (απουσία ηλεκτρικού διπόλου πάνω στον πυρήνα) και η συγκεκριμένη κίνηση θα ήταν αδύνατη να παρακολουθηθεί με  $\Delta\Phi$ . Ο πιο αργός μηχανισμός,  $\alpha_2$ , που παρατηρήθηκε μόνο στο ασύμμετρο μόριο είχε παρόμοια εξάρτηση με τον  $\alpha_1$ , με θερμοκρασία υάλου  $T_g=242$  K, και αποδόθηκε σε κινήσεις της πλευρικής αλκυλομάδας που

περιλαμβάνει το βρώμιο. Η εξήγηση αυτή προκαλεί επίσης ερωτηματικά μιας και η αναμενόμενη εξάρτηση Arrhenius  $\tau(T)$  δεν συμφωνεί με την ισχυρή μη-Arrhenius  $\tau(T)$  παρατηρούμενη εξάρτηση. Ακόμη, η απουσία μιας μελέτης NMR έκανε αδύνατη την εύρεση της ακριβούς γεωμετρίας των παραπάνω μηχανισμών.

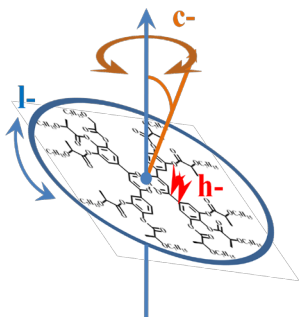
Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η δυναμική της κιονικής μεσοφάσης [46], σε τρία συμμετρικά δισκόμορφα μεταλλο-οργανικά μόρια (chiral oxovanadium (IV), copper (II) and palladium (II)  $\beta$ -diketonates. Για πρώτη φορά βρέθηκε ένας αργός μηχανισμός (*c*-μηχανισμός) που αποδόθηκε στο μηχανισμό Goldstone, γνωστό από τις σημερινές μεσοφάσεις  $SmC^*$  (Εικόνα 1.24b). Η ύπαρξη του μηχανισμού αυτού απαιτεί μία ελικοειδή διάταξη (Εικόνα 1.25b) όπου το διάνυσμα που είναι κάθετο στο επίπεδο κάθε δίσκου, μεταβάλλει τη κατεύθυνση του ως προς το ν κιο κικό άξονα με μια περιοδικότητα, ανάλογη με αυτή των σημερινών  $SmC^*$  μεσοφάσεων.



**Εικόνα 1.24:** (α) Σχηματική αναπαράσταση μεταλλο-οργανικών μορίων. (β) Διάγραμμα χαρακτηριστικής συχνότητας των μηχανισμών συναρτήσει της θερμοκρασίας για chiral oxovanadium  $M=VO$ : (○) *h*-μηχανισμός, (●) *l*-μηχανισμός, (△) *c*-μηχανισμός. Η συνεχόμενη γραμμή αντίστοιχη σε προσαρμογή με την εξίσωση VFT.

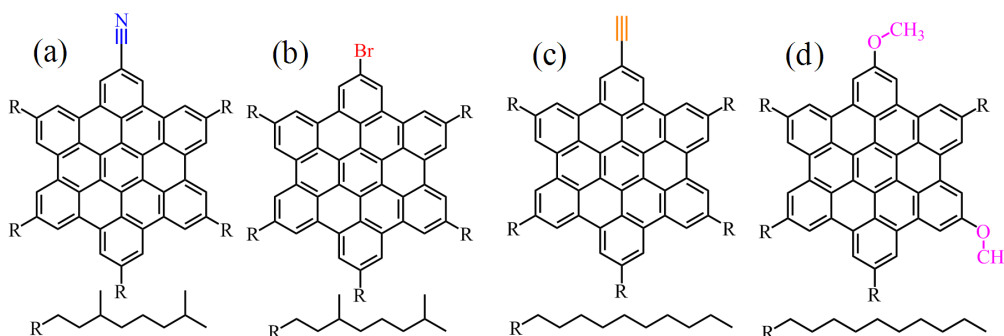
Η εξήγηση αυτή όμως δεν είναι πλήρης για δύο λόγους: πρώτα διότι δεν έγινε έλεγχος με την εφαρμογή ενός συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου στο κατά πόσον ο μηχανισμός είναι πράγματι μηχανισμός τύπου Goldstone, και ακόμη ένας τέτοιος μηχανισμός απαιτεί μεμονωμένα επίπεδα σημερινών φάσεων αποτελούμενων από δισκόμορφα μόρια με συνεχώς μεταβαλλόμενη κατεύθυνση του άξονα περιστροφής τους, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X (ο μηχανισμός αυτός θα έδινε μια ισοτροπική σκέδαση σε ένα δακτύλιο) [49]. Εκτός από τον μηχανισμό "Goldstone" παρατηρήθηκαν και άλλοι δυο πιο γρήγοροι μηχανισμοί. Ο πρώτος (*h*-μηχανισμός), με μη-Arrhenius εξάρτηση, αποδόθηκε στην περιστροφή σε μικρές γωνίες της πλευρικής ομάδας που περιλαμβάνει τον εστέρα και την αλκυλική αλυσίδα. Ο δεύτερος και αργότερος *l*-μηχανισμός, αποδόθηκε στην

περιστροφή των δίσκων γύρω από τον άξονα του κίονος. Όμως η ισχυρή εξάρτηση του μηχανισμού  $h$ - από τη θερμοκρασία (Εικόνα 1.25) δημιουργούν ερωτήματα σχετικά με την σωστή απόδοση των μηχανισμών, απουσία πειραμάτων NMR.



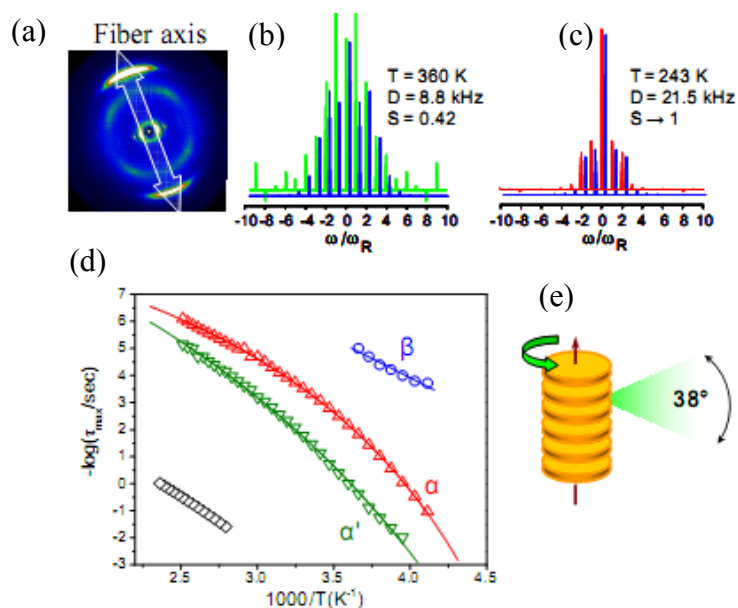
**Εικόνα 1.25:** Σχηματική αναπαράσταση των παρατηρημένων μηχανισμών σύμφωνα με την αναφορά [34]: (1)  $l$ -μηχανισμός: περιστροφή δίσκων γύρω από άξονα κάθετο σε αυτούς, (2)  $h$ -μηχανισμός: περιστροφική κίνηση των πλευρικών ομάδων, (3)  $c$ -μηχανισμός: συνεργατική κίνηση, περιστροφή του κάθετου διανύσματος στο δίσκο γύρω από τον άξονα του κίονος (παρομοιάζεται με το μηχανισμό Goldstone)

Πιο πρόσφατα, στο εργαστήριο της Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Π.Ι. (Διδακτορική Διατριβή Μ. Elmahdy) μελετήθηκε η δομή και η δυναμική ΔΥΚ μεγαλύτερου πυρήνα, δηλαδή παραγώγων HBC (hexa-*peri*-hexabenzocoronenes) [41,48,49]. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν: mono-cyano HBC, mono-bromo HBC, mono-ethynyl HBC, dimethoxy HBC, Εικόνα 1.26. Στις εργασίες αυτές έγινε, για πρώτη φορά, η ταυτοποίηση των μηχανισμών χαλάρωσης σε τροποποιημένους με ηλεκτρικό δίπολο ΔΥΚ νανογραφενίου του τύπου HBC, με χρήση NMR στερεάς κατάστασης και ΔΦ. Σε υψηλές θερμοκρασίες, που αντιστοιχούσαν στην υγροκρυσταλλική, φάση βρέθηκαν τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης. Συγκεκριμένα, για το monocyano-HBC, βρέθηκε ένας  $\beta$ -μηχανισμός, με Arrhenius  $\tau(T)$ , ο οποίος αντιστοιχεί σε μικρή ταλάντωση της κυανικής ομάδας στην υαλώδη κατάσταση, ένας  $\alpha$ -μηχανισμός που με βάση τα αποτελέσματα NMR αποδόθηκε σε μια σύνθετη κίνηση που περιλαμβάνει περιστροφική ταλάντωση των δίσκων γύρω από τον άξονα



**Εικόνα 1.26:** Σχηματική αναπαράσταση του: (a) monocyano-HBC, (b) monobromo-HBC, (c) monoethynyl-HBC, (d) dimethoxy-HBC που μελετήθηκαν από τον Δρ. Elmahdy [28].

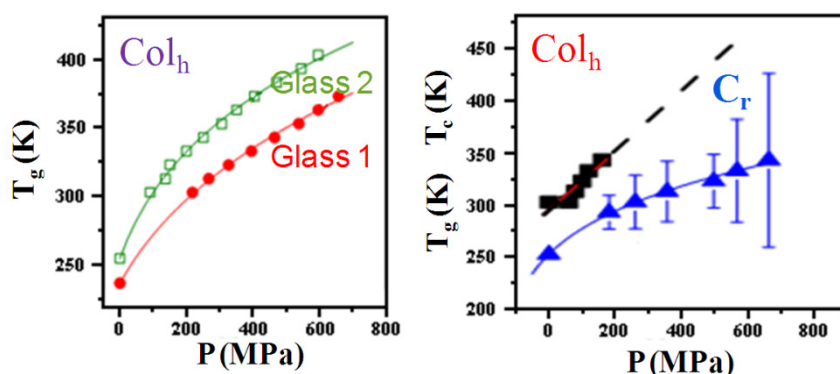
των κίωνων αλλά και κινήσεις των δίσκων εκτός του επιπέδου των δίσκων. Τέλος βρέθηκε ένας αργότερος  $\alpha'$ -μηχανισμός που αποδόθηκε στην πλήρη χαλάρωση της παραμένουσας διπολικής ροπής (Εικόνα 1.27d).



**Εικόνα 1.27:** (a) Εικόνα περίθλασης ακτίνων-Χ δυο διαστάσεων από προσανατολισμένη ίνα πολυκυανο-HBC στους 423 K, που αντιστοιχεί στην κιονική δομή εξαγωνικής συμμετρίας ( $Col_h$ ). Αποτελέσματα φασματοσκοπίας NMR για την τάξη από προσανατολισμό των δίσκων,  $S$ , (b) στην υγροκρυσταλλική φάση για  $T=360$  K και για χρόνο 160  $\mu$ s, (c) στην κρυσταλλική φάση  $T=243$  K και χρόνο 40  $\mu$ s. (d) Διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης συναρτήσε του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τους τρεις μοριακούς μηχανισμούς καθώς και τον μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας,  $\sigma$ . (e) Σχηματική αναπαράσταση δομής κιονικής μορφής στην υγροκρυσταλλική φάση, όπου δείχνονται η περιστροφή των δίσκων καθώς και η ταλάντωση εκτός του επιπέδου των δίσκων [51].

Η ταυτοποίηση μέσω της γεωμετρίας των μηχανισμών έγινε με τη βοήθεια πειραμάτων NMR στερεάς κατάστασης, χρησιμοποιώντας ως συχνότητες αποσύζευξης αυτές που προέκυψαν από τη διηλεκτρική μελέτη για τον  $\alpha$ -μηχανισμό [51]. Επίσης για περαιτέρω επιβεβαίωση, διεξήχθησαν πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας συναρτήσε της πίεσης. Από την εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης από την πίεση προέκυψε μια σημαντική ποσότητα, ο όγκος ενεργοποίησης,  $\Delta V^\ddagger = 2.303RT(\partial \log \tau / \partial P)_T$  και παρατηρήθηκε ότι  $\Delta V_{\alpha'}^\ddagger > \Delta V_{\alpha}^\ddagger$ . Άρα ο μηχανισμός  $\alpha'$  απαιτεί πράγματι μεγαλύτερο όγκο, δ.λδ. αντιστοιχεί σε μια συνεργατική κίνηση πολλών δίσκων εντός της στήλης (σε αντίθεση με την περιστροφική κίνηση των δίσκων). Ακόμη, από τα πειράματα NMR στερεάς κατάστασης βρέθηκε ότι η κρυσταλλική φάση είναι περισσότερο οργανωμένη όχι μόνο στατικά αλλά και δυναμικά, με δυναμικό συντελεστή τάξης με τιμή  $S \sim 0.9$  σε αντίθεση με τη υγροκρυσταλλική, όπου  $S=0.45$  (για dimethoxy-HBC).

Από την μελέτη της εξωτερικής πίεσης προέκυψαν και τα πρώτα διαγράμματα ισοροπίας φάσεων ΔΥΚ για το monocyano-HBC, dimethoxy-HBC (Εικόνα 1.28).



Εικόνα 1.28: Διάγραμμα φάσης για (αριστερά) monocyano-HBC [51], (δεξιά) dimethoxy-HBC [43].

Τα διαγράμματα αυτά, στην περίπτωση του monocyano-HBC έδειξαν ότι η αλληλουχία των φάσεων είναι:  $Col_h \rightarrow Glass$  με ελάττωση της θερμοκρασίας ή με την αύξηση της πίεσης. Αντίθετα, στο dimethoxy-HBC, βρέθηκε ότι η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μια ευρεία περιοχή στο  $T$ - $P$  διάγραμμα όπου εμφανίζεται η  $C_r$  φάση. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία μιας και η  $C_r$  φάση είναι αυτή με την μεγαλύτερη ευκινησία των φορέων ηλεκτρικού φορτίου.

### 1.3 Ραβδόμορφοι υγροί κρύσταλλοι (ΡΥΚ)

Η χαρακτηριστική αναπαράσταση ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (όπως του cholesteryl benzoate (Εικόνα 1.2)) είναι ως ένα επιμηκυμένο ελλειψοειδές. Τα ελλειψοειδή σχήματα αντιπροσωπεύουν τις ανισότροπες μοριακές μορφές και ο κύριος άξονας των μορίων αντιστοιχεί στον μεγαλύτερο άξονα του ελλειψοειδούς. Η αυτο-οργάνωση των ραβδόμορφων μορίων σε πληθώρα υγροκρυσταλλικών φάσεων προέρχεται από την ανισοτροπία των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων.

#### 1.3.1 Τάξη προσανατολισμού των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (ΡΥΚ)

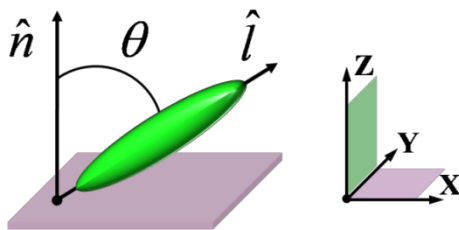
Οι ραβδόμορφοι υγροί παρουσιάζουν τρεις κατηγορίες τάξης υπεύθυνες για τη δημιουργία των υγροκρυσταλλικών φάσεων.

**(Α) Τάξη Προσανατολισμού (ΠΠ):** Αυτή η περίπτωση της τάξης είναι πιθανή όταν ο κύριος άξονας συμμετρίας των μορίων (άξονας μέγιστου μοριακού μήκους) έγκειται στην (στατιστική) προτίμηση ευθυγράμμισης κατά μήκος μίας προεξάρχουσας διεύθυνσης. Η



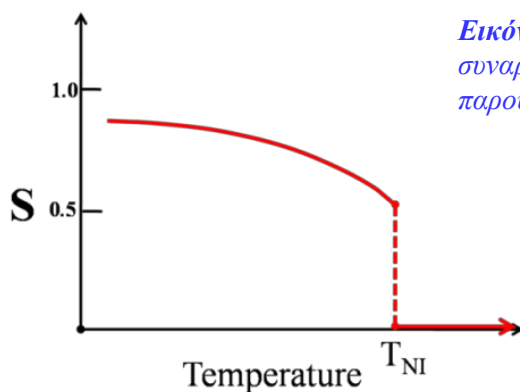
διεύθυνση αυτή ονομάζεται "κατευθυντής" και συμβολίζεται στο χώρο με το μοναδιαίο διάνυσμα  $\hat{n}$ , και είναι κοινή για ένα μακροσκοπικά μεγάλο αριθμό μορίων του συστήματος. Για τον προσδιορισμό του βαθμού της τάξης χρησιμοποιούμε την (στατική) παράμετρο τάξης,  $S$ , που δίνεται από τη σχέση [52]:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (1.3)$$



*Εικόνα 1.29: Σχηματική παράσταση της συσχέτισης της διεύθυνσης του κατευθυντή  $\hat{n}$  με τη διεύθυνση του κύριου άξονα του ραβδόμορφου μορίου.*

όπου το  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει ο μεγάλος άξονας του μορίου  $\hat{l}$  με το  $\hat{n}$ . Στο ισότροπο υγρό (με τυχαίους προσανατολισμούς), ο όρος  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , με αποτέλεσμα η παράμετρος τάξης  $S = 0$ . Στην περίπτωση του τέλει κρυστάλλου (παράλληλη ευθυγράμμιση),  $\theta = 0$  ή  $\pi$ ,  $\cos \theta = \pm 1$ , και η παράμετρος τάξης  $S = 1$  (οι κατευθύνσεις  $\hat{n}$  και  $-\hat{n}$  είναι ισοδύναμες). Από την άλλη, εάν ο προσανατολισμός των μορίων κατά μέσο όρο είναι κάθετος στο  $\hat{n}$ , τότε το  $S$  παίρνει αρνητικές τιμές μεταξύ του 0 και  $-1/2$ . Για κοινούς υγρούς κρυστάλλους, η παράμετρος τάξης  $S$  βρίσκεται μεταξύ του 0.3 και 0.9, και μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ειδικότερα, απότομη μείωση της τιμής της παραμέτρου τάξεως στο 0 παρατηρείται κατά τη μετάβαση από την ΥΚ φάση στην ισοτροπική φάση, όπως π.χ. στην παρακάτω εικόνα που αναφέρεται στην νηματική φάση ΥΚ (Εικόνα 1.30).



*Εικόνα 1.30: Σχηματική αναπαράσταση του παράγοντα δομής συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περίπτωση ΥΚ που παρουσιάζει νηματική φάση [53].*

**(B) Τάξη από Μετατόπιση (TM):** Όταν υπάρχει TM το σύστημα παραμένει αμετάβλητο υπό τις μετατοπίσεις κατά ακέραιο αριθμό ανυσμάτων μετατόπισης που ορίζουν το πλέγμα. Η

τοποθέτηση της βάσης (μόρια) και της πυκνότητας μάζας (και επομένως, της ηλεκτρονιακής πυκνότητας) παρουσιάζει πλεγματική μορφή. Στην απλή περίπτωση, η περιοδικότητα είναι μονοδιάστατη και μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από μια συνάρτηση πυκνότητας του τύπου [54]:

$$\rho(r) = \langle \rho \rangle + \text{Re}[\psi \exp(ikr)] \quad (1.6)$$

όπου  $\langle \rho \rangle$  είναι η μέση τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας,  $\psi$  το σύνθετο πλάτος, και  $k$  το κυματόνισμα. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα υδροκρυσταλλικά συστήματα δεν διατηρούν την τάξη μετατόπισης και στις τρεις διαστάσεις. Συγκεκριμένα, για "υγρές" σμηκτικές (A και C) φάσεις, οι οποίες παρουσιάζουν τάξη από μετατόπιση σε μία διάσταση, ο συντελεστής τάξεως γράφεται ως:

$$|\psi(r)| = \text{Re} \left[ \rho_1 \exp\left(\frac{i2\pi z}{d}\right) \right] \quad (1.7)$$

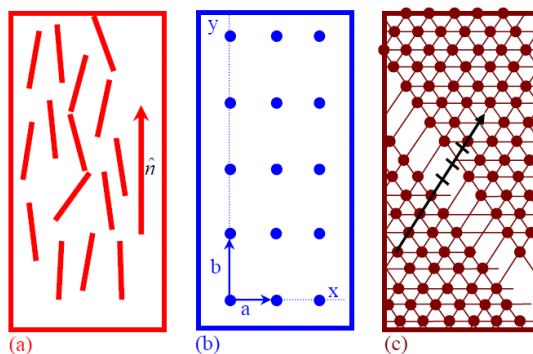
όπου  $d$  είναι το πάχος του επιπέδου της σμηκτικής οργάνωσης κάθετου στη διεύθυνση  $z$ .

**(Γ) Τάξη Προσανατολισμού Δεσμού (ΤΠΔ):** Οι δεσμοί στην παρούσα παράγραφο δεν αντιστοιχούν σε κάποιους χημικούς δεσμούς αλλά συσχετίζονται με τη νοητή γραμμή στο χώρο που ενώνει δύο γειτονικά μόρια. Εάν η τάξη αυτών των "δεσμών" διατηρείται σε μεγάλη κλίμακα, τότε το σύστημα παρουσιάζει τάξη προσανατολισμού των δεσμών. Η ΤΠΔ εντοπίζεται σε μια κατηγορία σμηκτικών φάσεων (*hexatic smectic*). Στη φάση αυτή μέσα στα σμηκτικά επίπεδα τα μόρια διατηρούν την ΤΠΔ, και ευνοείται η οργάνωση σε εξαγωνικό πλέγμα (συμμετρία  $6^{th}$  τάξης). Ο σύνθετος παράγοντας τάξης,  $\psi_6$ , παρόμοιος με την κυματοσυνάρτηση της πυκνότητας στη σμηκτική φάση χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η ΤΠΔ:

$$\psi_6 = \text{Re} [I_6 \exp(6i\Phi)] \quad (1.8)$$

όπου  $I_6$  είναι σύνθετο πλάτος και το  $\Phi$  η αζιμουθιακή γωνία.

Η ΤΠΔ και η ΤΠ μπορούν να είναι είτε μικρής εμβέλειας (όπως στα υγρά) είτε μεγάλης εμβέλειας (όπως στους κρυστάλλους). Ακόμη, είναι πιθανό η ΤΠ να γίνει μικρής εμβέλειας εξαιτίας της ύπαρξης δομικών ατελειών θέσης και προσανατολισμού (dislocations και disclinations) χωρίς όμως να επηρεάζεται η ΤΠΔ. Οι τρεις πιθανές μορφές τάξης που συζητήθηκαν στις παραπάνω παραγράφους παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.31.



**Εικόνα 1.31:** Σχηματική αναπαράσταση των τριών πιθανών μορφών τάξης: (α) Τάξη Προσανατολισμού (ΤΠ), παράλληλη στο διάνυσμα  $\hat{n}$ . (β) Τάξη από Μετατόπιση (ΤΜ), δύο διαστάσεων με θεμελιώδη διανύσματα πλέγματος  $a$  και  $b$ . (γ) Τάξη Προσανατολισμού των Δεσμών (ΤΠΔ). Στη τελευταία περίπτωση κατά τη μετατόπιση από τη μία περιοχή του πλέγματος σε άλλη, με οδηγό τη μαύρη γραμμή, κατά ακέραιο πολλαπλάσιο της πλεγματικής σταθεράς, παρατηρούμε ότι το περιβάλλον των μορίων παραμένει αναλλοίωτο.

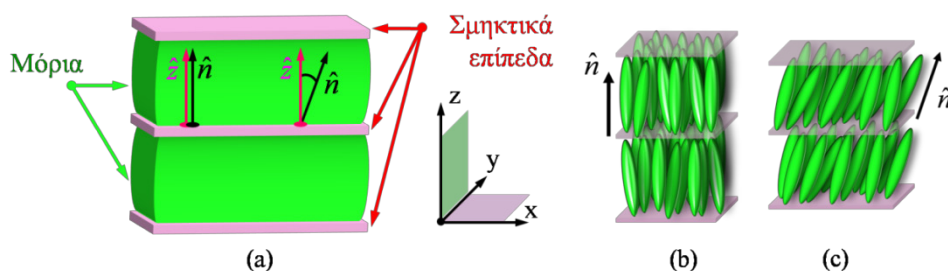
Όλες οι μορφές τάξης των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων μπορούν να μελετηθούν πειραματικά με τη βοήθεια πληθώρας φασματοσκοπικών μεθόδων (Σκέδαση Raman, διαμαγνητισμός, διπλοθλαστικότητα (ΠΟΜ), NMR και EPR) [55]

### 1.3.2 Μεσοφάσεις ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (ΡΥΚ)

Οι διαφορετικές μεσοφάσεις των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων είναι [54]:

#### 1.3.2.1 Σμηκτική μεσοφάση (Smectic, Sm)

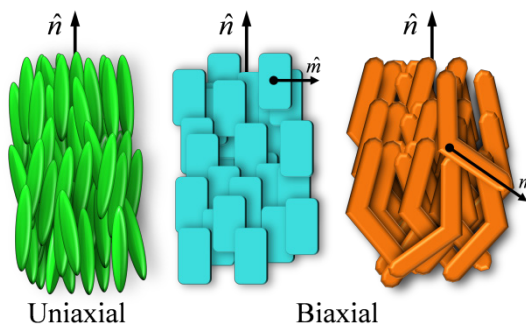
Η ονομασία "σμηκτική μεσοφάση" (smectic) αποδόθηκε πρώτη φορά από τον G. Friedel για να περιγράψει ορισμένες μεσοφάσεις με ολισθηρή αίσθηση σαπουνιού, οι οποίες σήμερα είναι γνωστές ως Σμηκτική-A (Smectic-A, SmA). Το σημαντικό χαρακτηριστικό των σμηκτικών φάσεων είναι η φυλλοειδής δομή τους (σε σμηκτικά επίπεδα - στρώματα). Στην πραγματικότητα, όπως προαναφέρθηκε, η ΤΜ και η ΤΔΠ έχουν παρατηρηθεί σε μόρια που βρίσκονται σε σμηκτικά επίπεδα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται παραπάνω από 20 σμηκτικές υδροκρυσταλλικές φάσεις (Εικόνα 1.35). Μια σμηκτική φάση έχει τουλάχιστον δύο παραμέτρους που τη χαρακτηρίζουν: τον κατευθυντή  $\hat{n}$  και το άνυσμα του σμηκτικού επιπέδου  $\hat{z}$ . Οι σμηκτικές μεσοφάσεις μπορούν να καταταχθούν σε δύο κυρίες κατηγορίες: στη μη-κεκλιμένη ( $\hat{n} // \hat{z}$ ) και στην κεκλιμένη ( $\hat{n} \not\parallel \hat{z}$ ) σμηκτική φάση.



**Εικόνα 1.32:** Σχηματική αναπαράσταση (α) της χαρακτηριστικής φυλλοειδούς δομής, (β) μη-κεκλιμένης και (γ) κεκλιμένης σμηκτικής μεσοφάσης. Το  $xy$  επίπεδο περιγράφει το επίπεδο των σμηκτικών στρωμάτων ενώ ο άξονας  $z$  είναι κάθετος στα επίπεδα αυτά.

### 1.3.2.2 Νηματική μεσοφάση (N)

Οι νηματικές μεσοφάσεις δεν παρουσιάζουν κλίση και έχουν ΤΠ μεγάλης εμβέλειας, απουσία ΤΜ και ΤΠΔ. Έτσι, τα μόρια παρουσιάζουν το φαινόμενο της ροής και το κέντρο μάζας τους κατανέμεται τυχαία - όπως στην περίπτωση υγρού - αλλά με γενικό προσανατολισμό προς μια κατεύθυνση. Οι σημαντικότεροι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι βασίζονται σε μοναξονικά και διαξονικά μόρια (Εικόνα 1.33).



**Εικόνα 1.33:** Σχηματική αναπαράσταση της νηματικής φάσης με κύριο άξονα  $\hat{n}$  και δευτερεύοντα άξονα  $\hat{m}$ . (Αριστερά) Μονοαξονική νηματική φάση που αποτελείται από ραβδόμορφους ΥΚ (rod-like η calamitic). Διαξονική νηματική φάση αποτελούμενη από: (μέση) σανιδικούς ΥΚ (sanidic) και (δεξιά) από ΥΚ τύπου μπανάνας.

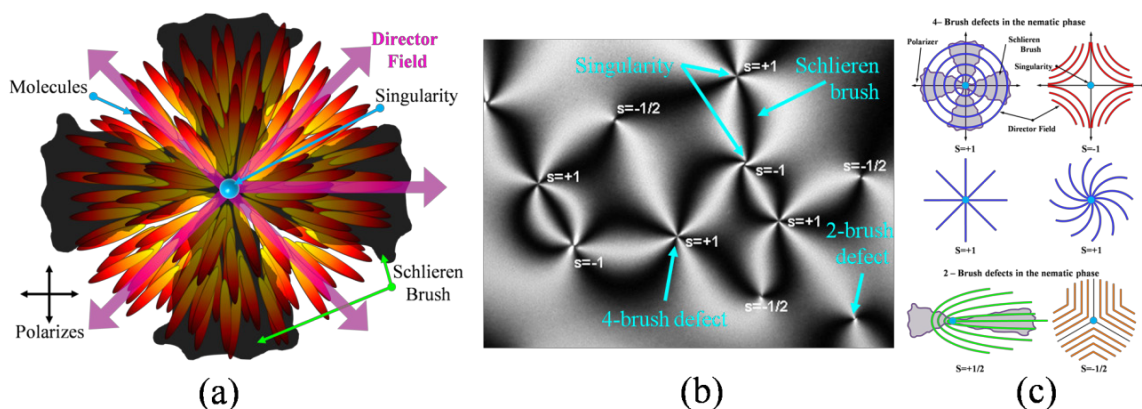
Και τα δύο είδη χαρακτηρίζονται από τις εξής ιδιότητες:

- Απουσία Τάξης από Μετατόπιση και Τάξης Προσανατολισμού Δεσμού.
- Η Τάξη Προσανατολισμού είναι παράλληλη στον κατευθυντή  $\hat{n}$ .
- Η κατεύθυνση του  $\hat{n}$  στο χώρο είναι αυθαίρετη και συνήθως επιβάλλεται από εξωτερικές δυνάμεις (ηλεκτρικά/μαγνητικά πεδία).
- Οι κατευθύνσεις  $\hat{n}$  και  $-\hat{n}$  είναι ισοδύναμες.
- Τα μόρια τα οποία δημιουργούν τις νηματικές φάσεις είναι είτε μη-χειρόμορφα (ταυτόσημες με τις κατοπτρικές εικόνες τους) η ρακεμικά (περιέχεται ίδια ποσότητα

αριστερόμορφων και δεξιόμορφων μορίων). Ωστόσο, στην περίπτωση διαξονικών μορίων δεν έχουμε ραβδοειδή συμμετρία γύρω από το  $\hat{n}$  αλλά δύο άξονες συμμετρίας. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι, παρά ορισμένες αναφορές, δεν έχουν πιστοποιηθεί θερμοτροπικές διαξονικές νηματικές φάσεις.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X σε νηματικές φάσεις παρουσιάζουν ευρείες, διάχυτες κορυφές εξαιτίας της απουσίας TM μεγάλης εμβέλειας.

Όπως αναφέραμε, η κατεύθυνση του  $\hat{n}$  είναι αυθαίρετη μέχρι να εφαρμοστεί εξωτερική δύναμη μέσω ηλεκτρικού, μαγνητικού ή μηχανικού πεδίου. Παρόλα αυτά, η κατεύθυνσή του  $\hat{n}$  μπορεί να μεταβάλλεται με ομαλό - συνεχή τρόπο γύρω από ορισμένα σημεία ή πιο απότομα στα όρια μεταξύ των δομών. Στην περίπτωση ετερογενούς προσανατολισμού, ο κατευθυντής είναι αρχικά παράλληλος προς το επίπεδο του υποστρώματος αλλά σε μερικά σημεία παρουσιάζει διαφορετική κατεύθυνση. Μια τέτοια δομή εμφανίζεται ως εικόνα με δύο χαρακτηριστικές χρωματικές ζώνες (bands) που μοιάζουν με πλοκάμια (schlieren texture), που εναλλάσσονται χρωματικά, όταν παρατηρούνται μεταξύ δύο κάθετα πολωμένων πλακιδίων στο ΠΟΜ Εικόνα 1.34. Παρόμοια εικόνα εμφανίζεται και στις SmC, SmI, SmF καθώς και στη διαξονική SmA φάση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.34, η Schlieren μορφή δείχνει σκοτεινές περιοχές (πλοκάμια), οι οποίες υποδεικνύουν ότι η κατεύθυνση των μορίων της περιοχής είναι παράλληλη στον πολωτή ή στον αναλύτη. Τα σημεία, που δύο ή τέσσερις σκοτεινές περιοχές ενώνονται, αντιστοιχούν σε σημεία που ονομάζονται "αποκλίνουσες ατέλειες" ("disclinations"). Στις αποκλίνουσες ατέλειες "σπάει" η συμμετρία λόγω της περιστροφής των μορίων των ΥΚ (ο κύριος άξονας του μορίου "γυρίζει"

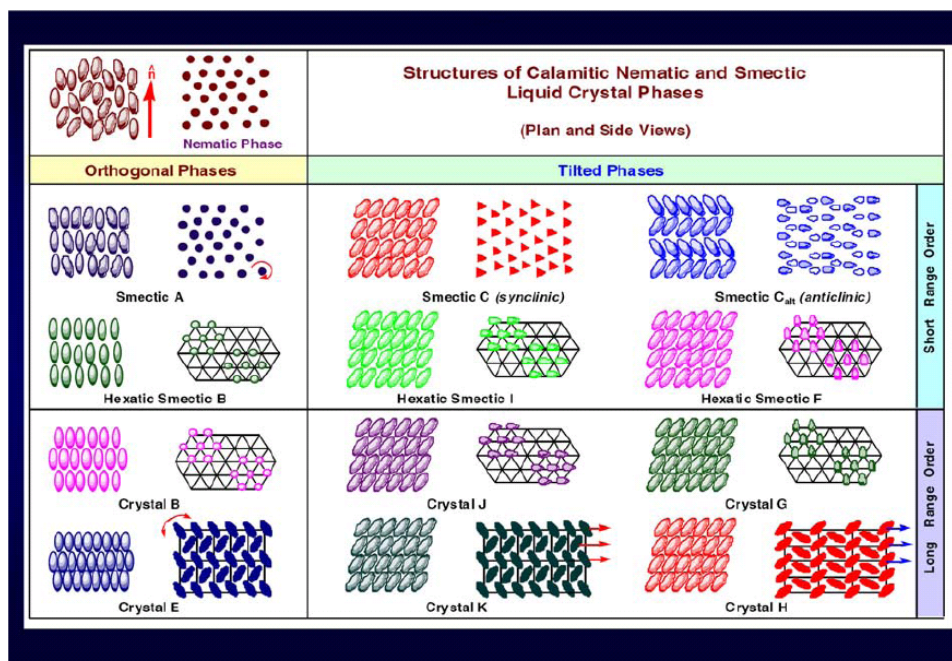


**Εικόνα 1.34:** (a) Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας των ραβδώσεων τύπου Schlieren στη νηματική υγροκρυσταλλική μεσοφάση. (b) ΠΟΜ εικόνα στην οποία φαίνονται οι ατέλειες [56]. (c) Σχηματική αναπαράσταση δομικών ατελειών (στην κατεύθυνση)  $s=\pm 1$  και  $s=\pm 1/2$  στους ΥΚ με τοπική διεύθυνση να απεικονίζεται σαν γραμμή [57,58].

γύρω από την αποκλίνουσα ατέλεια). Οι αποκλίνουσες ατέλειες χαρακτηρίζονται από το βαθμό,  $s$ , ο οποίος δείχνει πόσες φορές ο κατευθυντής γυρίζει στην κλειστή καμπύλη γύρω από το κεντρικό χαρακτηριστικό σημείο. Στα σημεία όπου παρατηρείται συνάντηση τεσσάρων πλοκαμιών, η αποκλίνουσα ατέλεια έχει βαθμό  $s=\pm 1$  και ο κατευθυντής περιστρέφεται κατά  $360^\circ$  γύρω από το κέντρο της ατέλειας. Αντίστοιχα, στα σημεία όπου παρατηρείται συνάντηση δύο πλοκαμιών, η αποκλίνουσα ατέλεια έχει βαθμό  $s=\pm 1/2$ , και ο κατευθυντής περιστρέφεται κατά  $180^\circ$  γύρω από το κέντρο της ατέλειας. Στην πραγματικότητα, η αποκλίνουσα ατέλεια με  $s=\pm 1/2$  υπάρχει μόνο στους νηματικούς ΥΚ. Ο βαθμός της αποκλίνουσας ατέλειας δίνεται από τη σχέση [57]:

$$|\text{βαθμός}| = \frac{\text{αριθμός ζωνών (πλοκαμιών)}}{4} = \frac{\sum \text{γωνιακής μεταβολής κατευθυντή}}{360} \quad (1.9)$$

Για να διακρίνει κανείς μεταξύ των αποκλίνουσων ατελειών τα διαφορετικά πρόσημα, μπορεί να περιστρέψει το δείγμα μεταξύ δύο πολωτών. Όταν ο ΥΚ περιστρέφεται, οι ζώνες μεταβάλλονται συνεχόμενα, δίνοντας έτσι μια συνεχή αλλαγή του κατευθυντή. Στα σημεία με θετικό βαθμό, τα πλοκάμια περιστρέφονται με την φορά του δείγματος, ενώ στα σημεία με αρνητική τιμή του  $s$  περιστρέφονται αντίθετα. Δύο αποκλίνουσες ατέλειες με αντίθετες δυνάμεις μπορούν να ενωθούν και να εξαλείψουν η μία την άλλη και στην περιοχή εκείνη εμφανίζεται ομοιόμορφος προσανατολισμός.



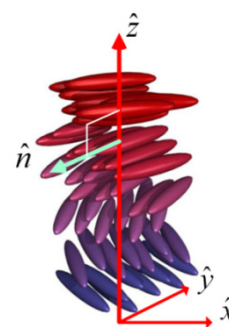
Εικόνα 1.35: Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων οργάνωσης ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων στις σμηκτικές, νηματικές και κρυσταλλικές φάσεις [57].

### 1.3.2.3 Χειρόμορφες κεκλιμένες (επικλινείς) μεσοφάσεις

Το μόριο το οποίο δεν μπορεί να ταυτιστεί με το κατοπτρικό του είδωλο (την ίδια σχέση ασυμμετρίας έχει το δεξί με το αριστερό μας χέρι, απ'όπου και η ορολογία «χειρομορφία», *chirality* κ.λπ.) λέγεται χειρόμορφο. Τα μόρια αυτά δηλαδή, εκτός από την ασυμμετρία που απαιτείται για το σχηματισμό ΥΚ φάσης (ραβδόμορφα, δισκόμορφα κ.λπ.), παρουσιάζουν και ασυμμετρία χειρομορφίας (*chiral asymmetry*). Οι χειρόμορφες επικλινείς μεσοφάσεις αναγράφονται με επιπλέον αστερίσκο "\*" στην ονομασία τους και μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες [54]:

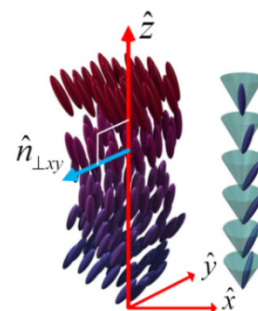
- **Χοληστερική ή χειρόμορφη Νηματική μεσοφάση (N\*)**

Παρουσιάζει μια ελικοειδή στρέβλωση κατά την οποία ο κατευθυντής  $\hat{n}$  περιστρέφεται συνεχώς στο χώρο κατά το μήκος ενός z-άξονα κάθετου στο  $\hat{n}$ , με περίοδο  $\pi/p$  όπου το  $p$  είναι το βήμα της έλικας και ορίζεται ως η απόσταση (στο z-άξονα) που χρειάζεται ο κατευθυντής για να πραγματοποιήσει ένα πλήρη κύκλο ( $360^\circ$ ) μέσα στην έλικα.



- **Χειρόμορφη Σμηκτική μεσοφάση (Sm\*)**

Παρουσιάζει στροφή της προβολής του κατευθυντή,  $\hat{n}_{\perp xy}$ , στο σμηκτικό επίπεδο  $xy$  κατά τη μετάβαση από το ένα επίπεδο στο επόμενο.

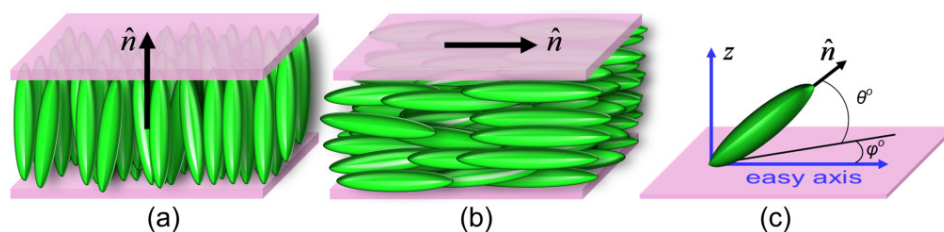


### 1.3.2.4 Οργάνωση των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων σε επιφάνειες

Σχεδόν κάθε επιφάνεια επιβάλλει περιορισμούς στη διεύθυνση του κατευθυντή. Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι προσανατολισμού του  $\hat{n}$  κοντά σε επιφάνειες: ομοιοτροπικός (homotropic), συνεπίπεδος (planar) και επικλινής (Εικόνα 1.36). Η επιφάνεια η οποία έρχεται σε επαφή με το σύστημα, θεωρείται επίπεδη σε μικροσκοπική κλίμακα και η θέση του κατευθυντή καθορίζεται από την πολική,  $\theta$ , και την αζιμουθιακή,  $\varphi$ , γωνία (Εικόνα 1.36c).

Όταν ο κατευθυντής  $\hat{n}$  είναι προσανατολισμένος ομοιοτροπικά η πολική γωνία είναι  $\theta=90^\circ$ . Στο συνεπίπεδο προσανατολισμό ο κατευθυντής βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με την επιφάνεια. Στην τελευταία περίπτωση υπάρχουν δύο πιθανές κατευθύνσεις: (α) Ομοιογενής συνεπίπεδος προσανατολισμός, όταν ο κατευθυντής προσανατολίζεται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια και η αζιμουθιακή γωνία  $\varphi$  είναι σταθερή, και (b) ετερογενής συνεπίπεδος προσανατολισμός,

όταν ο κατευθυντής προσανατολίζεται ανομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια και η αζιμουθιακή γωνία  $\varphi$  έχει διαφορετικές τιμές σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας.

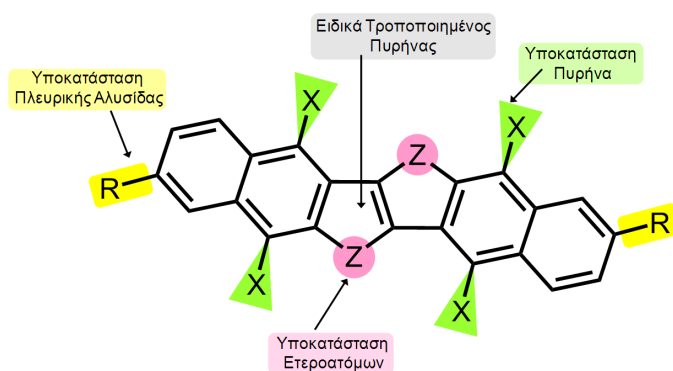


**Εικόνα 1.36:** Κύριοι τρόποι προσανατολισμού του  $\hat{n}$  στην περίπτωση ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων: (a) ομοιοτροπικός, (b) συνεπίπεδος, και (c) επικλινής [59,56].

Στην περίπτωση του επικλινούς προσανατολισμού, η γωνία  $\theta$ , έχει σταθερή τιμή, ενώ η γωνία  $\varphi$ , είναι αυθαίρετη.

### 1.3.3 Αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών των PYK

Στην αναζήτηση των καταλληλότερων μορίων για την εφαρμογή τους ως ημιαγωγών σε τρανζίστορ έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση πολλών νέων οργανικών ημιαγωγικών υλικών (Organic Semiconducting Materials - OSCs), με διαφορετικό πυρήνα, ετερογενή άτομα, υποκατάσταση του πυρήνα, καθώς και με διαφορετικές πλευρικές ομάδες (Εικόνα 1.37).



**Εικόνα 1.37:** Σχηματική αναπαράσταση ενός ειδικά τροποποιημένου ραβδόμορφου μορίου. Με διάφορα χρώματα απεικονίζονται οι πιθανές αλλαγές που μπορούν να πραγματοποιηθούν για την επίτευξη κατάλληλων ιδιοτήτων.

Ο ειδικά τροποποιημένος πυρήνας προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ηλεκτρικές ιδιότητες (το ενεργειακό επίπεδο, το ενεργειακό χάσμα, τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις καθώς και διαλυτότητα) και επηρεάζει την αυτο-οργάνωση. Η ετεροατομική υποκατάσταση αποτελεί έναν ιδανικό τρόπο ενίσχυσης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, της διαλυτότητας και της στοίβαξης των μορίων [60]. Η υποκατάσταση του πυρήνα επίσης επιδρά στις ηλεκτρικές ιδιότητες, στη διαλυτότητα και τη μοριακή οργάνωση, μέσω της τροποποίησης της διπολικής ροπής του


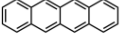
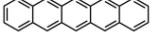
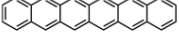
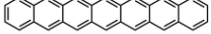
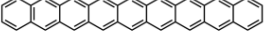
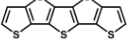
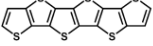
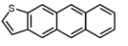
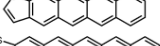
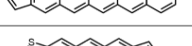
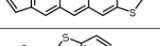
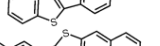
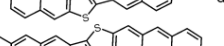
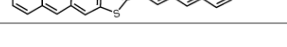


πυρήνα. Η τελευταία μεταβάλλει την αναλογία C/H και επιπρόσθετα δημιουργεί αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλογόνων. Οι πλευρικές ομάδες εισάγονται για να αυξήσουν τη διαλυτότητα, αλλά επηρεάζουν και τις ηλεκτρικές ιδιότητες εντός της κρυσταλλικής φάσης (μέσω τις πιθανής διαφορετικής οργάνωσης ή στροφής που προσδίδουν στον πυρήνα [1]).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι μέθοδοι σχεδιασμού των μορίων εστιάζουν στον έλεγχο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, της σταθερότητας της οργάνωσης και στην αύξηση της διαλυτότητας για την εναπόθεσή τους σε επιφάνειες (OFET) με όσο το δυνατόν χαμηλότερο οικονομικό κόστος.

### 1.3.3.1 Επίδραση του μεγέθους του πυρήνα και της αρωματικότητάς του στην ευκινησία των φορέων - η επιλογή του πυρήνα BTBT

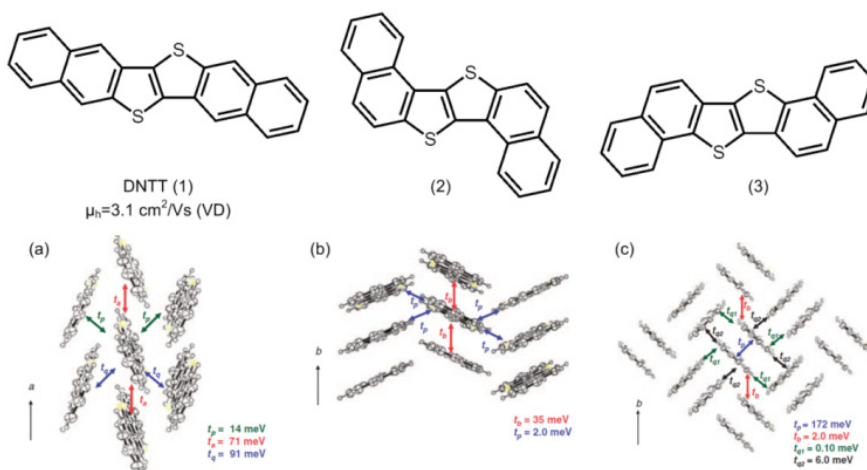
Βασική παράμετρος σχεδίασης συζευγμένων ραβδόμορφων μορίων αποτελεί το μέγεθος του πυρήνα καθώς και το βαθμό αρωματικότητάς του. Στην Εικόνα 1.38 δίνονται μερικά παραδείγματα πυρήνων ραβδόμορφων μορίων με τις αντίστοιχες τιμές ευκινησίας των φορέων.

Χημική Δομή	Ονομασία	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	Μέθοδος Εναπόθεσης	Αναφορά
	anthracene	0.02	SC	[61a]
	tetracene	0.4-2.4	SC	[61b,61c]
	pentacene	5-40	SC	[61d,61e]
	hexacene	4.28	SC	[61f]
	heptacene	Non-stable		[61g]
	nonacene	Non-stable		[61h]
	pentathienoacene	0.045	VD	[62a-62e]
	hexathienoacene	0.006	VD	[62a-62e]
	anthraceno[2,3-b]thiophene	0.15	VD	[63a]
	tetraceno[2,3-b]thiophene	0.47	VD	[63a]
	pentaceno[2,3-b]thiophene	0.57	VD	[63b]
	anthradithiophene (syn/anti)	0.09	VD	[64]
	benzothienobenzothiophene	-	-	[65a]
	dinaphthothienothiophene	3.1	VD	[65a,65b,65c]
	dianthratienothiophene	3.0	VD	[65a,65b,65c]

**Εικόνα 1.38:** Σχηματική παράσταση μερικών ραβδόμορφων μορίων με τις αντίστοιχες τιμές ευκινησίας των φορέων.

Σύμφωνα με την Εικόνα 1.38 η αύξηση του μήκους του πυρήνα δεν απο τελεί πάντα τον καλύτερο τρόπο βελτίωσης της ευκινησίας των φορέων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της ομάδας των ακενίων η αύξηση του μήκους του πυρήνα συνδέεται άμεσα με την αύξηση της ευκινησίας του φορτίου, όμως μειώνει τη σταθερότητά τους σε συνθήκες περιβάλλοντος, και περιορίζει την ανάπτυξη τρισδιάστατων μικροδομών εξαιτίας της αργής διάχυσης [66]. Στην περίπτωση της ομάδας των θειοακενίων η αντικατάσταση των αρωματικών δακτυλίων με δακτυλίους τετραϋδροθειοφαινίων επηρεάζει την αυτο-οργάνωση (στοίβαξη των πυρήνων το ένα πάνω στο άλλο ( $\pi$ -stacked structures)). Ακόμη, σε σύγκριση με την δομή ψαροκόκαλου στην περίπτωση των ακενίων, τα μόρια θειοακενίων παρουσιάζουν χαμηλές κατά δύο τάξης τιμές ευκινησίας φορέων [62d].

Ο Takimiya με την ομάδα του μελέτησαν την επίδρασή της ισομέρειας του μορίου DNTT στις ηλεκτρονικές ιδιότητές του [67]. Βρέθηκε ότι η μορφολογία των ισομερών μορίων επιδρά στην οργάνωσή τους πάνω στην επιφάνεια, αλλά και στην οργάνωση των μορίων (Εικόνα 1.39) στον κρύσταλλο με αντίκτυπο στην ευκινησία των φορέων με (τιμές να κυμαίνονται μεταξύ  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , σε αντίθεση με τα benzo[1,2-b:4,5-b']bis[b]benzochalcogeno-phenes μόρια [68]. Παρόμοια μελέτη πραγματοποιήθηκε και για το μόριο dianthrathieno-thiophene (DATT) [69]).



**Εικόνα 1.39:** Σχηματική αναπαράσταση (πάνω) της χημικής δομής των ισομερών του μορίου DNTT, (κάτω) της οργάνωσης των μορίων στην κρυσταλλική φάση.

Σε άλλες εργασίες μελετήθηκε η επίδραση της μείωσης της αρωματικότητας των μορίων με αντικατάσταση του έτερο-ατόμου του πυρήνα από *S* σε *Se*, στο *dinaphthothienothiophene-DNTT* (DNSS) [70] και στο *benzothieno-benzothiophene-BTBT* (BSBS) [71]. Στις εργασίες αυτές, παρατηρήθηκε ελάττωση της τιμής του  $\mu_{FET}$  κατά μία τάξη μεγέθους υπό τις ίδιες

συνθήκες και παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σχεδίαση των FET και αποδόθηκε σε διαφορετική μορφολογία. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση της ευκινησίας των φορέων ( $<0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) σε παρόμοια OSCs μόρια μετά την υποκατάσταση του πυρήνα με *Se* [1,72]. Ωστόσο, η δυσκολία κατά τη σύνθεση αλλά και η υψηλότερη τοξικότητα του σελινίου αποθάρρυναν τη χρήση των ενώσεων αυτών σε πρακτικές εμπορεύσιμες εφαρμογές. Τα παραπάνω παραδείγματα υποδηλώνουν ότι η επιλογή του υποκαταστάτη του πυρήνα καθώς και ο βαθμός αρωματικότητάς του, έχει μεγάλη σημασία στην επίτευξη υψηλών τιμών ευκινησίας φορτίου και σταθερότητας του συστήματος μέσω της καταλληλότερης αυτο-οργάνωσης των μορίων.

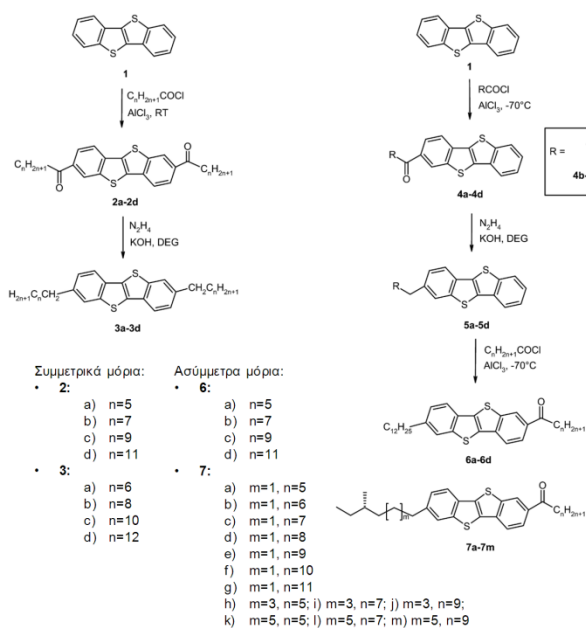
Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την περίπτωση του ειδικά τροποποιημένου πυρήνα BTBT με υποκατάσταση πλευρικών αλειφατικών ομάδων. Η χημική δομή του μορίου υπόσχεται τη δημιουργία φυλλοειδούς οργάνωσης με διαχωρισμό των περιοχών (επιπέδων) των πυρήνων και των πλευρικών ομάδων. Αναμενόμενη είναι η καλύτερη μόνωση των καναλιών μεταφοράς φορτίου (επίπεδα πυρήνων) από τα επίπεδα των πλευρικών ομάδων. Αυτή η μορφολογία επιτρέπει τη διδιάστατη μεταφορά φορέων με πιθανή επίτευξη υψηλών τιμών ευκινησίας.

### **1.3.3.2 Αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών σε ραβδόμορφους υγρούς κρυστάλλους του τύπου BTBT**

Οι υγροί κρύσταλλοι τύπου BTBT αποτελούν σύγχρονα υλικά για εφαρμογές σε OFET και υπόσχονται να ικανοποιήσουν τις μελλοντικές τεχνολογικές απαιτήσεις. Η καλή διαλυτότητα, η σταθερότητα, η εύκολη εναπόθεση σε εύκαμπτες επιφάνειες και η υψηλότερη τιμή της ευκινησίας φορτίου (οπών, p-channel) λόγω της οργάνωσής τους, είναι κάποια χαρακτηριστικά των BTBT OSCs που τους έχουν μεταφέρει στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Παρότι όμως έχει παρέλθει μια δεκαετία από τη σύνθεση [73-75], το χαρακτηρισμό και τη χρήση των ειδικά τροποποιημένων BTBT μορίων [76-81] παραμένουν ακόμη πολλά αναπάντητα ερωτήματα.

Οι πιο σημαντικές εξελίξεις στον τομέα των BTBT ΥΚ αναφέρονται εν συντομία πιο κάτω.

Ο Kosata και η ομάδα του ανέπτυξαν μια τεχνική [74,75], με την οποία μπορούσαν να συνδέσουν άκυκλο- και άκυλο- ομάδες στο πυρήνα BTBT (Εικόνα 1.40).



**Εικόνα 1.40:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των (αριστερά) συμμετρικών και (δεξιά) ασύμμετρων μορίων τύπου BTBT [74].

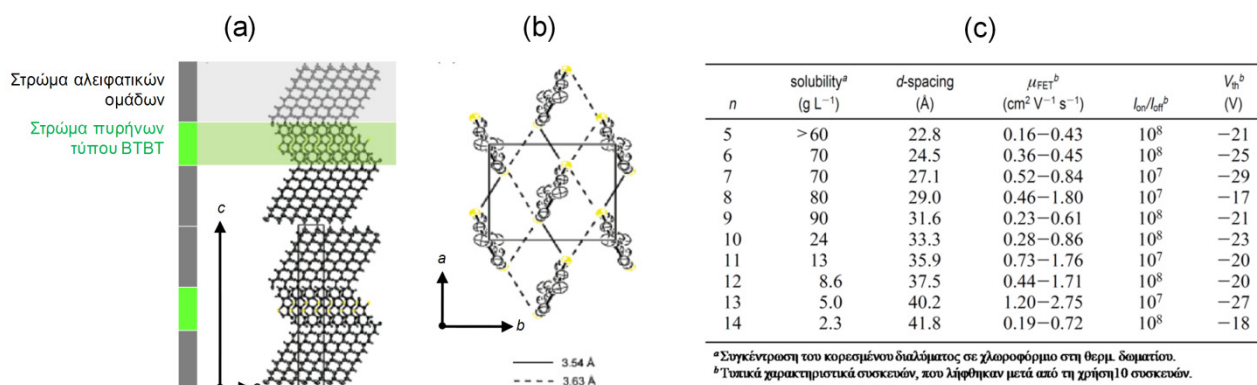
Στην εργασία αυτή βρέθηκε η ύπαρξη της SmA φάσης σε όλα τα δείγματα εκτός του 2b και της άγνωστης σημηκτικής φάσης (SmX) στις χαμηλότερες θερμοκρασίες για τα μόρια 2b-c, 6a (Πίνακας 1.1). Ακόμη παρατηρήθηκε ότι η παρουσία της καρβονυλομάδας, ως συνδετικού κρίκου μεταξύ του BTBT πυρήνα και της αλειφατικής ομάδας, αύξανε τη θερμοκρασία των μεταβάσεων Cr/Sm και Sm/I, με τη δεύτερη να παρουσιάζει ισχυρότερη μεταβολή, σταθεροποιώντας έτσι τη σημηκτική φάση. Τα χειρόμορφα μόρια της σειράς 7, σχημάτιζαν την

**Πίνακας 1.1:** Θερμοκρασίες μετάβασης  $T_{tr}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) και οι αντίστοιχες ενθαλπίες μετάβασης  $\Delta H$  ( $\text{Jg}^{-1}$ ), από αποτελέσματα  $\Delta\theta\Sigma$  κατά τη διάρκεια ψύξης (με ρυθμό  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ ) των συμμετρικών μορίων σειράς 2, 3 και 6 [74].

Compound	M.p. $\Delta H$	Cr	$T_{tr}$ $\Delta H$	SmX	$T_{tr}$ $\Delta H$	SmC	$T_{tr}$ $\Delta H$	SmA	$T_{tr}$ $\Delta H$	I
2a	188 + 17	•	158 – 18	—	—	—	—	•	238 – 48	•
2b	170 + 20	•	143 – 20	•	214 – 57	—	—	—	—	•
2c	162 + 20	•	136 – 25	•	198 – 44	—	—	•	244 – 21	•
2d	155 + 18	•	134 – 22	•	187 – 38	—	—	•	227 – 14	•
3a	115 + 80	•	108 – 81	—	—	—	—	•	119 – 17	•
3b	110 + 73	•	98 – 74	—	—	—	—	•	126 – 17	•
3c	110 + 83	•	97 – 87	—	—	—	—	•	122 – 19	•
3d	112 + 85	•	105 – 88	—	—	—	—	•	117 – 18	•
6a	123 + 56	•	100 – 15	•	126 – 11	—	—	•	200 – 12	•
6b	119 + 42	•	116 – 29	—	—	—	—	•	190 – 20	•
6c	125 + 52	•	122 – 43	—	—	—	—	•	183 – 20	•
6d	134 + 54	•	130 – 51	—	—	•	150 – 0.15	•	174 – 21	•

SmA-φάση σε υψηλές θερμοκρασίες, (εκτός του μικρότερου μορίου 7a), και την αντι-σιδηροηλεκτρική φάση  $\text{SmC}_A^*$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πριν την κρυστάλλωση. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι το βήμα της έλικας των μορίων στη  $\text{SmC}_A^*$  φάση μεταβαλλόταν με αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στην πλευρική χειρόμορφη αλυσίδα.

Παράλληλα μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή και η ευκινησία των φορέων στην περίπτωση μορίων τύπου BTBT με συμμετρική υποκατάσταση (χρήση σε εφαρμογές OFET μέσω της εναπόθεσης τους από διάλυμα [76]). Αρχικά έγινε η σύνθεση των μορίων  $C_n$ -BTBT- $C_n$  με διαφορετικό μήκος πλευρικών αλυσίδων ( $n=5\sim 14$ , Εικόνα 1.41), και ακολούθησε η εναπόθεσή τους σε επιφάνεια Si/SiO<sub>2</sub> με SC (spin-coating). Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων-X έδειξαν, ότι στην κρυσταλλική φάση τα μόρια οργανώνονται κάθετα στην επιφάνεια (φυλλοειδής δομή, Εικόνα 1.41).

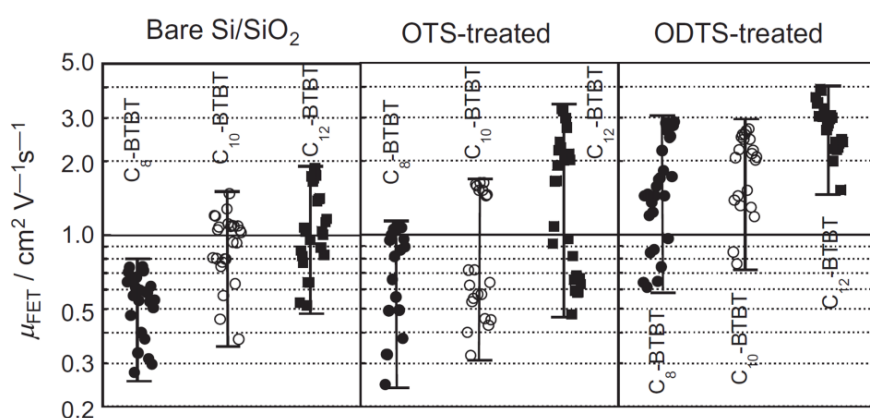


**Εικόνα 1.41:** Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του  $C_{12}$ -BTBT- $C_{12}$ : (a) οργάνωση των μορίων σε στρώματα (φυλλοειδής δομή) και (b) οργάνωση των μορίων στο εσωτερικό του στρώματος των πυρήνων BTBT. (c) Χαρακτηριστικά των FET με χρήση των ειδικά τροποποιημένων υγρών κρυστάλλων τύπου BTBT πάνω σε Si/SiO<sub>2</sub> επιφάνεια.

Στο στρώμα που αποτελείται από τους πυρήνες BTBT, παρατηρήθηκε οργάνωση μορίων σε δομή ψαροκόκαλου. Η δομή αυτή επιτρέπει την αποτελεσματική μεταφορά φορτίου (Εικόνα 1.41c) σε δύο διαστάσεις με τη βοήθεια των γειτονικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων S-S (3.54 και 3.63 Å). Η μεταφορά φορτίου σε δύο διαστάσεις υπερτερεί της μονοδιάστατης, όπως π.χ. αυτής που παρουσιάζουν οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι. Στην τελευταία περίπτωση η μονοδιάστατη μεταφορά φορέων εντός των κίωνων περιορίζεται από πιθανές ατέλειες [82-84].

Σύμφωνα με τον πίνακα της Εικόνας 1.41c, η ευκινησία των φορέων βρέθηκε [76] να αυξάνει με αύξηση του μήκους της αλειφατικής ομάδας (χωρίς να μεταβάλλεται η φυλλοειδής δομή των μορίων με τους πυρήνες να οργανώνονται σε μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα), η οποία έχει ρόλο μονωτή μεταξύ των αγώγιμων διαδρόμων του στρώματος των πυρήνων [1]. Αντίθετα, στην περίπτωση των ολιγοθειοφενίων, παρατηρήθηκε μείωση της ευκινησίας των φορέων με την αύξηση του μήκους της πλευρικής αλκυλομάδας [85]. Η μελέτη της επίδρασης του μήκους της αλυσίδας στη δομή και στην ευκινησία των φορέων στα ίδια  $C_n$ -BTBT- $C_n$

μόρια, πραγματοποιήθηκε αργότερα από τον Izawa και τους συνεργάτες του [77]. Επιλέχθηκαν τα μόρια από τον πίνακα της Εικόνας 1.41c, με C<sub>8</sub>-, C<sub>10</sub>-, C<sub>12</sub>-, υποκαταστάτες και εξετάστηκαν με τη βοήθεια ακτίνων-X. Στην εργασία αυτή βρέθηκε ότι και τα τρία μόρια παρουσιάζουν την ίδια δομή (μονοκλινής, P2<sub>1</sub>/a), με παρόμοιες παραμέτρους πλέγματος. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μήκους της πλευρικής αλκυλομάδας που εναποθετήθηκαν στην επιφάνεια Si/SiO<sub>2</sub>, οδηγούσε σε μείωση των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας (μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των S ατόμων [87,88]) σαν συνέπεια των πιο υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων των αλκυλομάδων [86]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της  $\mu_{FET}$  (Εικόνα 1.42).

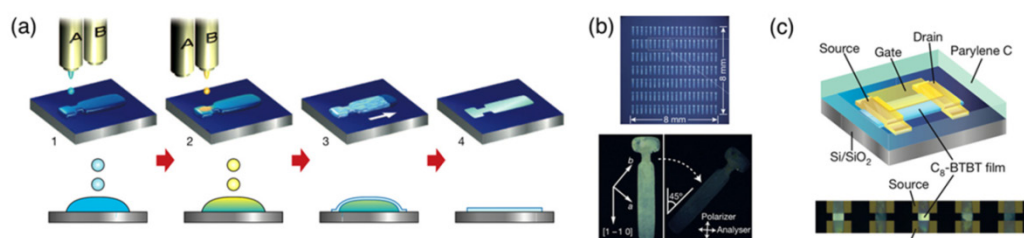


**Εικόνα 1.42:** Γραφική αναπαράσταση της ευκινησίας του φορτίου,  $\mu_{FET}$ , συναρτήσει του είδους του BTBT μορίου και της προ-επιστρωμένης επιφάνειας του FET [77].

Η υψηλή αλλά και ελεγχόμενη οργάνωση των μορίων στην κρυσταλλική φάση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ευνοεί την ευκινησία των φορέων. Έτσι, η αναζήτηση καινούργιων εύχρηστων, φθηνών αλλά και αποτελεσματικών τεχνικών οργάνωσης, εκτόξευσε τις τιμές του  $\mu_{FET}$ , τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους [89]. Οι τεχνικές αυτές, αποτελούν σημαντικό βήμα προς την κατεύθυνση της αποτελεσματικής χρήσης και εμπορευματοποίησης των συσκευών που βασίζονται σε ημιαγώγιμα οργανικά υλικά. Πιο κάτω περιγράφονται, σε συντομία, οι αρχές αυτών των τεχνικών.

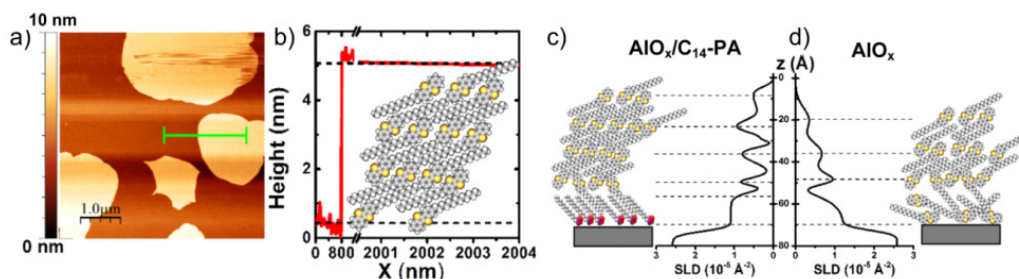
Η τεχνική της "Εκτύπωσης Διπλής Δέσμης" (*double-shot inkjet printing*) βασίζεται στη μέθοδο της κρυστάλλωσης με χρήση αντι-διαλύτη (*antisolvent crystallization*) μέσω εκτύπωσης. Εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στους OSCs τύπου BTBT από την ομάδα του Hiromi Minemawari (Εικόνα 1.43) [90]. Το τρανζίστορ που σχεδιάστηκε με τη βοήθεια της

μεθόδου έδειξε εκπληκτικές τιμές ευκινησίας οπών με μέγιστη τιμή  $\mu_{FET}=31.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  και μέση τιμή  $16.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Εικόνα 1.43:** (α) Σχηματική παράσταση της εκτύπωσης λεπτών στρωμάτων από οργανικά ημιαγώγια κρυσταλλικά μόρια: (βήμα 1) εκτύπωση με αντι-διαλύτη (A) στην καθορισμένη περιοχή, (βήμα 2) επανεκτύπωση με το διάλυμα (B) στην ίδια καθορισμένη περιοχή, (βήμα 3) το ημιαγώγιο στρώμα αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα της σταγόνας πριν ο διαλύτης εξατμιστεί ολικά. (β) Εικόνα από το POM του οργανωμένου κρυστάλλου C8-BTBT-C8 σε λεπτό στρώμα. (c) Σχηματική παράσταση της μικροσυσκευής και η μικρογραφία της.

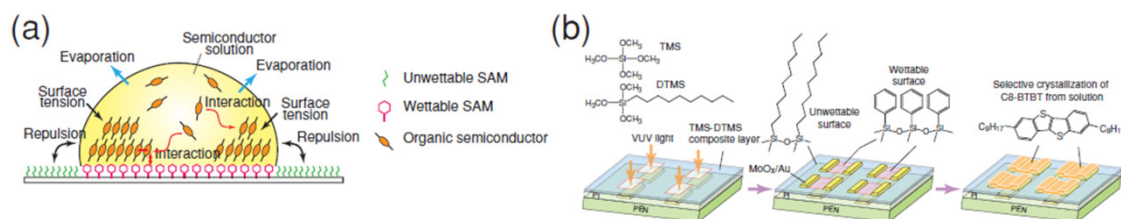
Πρόσφατα, η ομάδα του Halik, μελέτησε τις ηλεκτρικές ιδιότητες των συμμετρικών μορίων τύπου C<sub>n</sub>-BTBT-C<sub>n</sub> με  $n=12,13$  [78], και για πρώτη φορά του ασύμμετρου μορίου C13-BTBT [79]. Στις εργασίες αυτές, τα μόρια οργανώθηκαν με εξάτμιση του διαλύτη σε διάφορες υβριδικές διηλεκτρικές επιφάνειες AlO<sub>x</sub> (Εικόνα 1.44). Η καλύτερη επαφή του διηλεκτρικού στρώματος με τον οργανικό ημιαγωγό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των φορέων. Στην περίπτωση του μορίου C13-BTBT η μέγιστη τιμή ήταν  $\mu_{FET}=17.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ενώ η μέση τιμή  $14.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Εικόνα 1.44:** (α) Εικονική αναπαράσταση της μορφολογίας της επιφάνειας που προέκυψε από την οργάνωση των μορίων C13-BTBT πάνω σε επιφάνεια AlO<sub>x</sub>/C<sub>14</sub>-PA, μετά την εξάτμιση του διαλύτη. (β) Εγκάρσια προβολή της δομής (πράσινη γραμμή στην εικόνα (α)) του C13-BTBT. (c,d) Σχηματική απεικόνιση της δομής στην περίπτωση: (αριστερά) AlO<sub>x</sub>/C<sub>14</sub>-PA και (δεξιά) AlO<sub>x</sub> επιφάνειας.

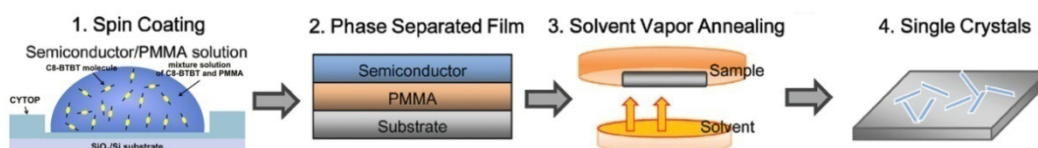
Ο Kazuhito Tsukagoshi και η ομάδα του παρουσίασαν τα τελευταία χρόνια αρκετές εργασίες με την ανάπτυξη απλών τεχνικών εναπόθεσης και οργάνωσης των οργανικών ημιαγώγιμων υγρών κρυστάλλων πάνω σε εύκαμπτες επιφάνειες [90], που εφαρμόστηκαν κυρίως στα C8-BTBT-C8 [92,93,94] και C12-BTBT-C12 [95] μόρια.

- Η πρώτη τεχνική ονομάζεται τεχνική "Επιλεκτικής Επιφανειακής Εναπόθεσης" (Surface Selective Deposition-SSD) και βασίζεται στην ειδική επεξεργασία του υποστρώματος με δημιουργία οριοθετημένων περιοχών με διαφορετική αλληλεπίδραση (υδροφοβική/υδρόφιλη) με τον διαλύτη του υγρού κρυστάλλου Εικόνα 1.45



**Εικόνα 1.45:** Σχηματική αναπαράσταση: (a) της εναπόθεσης των μορίων με τη τεχνική SSD και (b) των διαδοχικών βημάτων προ-επίστρωσης.

- Η δεύτερη τεχνική ονομάζεται "Ανόπτυση παρουσία Ατμών Διαλύτη" (Solvent Vapor Annealing-SVA) Εικόνα 1.46.



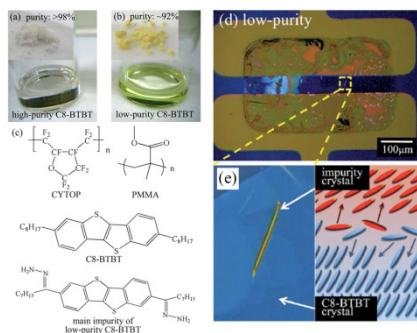
**Εικόνα 1.46:** Μέθοδος παρασκευής: 1) Περιστροφή του μίγματος στον περιστροφέα. 2) Φασικός διαχωρισμός του πολυμερούς PMMA και της κρυσταλλικής φάσης των μορίων BTBT. 3) Χρήση της τεχνικής SVA στη θερμοκρασία δωματίου. 4) Σχηματική αναπαράσταση του παραχθέντος μονοκρυστάλλου.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη βελτίωση των ήδη δημιουργημένων μικροδομών BTBT πάνω σε επιφάνεια PMMA, μετά την εξάτμιση του κοινού διαλύτη του μίγματος και με περαιτέρω έκθεση σε ατμούς διαλύτη (με τη τιμή της  $\mu_{FET}$  να ανέρχεται σε  $9.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  στην περίπτωση του μορίου C8-BTBT-C8 [91]).

Η ομάδα του Tsukagoshi έδωσε έμφαση στη σχεδίαση FET με την τεχνική της εναπόθεσης SVA χρησιμοποιώντας δείγματα χαμηλότερης καθαρότητας [94] αλλά με παρόμοιες τιμές ευκινησίας φορέων και σταθερότητας της μικροσυσκευής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μορίων C8-BTBT-C8 με διαφορετική καθαρότητα, (υψηλή: >98%; χαμηλή~92%) με τις προσμίξεις να προέρχονται από παρόμοιο μόριο αλλά με διαφορετικούς πλευρικούς υποκαταστάτες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.47. Η παραπάνω μελέτη - προς έκπληξή μας - με χρήση της τεχνικής SVA σε δείγματα διαφορετικής

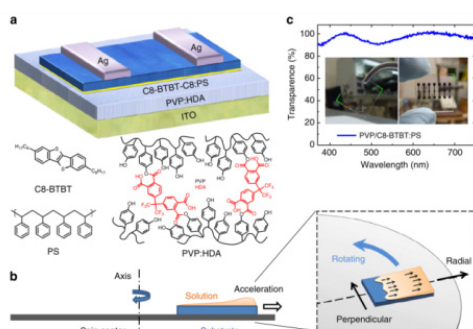


καθαρότητας οδήγησε σε αύξηση της ευκινησίας των φορέων με την τιμή της ευκινησίας να ανέρχεται σε  $\mu_{\text{FET}} \sim 3.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  ανεξάρτητα της καθαρότητας.



**Εικόνα 1.47:** Φωτογραφία του δείγματος (a) υψηλής καθαρότητας και (b) χαμηλής καθαρότητας. (c) Σχηματική αναπαράσταση της χημικής δομής των πολυμερών CYTOP, PMMA, του μορίου C8-BTBT-C8 και της πρόσμιξης στο δείγμα με τη χαμηλότερη καθαρότητα. (d) Εικόνα από ΠΟΜ συσκευής OFET- πάνω όψη. (e) Εικόνα σε μεγέθυνση (από d), όπου παρατηρούμε τον κρύσταλλο του C8-BTBT-C8 (μπλε χρώμα) και το ραβδοειδή κρύσταλλο που σχηματίστηκε από τα μόρια πρόσμιξης (κίτρινο χρώμα). [94]

Σε πρόσφατη εργασία ο Zhenan Bao και η ομάδα του [97] παρουσίασαν με τιμή ρεκόρ για την ευκινησία των φορέων,  $\mu_{\text{h}} = 43 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (μέση τιμή  $25 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) με ποσοστό διαπερατότητας πάνω από 90% στο ορατό φάσμα. Στην εργασία αυτή έγινε η παρουσίαση



**Εικόνα 1.48:** (α) Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής OTFT: με το μίγμα C<sub>8</sub>-BTBT-C<sub>8</sub>:PS να αποτελεί το στρώμα μεταφοράς, το PVD:HDA να είναι το διηλεκτρικό υπόστρωμα και το ITO πλακίδιο το κυρίως υπόστρωμα και ηλεκτρόδιο πύλης. (β) Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής OCSC, στην οποία το υπόστρωμα βρίσκεται μετατοπισμένο σε σχέση με το κέντρο περιστροφής. (γ) Γραφική παράσταση της ποσοστιαίας διαπερατότητας συναρτήσει του μήκους κύματος, καθώς και απεικόνιση του λεπτού οργανικού υμενίου (δεξιά) και της τελικής συσκευής OFET/OTFT [97].

μιας καινοτόμου τεχνικής οργάνωσης μικρών ημιαγωγικών μορίων σε λεπτά στρώματα σε επιφάνειες. Αποτελεί μια συνδυαστική τεχνική, που βασίζεται στην οργάνωση των μορίων από το διάλυμα BTBT/PS, με εναπόθεσή τους μέσω αποκεντρωμένης περιστροφής (off-centre spin-coating OCSC) πάνω σε λεπτή διηλεκτρική επιφάνεια PVD:HDA (crosslinked poly(4-vinylphenol)), και ενός πλακιδίου ITO (ηλεκτρόδιο πύλης) Εικόνα 1.48.

Από τις παραπάνω εργασίες προέκυψε ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συζευγμένων οργανικών μορίων δεν εξαρτώνται μόνο από μία παράμετρο. Οι κυριότερες παράμετροι, είναι: (α) η χημική δομή του πυρήνα και οι διάφορες τροποποιήσεις του, και (β) η αυτο-οργάνωση των μορίων. Από τεχνική όψη, σημαντικός είναι: (α) ο τρόπος μόνωσης του διηλεκτρικού υλικού από τα διάφορα μέρη της ηλεκτρονικής συσκευής, (β) η επιλογή κατάλληλου υλικού προ-επίστρωσης του υποστρώματος καθώς και (γ) η μέθοδος εναπόθεσης των μορίων.

Συνολικά, η σχεδίαση ηλεκτρονικών συσκευών OFET ή OTET υψηλών προδιαγραφών συνδέεται άμεσα με τις φυσικές ιδιότητες των μορίων. Αυτό απαιτεί γνώση:

α) της ικανότητας δημιουργίας σταθερών κρυσταλλικών φάσεων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, το οποίο απαιτεί επιπλέον, γνώση της θερμοδυναμικής σταθερότητας των φάσεων καθώς και της κινητικής του μετασχηματισμού μεταξύ των φάσεων.

β) των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του "μέσου" μεταφοράς των φορέων. Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία και η επανασύνδεση των φορέων εξαρτώνται από τη διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon$ ,

$$\left( U_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{\epsilon r} \right) \text{ των διαφορετικών μεσοφάσεων.}$$

γ) της δυναμικής των μορίων στις διαφορετικές μεσοφάσεις. Πιο συγκεκριμένα, δεν είναι γνωστό το αν και κατά πόσο η δυναμική των μορίων επηρεάζει την ευκινησία των φορέων.

#### 1.4 Σκοπός της παρούσας εργασίας

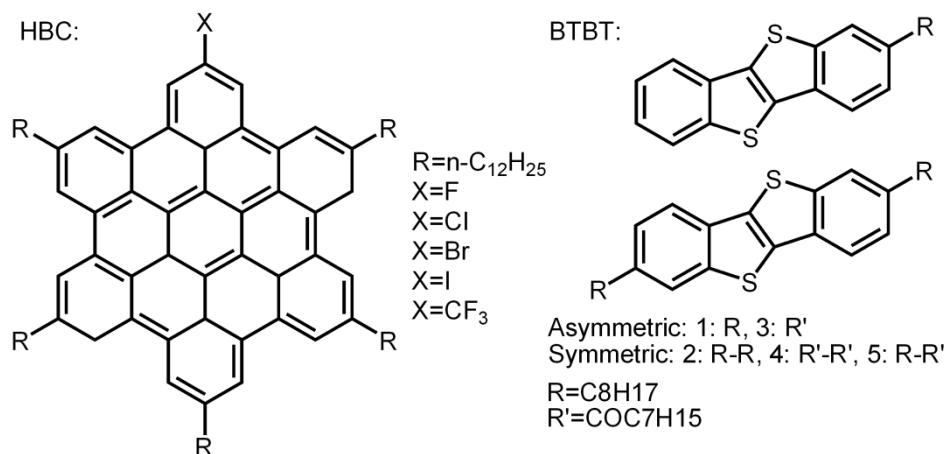
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατανόηση του μηχανισμού της αυτο-οργάνωσης, της δυναμικής και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων μιας σειράς ειδικά τροποποιημένων ΔΥΚ του τύπου HBC καθώς και μιας σειράς ραβδόμορφων ΡΥΚ του τύπου BTBT. Στην περίπτωση των ΔΥΚ επιλέχθηκαν μόρια με πυρήνα τύπου HBC εξαιτίας της επίπεδης μορφολογίας τους που οδηγεί σε ευρεία επικάλυψη των π-τροχιακών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κιονικών φάσεων υψηλής τάξης. Τα μόρια αυτά εξαιτίας της κιονικής αυτο-οργάνωσης επιτρέπουν τη μεταφορά των φορέων κατά μήκος των κίωνων, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα χρήσης τους ως μοριακά σύρματα. Σε προηγούμενες μελέτες τα μόρια είχαν διαφορετικές πλευρικές ομάδες και αυτό αναμένεται να επηρεάσει την αυτο-οργάνωση, τη δυναμική των δίσκων αλλά και τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Η παρούσα μελέτη συνδυάζει σύγχρονες πειραματικές τεχνικές μελέτης της δομής και της δυναμικής με σκοπό την ποσοτική κατανόηση και την ανάπτυξη ικανότητας πρόβλεψης της μορφολογίας και της δυναμικής ΔΥΚ νανογραφενίων (HBC). Για το σκοπό αυτό έγινε η σύνθεση ειδικά τροποποιημένων με δίπολα ΔΥΚ του τύπου HBC από την Ερευνητική Ομάδα του Καθ. K. Müllen (Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά), Εικόνα 1.49-αριστερά. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων HBC μελετήθηκε:

- η επίδραση του διπόλου στη θερμοδυναμική σταθερότητα της κρυσταλλικής φάσης

- η δυναμική των δίσκων στις κιονικές φάσεις
- το θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων
- η κινητική της δημιουργίας της κρυσταλλικής φάσης μέσα από συγκεκριμένα "μονοπάτια" του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων.

Ειδικότερα, η πλήρης εξήγηση της "αργής" και "γρήγορης" δυναμικής στις κιονικές φάσεις, το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων και η κινητική της δημιουργίας και ανάπτυξης της κρυσταλλικής φάσης μελετούνται για πρώτη φορά σε αυτή την έκταση για ΔΥΚ.

Στην περίπτωση των ΡΥΚ επιλέχθηκαν μόρια με πυρήνες ΒΤΒΤ (Εικόνα 1.49-δεξιά), με φυλλοειδή δομή, που επιτρέπει την οργάνωση των πυρήνων σε διδιάστατη δομή "ψαροκόκαλου". Εξαιτίας της διδιάστατης οργάνωσης, οι τιμές της ευκινησίας των φορέων είναι πολύ μεγαλύτερες των ΔΥΚ. Παρόλα αυτά, δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς η ικανότητα δημιουργίας σταθερών φάσεων, η επίδραση της συμμετρίας των μορίων, η επίδραση διπλών στη σταθερότητα των φάσεων καθώς και η δυναμική των μορίων στις διαφορετικές φάσεις. Ακόμη, δεν έχει μελετηθεί καθόλου η διηλεκτρική σταθερά του "μέσου" που συνδέεται άμεσα με την αγωγιμότητα (ο διαχωρισμός και η επανασύνδεση των φορέων εξαρτάται ισχυρά από τη διηλεκτρική σταθερά του "μέσου").



**Εικόνα 1.49:** Σχηματική αναπαράσταση της χημικής δομής των υπό εξέταση (αριστερά) Δισκόμορφων Υγρών Κρυστάλλων (ΔΥΚ) και (δεξιά) Ραβδόμορφων Υγρών Κρυστάλλων (ΡΥΚ).

Για το σκοπό της παρούσας εργασίας ζητήθηκε από την Ερευνητική Ομάδα του Καθ. Yves H. Geerts, Laboratoire de Chimie des Polymères, ULB, Belgium η σύνθεση ειδικά τροποποιημένων ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ (Εικόνα 1.49-δεξιά). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων του τύπου ΒΤΒΤ μελετήθηκε:

- η επίδραση του είδους του υποκαταστάτη, της ύπαρξης διπόλου καθώς και της συμμετρίας του μορίου στη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων
- η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς εντός των διαφορετικών φάσεων
- οι ιζωδοελαστικές ιδιότητες των μεσοφάσεων
- η κινητική της δημιουργίας της κρυσταλλικής και σμηκτικής φάσης.

Η μελέτη της σταθερότητας των φάσεων συναρτήσκει της διπολικής ροπής, των ιζωδοελαστικών ιδιοτήτων αλλά και της θερμοκρασιακής εξάρτησης της διηλεκτρικής διαπερατότητας και της δυναμικής των μορίων πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε ΡΥΚ του τύπου BTBT.

## 1.5 Αναφορές

- 
- [1] Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A.L.; Fang, L.; Bao, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6724 (2013).
  - [2] Shirakawa, H., *Angew. Chem.* **113**, 2642 (2001).
  - [3] MacDiarmid, A. G., *Angew. Chem.* **113**, 2649 (2001).
  - [4] Heeger, A. J., *Angew. Chem.* **113**, 2660 (2001).
  - [5] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T., *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986).
  - [6] Madru, M.; Guillaud, G.; Sadoun, M. A.; Maitrot, M.; Clarisse, C.; Contellec, M. L.; André, J. J.; Simon, J., *Chem. Phys. Lett.* **142**, 103 (1987).
  - [7] Minemawari, H.; Yamada, T.; Matsui, H.; Tsutsumi, J.; Haas, S.; Chiba, R.; Kumai, R.; Hasegawa, T., *Nature* **475**, 364 (2011).
  - [8] Diao, Y.; Tee, B.C.-K.; Giri, G.; Xu, J.; Kim, D.H.; Becerril, H.A.; Stoltenberg, R.M.; Lee, T.H.; Xue, G.; Mannsfeld, S.C.B.; Bao, Z., *Nature Materials* **12**, 665 (2013).
  - [9] Giri, G.; Verploegen, E.; Mannsfeld, S.C.B.; Atahan-Eurenk, S.; Kim, D.H.; Lee, S.Y.; Becerril, H.A.; Apsuru-Guzik, A.; Toney, M.F.; Bao, Z., *Nature* **480**, 504 (2011).
  - [10] Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888), for English translation see *Liq. Cryst.* **5**, 7 (1989).
  - [11] Kumar, S., *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*, Cambridge University Press, Cambridge, (2001).
  - [12] Roth, H.-K.; Schrödner, M., *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* **34**, 254 (2003).

- [13] Kelker, H.; Hatz, R., *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, (1980).
- [14] Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A., *Pramana* **7**, 471 (1977).
- [15] Chandrasekhar, S.; Prasad, S. K., *Contemop. Phys.* **40**, 237 (1999).
- [16] Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K., *Adv. Mater.* **17**, 684 (2005).
- [17] Pope, M.; Swenberg, C.E., "*Electronic Processes in Organic Crystals*", Oxford University Press, New York, (1982)
- [18] Groothues, H.; Kremer, F.; Collard, D. M.; Lillya, C. P., *Liq. Cryst.* **18**, 117 (1995).
- [19] Chandrasekhar, S.; Ranganath, G. S., *Rep. Prog. Phys.* **53**, 57 (1990).
- [20] Hollander, A.; Hommels, J.; Prins, K.O.; Spiess, H.W.; Werth, M., *J. Phys. II France* **6**, 1727 (1996).
- [21] Frampton, C. S.; MacNicol, D. D.; Rowan, S. J., *J. Mol. Struct.* **405**, 169 (1997).
- [22] Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapastina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4832 (2007).
- [23] Uznanski, P.; Marguet, S.; Markovitsi, D.; Schumacher, P.; Ringsdor, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **293**, 123 (1997).
- [24] Rothmund, P., *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 625 (1936).
- [25] Nostrum, C. F.; Bosman, A. W.; Gelinck, G. H.; Schouten, P. G.; Warman, J. M.; Kentgens, A. P. M.; Devillers, M. A. C.; Meijerink, A.; Picken, S. J.; Sohling, U.; Schouten, A. J.; Nolte, R. J. M., *Chem. Eur. J.* **1**, 171 (1995).
- [26] Fechtenkötter, A.; Tchegotareva, N.; Watson, M. D.; Müllen, K., *Tetrahedron* **57**, 3769 (2001).
- [27] Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A., *Chem. Rev.* **105**, 1491 (2005).

- [28] (a) Elmahdy, M. M., *Ph. D. Dissertation: Self-assembly and Dynamics of Liquid Crystals, Ioannina (2008)*. (b) Warman, J. M.; van de Craats, A. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **396**, 41 (2003).
- [29] Praefcke, K.; Singer, D.; Kohne, B.; Ebert, M.; Liebmann, A.; Wendorff, J. H., *Liq. Cryst.* **10**, 147 (1991).
- [30] Glösen, B.; Heitz, W.; Kettner, A.; Wendorff, J. H., *Liq. Cryst.* **20**, 627 (1996).
- [31] Fontes, E.; Heiney, P. A.; De Jeu, W. H., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1202 (1988).
- [32] Sakashita, H.; Nishitani, A.; Sumiya, Y.; Terauchi, H.; Otha, K.; Yamamoto, I., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163**, 211 (1988).
- [33] Steinke, N.; Frey, W.; Baro, A.; Laschat, S.; Drees, C.; Nimtz, M.; Hägele, C.; Giesselmann, F., *Chem. Eur. J.* **12**, 1026 (2006).
- [34] Werth, M.; Leisen, J.; Boeffel, C.; Dong, R. Y.; Spiess, H. W., *J. Phys. II France* **3**, 53, (1993).
- [35] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V., *Handbook of Liquid Crystals, vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, Wiley-VCH, (1998).
- [36] Fontes, E.; Heiney, P. A., *De Jeu, Phys. Rev. Lett.* **61**, 1202 (1988).
- [37] Pesquer, M.; Contrait, M.; Marsau, P.; Volpilhac, V., *J. Phys. (Paris)* **41**, 1039 (1980).
- [38] Möller, M.; Wendorff, J. H.; Werth, M.; Spiess, H. W., *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 295 (1994).
- [39] Pisula, W.; Tomović, Ž.; Simpson, C. D.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K., *Chem. Mater.* **17**, 4296 (2005).
- [40] Levelut, A. M., *J. Phys. Lett., Paris*, **40**, L-81, (1979).
- [41] Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.K. Saalwachter, H. W., *J. Phys. Chem. B* **106** 6408 (2002).
- [42] Ochsenfeld, C.; Brown, S.P.; Schnell, I.; Gauss, J.; Spiess, H.W., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2597, (2001).
- [43] Elmahdy, M. M.; Dou, X.; Mondeshki, M.; Floudas, G.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (15), 5311, (2008).
- [44] Vallerien, S. U.; Werth, M.; Kremer, F.; Spiess, H. W., *Liq. Cryst.* **8**, 889 (1990).

- [45] Wasserfallen, D. et al., *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1585 (2005).
- [46] (a) Möller, M.; Wendorff, J. H.; Werth, M.; Spiess, H.W.; Bengs, H.; Karthaus, O.; Ringsdorf, H., *Liq. Cryst.* **17**, 381 (1994). (b) Ngai, K. L., *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 1 (1996). (c) Glösen, B.; Kettner, A.; Kopitzke, J.; Wendorff, J. H., *J. Non-Cryst. Solids* **241**, 113, (1998). (d) Yildirim, Z.; Wübbenhorst, M.; Mendes, E.; Picken, S.J.; Paraschiv, I.; Marcelis, A.T.M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R., *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2622 (2005). (e) Kruglova, O.; Mendes, E.; Yildirim, Z.; Wübbenhorst, M.; Mulder, F.M.; Stride, J.A.; Picken, S.J.; Kearley, G.J., *ChemPhysChem* **8**, 1338 (2007).
- [47] Leisen, J.; Werthg, M.; Boeffel, C.; Spiess, H.W., *J. Chem. Phys.* **97**, 3749 (1992).
- [48] Palacios, B.; De La Fuente, M. R.; Pérez-Jubindo, M. A.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Liq. Cryst.* **25**, 481 (1998).
- [49] Barbera, J.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; de la Fuente, M. R.; Palacios, B.; Pérez-Jubindo, M. A.; Vázquez, J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, (1998).
- [50] Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Kastler, M.; Mullen K., *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 244105 (2008).
- [51] Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H.W.; Dou, X.; Müllen, K., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107801 (2008).
- [52] de Gennes, P. G.; Prost J., *The Physics of Liquid Crystals* (International Series of Monographs on Physics), 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford Science Publications, Oxford, (1995). Gedde U. W.: *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999).
- [53] <http://web.media.mit.edu/~stefan/liquid-crystals/node2.html>
- [54] Kumar, S., *Liquid Crystals: Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*, Cambridge University Press, Cambridge, (2001).
- [55] de Gennes, P. G., *The Physics of Liquid Crystals*, 1st Ed., Clarendon Press, Oxford, (1974).
- [56] <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/textures1.html>
- [57] Gedde, U. W., *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, (1995).
- [58] Barón, M., *Pure Appl. Chem.* **73**, 845 (2001).

- [59] <http://www.yorklc.com/docs/pdf/LCM.pdf>
- [60] Yamada, K.; Okamoto, T.; Kudoh, K.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Takeya, J., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072102 (2007).
- [61] (a) Aleshin, A. N.; Lee, J. Y.; Chu, S. W.; Kim, J. S.; Park, Y. W., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5383 (2004). (b) Reese, C.; Chung, W.-J.; Ling, M.-m.; Roberts, M.; Bao, Z., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 202108 (2006). (c) Boer, R. W. I. d.; Klapwijk, T. M.; Morpurgo, A. F., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4345 (2003). (d) Jurchescu, O. D.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. T. M., *Adv. Mater.* **19**, 688 (2007). (e) Takeyama, Y.; Ono, S.; Matsumoto, Y., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083303 (2012). (f) Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Islamd, M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J., *Nat. Chem.* **4**, 574 (2012). (g) Zade, S. S.; Bendikov, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 4012 (2010). (h) Tönshoff, C.; Bettinger, H. F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 4125 (2010).
- [62] (a) Liu, Y.; Wang, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Xi, H.; Wang, L.; Qiu, W.; Lu, K.; Du, C.; Yu, G., *Adv. Funct. Mater.* **19**, 772 (2009). (b) Xiao, K.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, W.; Wang, F.; Gao, J.; Qiu, W.; Ma, Y.; Cui, G.; Chen, S.; Zhan, X.; Yu, G.; Qin, J.; Hu, W.; Zhu, D., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13281 (2005). (c) Liu, Y.; Sun, X.; Di, C.-a.; Liu, Y.; Du, C.; Lu, K.; Ye, S.; Yu, G., *Chem. Asian J.* **5**, 1550 (2010). (d) Zhang, X.; Côté, A. P.; Matzger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10502 (2005). (e) Okamoto, T.; Kudoh, K.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S., *Chem. Eur. J.* **13**, 548 (2007).
- [63] (a) Tang, M. L.; Okamoto, T.; Bao, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16002 (2006). (b) Tang, M. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Sun, Y.-S.; Becerril, H. C. A.; Bao, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 882 (2009).
- [64] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 664 (1998).
- [65] (a) Niimi, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8732 (2011). (b) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732 (2007). (c) Sokolov, A. N.; Atahan-Evrenk, S.; Mondal, R.; Akkerman, H. B.; Sanchez-Carrera, R. S.; Granados-Focil, S.; Schrier, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Zoombelt, A. P.; Bao, Z.; Aspuru-Guzik, A., *Nat. Commun.* **2**, 437 (2011).
- [66] Verlaak, S.; Steudel, S.; Heremans, P.; Janssen, D.; Deleuze, M. S., *Phys. Rev. B.* **68**, 195409 (2003).



- [67] Yamamoto T.; Shinamura, S.; Miyazaki, E.; Takimiya K., *J. Bull Chem. Soc. Jpn.* **83**, 120 (2010).
- [68] Ebata, H.; Miyazaki, E.; Yamamoto, T.; , K., *Org. Lett.* **9**, 4499 (2007).
- [69] Sokolov, A. N.; Atahan-Evrenk, S.; Mondal, R.; Akkerman, H. B.; Sánchez-Carrera, R. S.; Granados-Focil, S.; Schrier, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Zoombelt, A. P.; Bao Z.; Aspuru-Guzik, A., *Nat. Commun.* **2**, 437 (2011).
- [70] Yamamoto, T.; Takimiya, K., *Am. Chem. Soc.* **129** (8), 2224 (2007).
- [71] Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., *Chem. Mater.* **21** (5), 903 (2009).
- [72] Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Ebata, H.; Toyoshima, Y.; Otsubo, T., *J. Am. Chem. Soc.* **128**(9), 3044 (2006).
- [73] Saito, M.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Kuwabara, H.; Ikeda, M., *Tetrahedron Lett.* **52**, 285 (2011).
- [74] Košata, B.; Kozmik, V.; Svoboda, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **67**, 645 (2002).
- [75] Košata, B.; Kozmik, V.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Vaněk, P.; Glogarová, M., *Liq. Cryst.* **30**, 603 (2003).
- [76] Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732 (2007).
- [77] Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., *Adv. Mater.* **20**, 3388 (2008).
- [78] Amin, A.Y.; Reuter, K.; Meyer-Friedrichsen, T.; Halik, M., *Langmuir* **27**, 15340 (2011).
- [79] Amin, A.Y.; Khassanov, A.; Reuter, K.; Meyer-Friedrichsen, T.; Halik, M., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16548 (2012).
- [80] Ruzié, C.; Karpinska, J.; Kennedy, A.R.; Geerts, Y.H., *J. Org. Chem.* **78**, 7741 (2013).
- [81] Lino, H.; Kobori, T.; Hanna, J.-I., *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 11PD02 (2012).
- [82] Vehoff, T.; Chung, Y.S.; Johnston, K.; Troisi, A.; Yoon, D.Y.; Andrienko, D., *J. Phys. Chem. C* **114**, 10592 (2010).
- [83] Hansen, M.R.; Feng, X.; Macho, V.; Müllen, K.; Spiess, H.W.; Floudas, G., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 257801 (2011).
- [84] Duran, H.; Hartmann-Azanza, B.; Steinhart, M.; Gehrig, D.; Laquai, F.; Feng, X.; Müllen, K.; Butt, H.-J.; Floudas, G., *ACS Nano* **6**, 9359 (2011).
- [85] Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W., *Adv. Mater* **15**, 917 (2003).

- [86] CCDC-677772, 679293, and 679294 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).
- [87] Inokuchi, H.; Saito, G.; Wu, P.; Seki, K.; Tang, T. B.; Mori, T.; Imaeda, K.; Enoki, T.; Higuchi, Y.; Inaka, K.; Yasuoka, N., *Chem. Lett.* 1263 (1986).
- [88] Inokuchi, H.; Imaeda, K.; Enoki, T.; Mori, T.; Maruyama, Y.; Saito, G.; Okada, N.; Yamochi, H.; Seki, K.; Higuchi, Y.; Yasuoka, N., *Nature* **329**, 39 (1987).
- [89] Li, Y.; Sun, H.; Shi, Y.; Tsukagoshi, K., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 024203 (2014).
- [90] Minemawari H.; Yamada T.; Matsui H.; Tsutsumi J.; Haas S.; Chiba R.; Kumai R.; Hasegawa T., *Nature* **475**, 364 (2011).
- [91] Minari, T.; Liu, C.; Kano, M.; Tsukagoshi, K., *Adv. Mater.* **24**, 299 (2012).
- [92] Li, Y.; Liu, C.; Kumatani, A.; Darmawan, P.; Minari, T.; Tsukagoshi, K., *Aip. Adv* **1**, 022149 (2011).
- [93] Liu, C.; Minari, T.; Lu X.; Kumatani, A.; Takimiya, K.; Tsukagoshi, K., *Adv. Mater.* **23** 523 (2010).
- [94] Li, Y.; Liu, C.; Kumatani, A.; Darmawan, P.; Minari, T.; Tsukagoshi, K., *Org. Electron.* **13** 264 (2011).
- [95] Liu, C.; Li, Y.; Minari, T.; Takimiya, K.; Tsukagoshi, K., *Org. Electron.* **13**, 1146 (2012).
- [96] Li, Y.; Liu, C.; Lee, M. V.; Xu, Y.; Wang, X.; Shi, Y.; Tsukagoshi, K., *J. Mater. Chem. C* **1**, 1352 (2012).
- [97] Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A.L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z., *Nat. Commun.* **5**, 3005, DOI 10.1038 (2014).

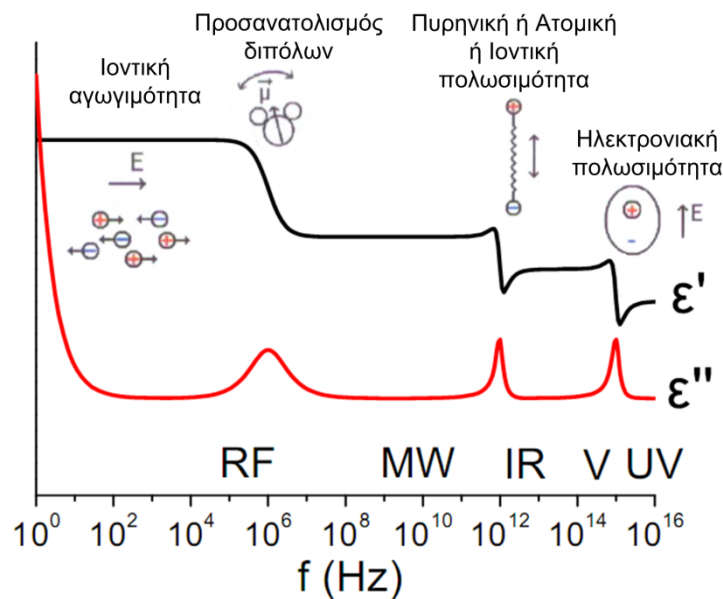
## 2<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### Πειραματικές Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

#### 2.1 Διηλεκτρική φασματοσκοπία ( $\Delta\Phi$ )

##### 2.1.1 Εισαγωγή

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ( $\Delta\Phi$ ) με μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων, ( $10^{-6}$  και  $10^{12}$  Hz [1,2]) αποτελεί την πιο εύχρηστη τεχνική για τη μελέτη της δυναμικής εύπλαστων υλικών, όπως πολυμερών και υγρών κρυστάλλων, μέσω των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων. Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο του συντονισμού και στην απόκριση του υλικού σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Σε ένα υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συχνότητα  $f$ , ή χρόνο χαλάρωσης  $\tau = 1/f$  (Εικόνα 2.1).



**Εικόνα 2.1:** Σχηματικό διάγραμμα διηλεκτρικών μηχανισμών ενός υλικού όπως εμφανίζονται στη διηλεκτρική διαπερατότητα ( $\epsilon'$ ) και στις διηλεκτρικές απώλειες ( $\epsilon''$ ) για διάφορες συχνότητες.

Σύμφωνα με την Εικόνα 2.1, μπορούμε να παρατηρήσουμε, αρχίζοντας από τις υψηλές συχνότητες, τους εξής μηχανισμούς:

- i. Ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα: σε άτομα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το ηλεκτρονιακό φορτίο σε σχέση με τον πυρήνα ( $f \sim 10^{15} \text{ Hz}$ ).
- ii. Πυρηνική ή ατομική ή ιοντική πολωσιμότητα: όταν γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ( $f \sim 10^{13} \text{ Hz}$ , IR).
- iii. Διπολική ή πόλωση από προσανατολισμό: οφείλεται στον προσανατολισμό των ενδογενών διπολικών ροπών του υλικού ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.
- iv. Ιοντική χαλάρωση: ιοντική αγωγιμότητα ή διεπιφανειακή ή χωρική πολωσιμότητα.

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή συχνοτήτων  $10^{-2}$ - $10^6 \text{ Hz}$ .

### 2.1.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Η απόκριση ενός υλικού λόγω των φαινομένων χαλάρωσης στο εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.1)$$

όπου  $\varepsilon'$  είναι το πραγματικό μέρος που ονομάζεται διαπερατότητα, και  $\varepsilon''$  είναι το φανταστικό μέρος που ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση ή διηλεκτρική απώλεια.

Η μακροσκοπική πόλωση,  $\vec{P}$ , περιγράφει τη μετατόπιση του ηλεκτρικού φορτίου που προέρχεται από την απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$\vec{P} = (\varepsilon^* - 1) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.2)$$

όπου  $\varepsilon_0 (= 8.854 \times 10^{-12} \text{ As/Vm})$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Η σχέση (2.2) περιγράφει μόνο τις διηλεκτρικές ιδιότητες στην γραμμική περιοχή (ένταση εξωτερικού πεδίου  $< 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ ) με τις οποίες και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Ο Debye πρώτος μελέτησε την επίδραση ενός στατικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα σύστημα μορίων με ίδιες διπολικές ροπές που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό επάγεται διπολική ροπή και η μακροσκοπική πόλωση δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (2.3)$$

όπου  $\vec{\mu}_i$  τα μόνιμα ηλεκτρικά δίπολα,  $N$  δίνει τον αριθμό των διπόλων στο σύστημα,  $\vec{P}_\infty$  η συνολικά επαγόμενη ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση (στην παρούσα εργασία δεν θα εξεταστούν), και  $V$  ο όγκος των μορίων. Υποθέτοντας ότι το τοπικό πεδίο,  $\vec{E}_{\text{τοπικό}}$ , στην περιοχή ενός διπόλου ισούται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ενέργεια ενός διπόλου είναι:  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ . Σύμφωνα με την στατιστική Boltzmann η μέση διπολική ροπή δίνεται από την σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (2.4a)$$

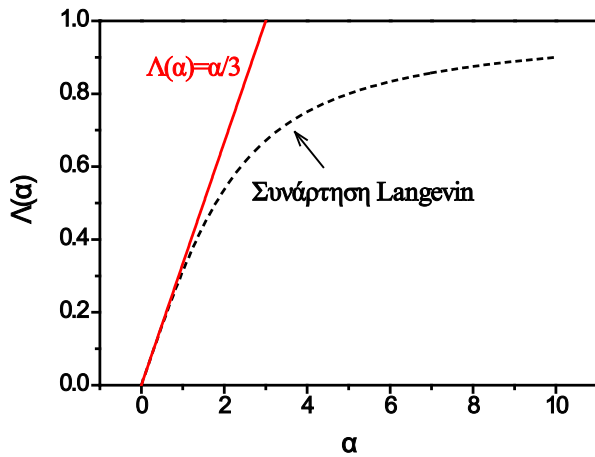
όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και  $d\Omega$  η στοιχειώδης στερεά γωνία. Σε ισότροπο μέσο στην πόλωση συνεισφέρει μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής που είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο και η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι  $U = -|\mu||E|\cos\theta$ , όπου  $\theta$  είναι η γωνία μεταξύ της διεύθυνσης της διπολικής ροπής και εκείνης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω η Εξ. (2.4a) απλοποιείται σε:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_0^\pi \vec{\mu} \cos\theta \exp\left(\frac{|\vec{\mu}||\vec{E}|\cos\theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{|\vec{\mu}||\vec{E}|\cos\theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin\theta d\theta} \quad (2.4b)$$

Ο όρος  $\frac{1}{2} \sin\theta d\theta$  αντιστοιχεί στη στερεά γωνία στη διεύθυνση  $\theta$ . Θέτοντας  $a = \frac{|\mu||E|}{k_B T}$  και  $x = \frac{|\mu||E|\cos\theta}{k_B T}$  προκύπτει  $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle$ , όπου

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\frac{1}{a} \int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = \coth(a) - \frac{1}{a} = \Lambda(a) \quad (2.5)$$

είναι η συνάρτηση Langevin,  $\Lambda(a)$ . Η εξάρτηση της  $\Lambda$  από το  $a$  δίνεται στην Εικόνα 2.2.



**Εικόνα 2.2:** Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin,  $\Lambda(\alpha)$ , από το  $\alpha$  (διακεκομμένη γραμμή) μαζί με γραμμική προσέγγιση για μικρές τιμές του  $\alpha$ .

Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ( $E \ll k_B T / \mu$  για  $\mu \sim 1$  debye και  $k_B T \sim 0.025 eV$  προκύπτει  $E \ll 10^6 V/m$ , και  $a = |\mu||E|/k_B T < 0.1$ ) ισχύει η προσέγγιση  $\Lambda(\alpha) \approx \alpha/3$ , και η διπολική ροπή δίνεται από τη γραμμική σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} \vec{E}. \quad (2.6)$$

Από τις εξισώσεις 2.2, 2.3 και 2.6 απουσία αλληλεπιδράσεων:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V}, \quad \varepsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\varepsilon_0 E} \quad (2.7)$$

όπου  $\varepsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$  και  $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$  είναι οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες, αντίστοιχα.

Η προσέγγιση Debye, δ.λ.δ. ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι αληθής μόνο σε πολύ αραιά διαλύματα (Κεφ. 3). Ο Onsager, λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος υλικού και για σφαιρικά μόρια, κατέληξε στη σχέση [3]:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.8)$$

όπου

$$F = \frac{\varepsilon_S (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_S + \varepsilon_\infty)} \quad (2.9)$$

είναι ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager). Η σχέση 2.8 ισχύει για πολλά συστήματα αλλά παρουσιάζονται αποκλίσεις όταν τα δίπολα αλληλεπιδρούν ισχυρά. Σε αυτή την περίπτωση στην εξίσωση 2.8 εισάγεται ο παράγοντας συσχέτισης διπόλων Kirkwood-Fröhlich [4,5]

$$g = \frac{\left\langle \sum_i \bar{\mu}_i \sum_j \bar{\mu}_j \right\rangle}{N |\bar{\mu}|^2} = 1 + \frac{\left\langle \sum_i \sum_{i < j} \bar{\mu}_i \bar{\mu}_j \right\rangle}{N |\bar{\mu}|^2} \quad (2.10)$$

ο οποίος εισάγει τη συνεισφορά της πόλωσης από προσανατολισμό στη διηλεκτρική συνάρτηση. Ο παράγοντας,  $g$ , μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από την μονάδα, ανάλογα με τον προσανατολισμό των μορίων (παράλληλα ή αντιπαράλληλα). Ως μια πρώτη προσέγγιση και λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους πλησιέστερους γείτονες ο παράγοντας  $g$  δίνεται από την σχέση:

$$g = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle \quad (2.11)$$

όπου  $z$  είναι ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων και  $\gamma$  η γωνία μεταξύ δύο γειτονικών διπόλων. Συνήθως το  $g$  είναι δύσκολο να μετρηθεί και υπολογίζεται μόνο η ενεργός διπολική ροπή,  $\mu_{eff}$ , (Κεφ. 3):

$$\mu_{eff} = (g \mu^2)^{1/2} \quad (2.12)$$

Στην παρούσα εργασία έχει καταβληθεί προσπάθεια υπολογισμού του,  $g$ , για ΔΥΚ και ΡΥΚ.

### 2.1.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου

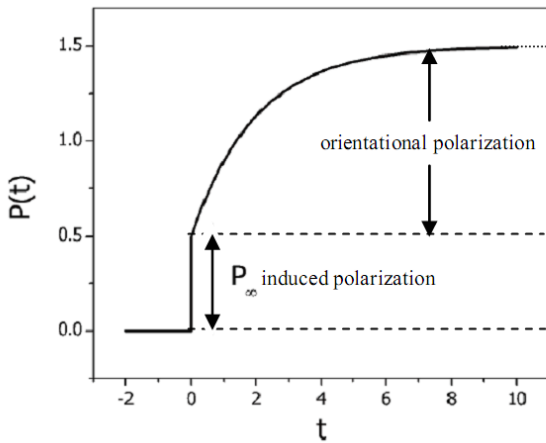
Με τη εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου,  $E(t)$ , σε ένα διηλεκτρικό υλικό δημιουργείται πόλωση η οποία, στα πλαίσια της γραμμικής απόκρισης, δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = P_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (2.13)$$

Στη σχέση 2.13,  $\varepsilon(t)$  είναι η χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και,  $\vec{P}_\infty$ , η συνολική επαγόμενη πόλωση. Η εξίσωση (2.13) βασίζεται στη γραμμικότητα (η απόκριση του συστήματος σε δύο διεγέρσεις είναι το άθροισμα των δύο διαφορετικών αποκρίσεων) και στην αιτιότητα (μόνο παρελθούσες διεγέρσεις συνεισφέρουν στην απόκριση κατά το χρόνο  $t$ ). Η

$\varepsilon(t)$  μπορεί να μετρηθεί απευθείας ως η χρονικά εξαρτώμενη απόκριση που προκαλείται από μια μεταβολή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $d\vec{E}(t)/dt = E_0\delta(t)$ ,  $\varepsilon(t) = \left( \vec{P}(t) - \frac{\vec{P}_\infty}{\vec{E}\varepsilon_0} \right)$ .

Στην περίπτωση όπου ηλεκτρικό πεδίο  $E$  εφαρμόζεται σε  $t=0$ , έχουμε  $P(t) = P_\infty + E\varepsilon_0\varepsilon(t)$ .



**Εικόνα 2.3:** Πόλωση ενός υλικού ως συνάρτηση του χρόνου, μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου  $E$  σε χρόνο  $t=0$ . Η ηλεκτρονιακή και η ατομική πόλωση  $P_\infty$  επάγεται σχεδόν ακαριαία, ενώ η πόλωση από προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων πλησιάζει ασυμπτωτικά την τελική της τιμή [5].

Αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο ως μια περιοδική συνάρτηση με σταθερή περίοδο  $\vec{E}(t, \omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ , όπου  $\omega = 2\pi f$ , είναι η γωνιακή συχνότητα, η εξίσωση 2.13 μετατρέπεται σε:

$$P(t, \omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^*(\omega) - 1) \vec{E}(t, \omega) \quad (2.14)$$

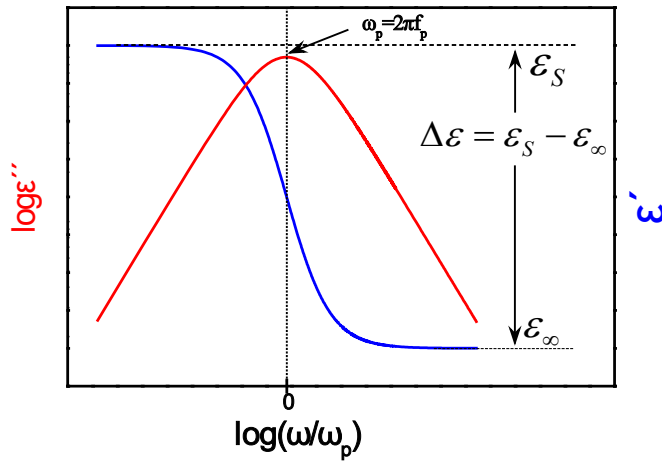
όπου  $\varepsilon^*$  είναι η διηλεκτρική συνάρτηση:  $(\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega))$  στο πεδίο συχνοτήτων.

Η συσχέτιση μεταξύ της διηλεκτρικής συνάρτησης στο πεδίο συχνοτήτων,  $\varepsilon^*(\omega)$ , και στο πεδίο των χρόνων,  $\varepsilon(t)$ , δίνεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.15)$$

Το πραγματικό ( $\varepsilon'(\omega)$ ) και το φανταστικό ( $\varepsilon''(\omega)$ ) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αντιστοιχούν στην ενέργεια που αποθηκεύεται και στην ενέργεια που χάνεται ανά περίοδο. Η θέση του μεγίστου της  $\varepsilon''(\omega)$  βρίσκεται κοντά στη μέση του σκαλοπατιού της  $\varepsilon'(\omega)$  και αντιστοιχεί σε μηχανισμό χαλάρωσης που περιλαμβάνει κάποια κίνηση των μόνιμων διπόλων (Εικόνα 2.4).





Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού,  $\epsilon''$ , μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon^*$ , συναρτήσει του λογαρίθμου της κανονικοποιημένης γωνιακής συχνότητας για κατανομή χρόνων Debye.

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της  $\epsilon^*(\omega)$  δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, αλλά συνδέονται με τις εξισώσεις Kramers-Krönig [5],

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \epsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi (\epsilon'(\xi) - \epsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.16)$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Οι εξισώσεις 2.16 δίνουν την ίδια πληροφορία, με την διαφορά ότι στο φανταστικό μέρος μπορεί να συνεισφέρει και ο όρος της ιοντικής αγωγιμότητας,  $\sigma/\epsilon_0\omega$ .

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί ακόμη να εκφραστεί και μέσω του ηλεκτρικού μέτρου,  $M^*(\omega)$ , το οποίο συνδέεται με την διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:  $M^*(\omega) \cdot \epsilon^*(\omega) = 1$ . Το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης (Fluctuation Dissipation Theorem-FDT) [5] εγγυάται ότι τα μακροσκοπικά μεγέθη  $\epsilon^*(\omega)$ ,  $M^*(\omega)$  αντανακλούν τις μικροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα την κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης:

$$\Phi(t) = \frac{\epsilon(t) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\langle \bar{\mu}(t) \cdot \bar{\mu}(0) \rangle}{\langle \bar{\mu}^2 \rangle} \quad (2.17)$$

Από τη συνάρτηση συσχέτισης,  $\Phi(t)$ , (Εξ. 2.17), η εξάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης καθώς και του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού,  $\epsilon''$ , μέρους της υπολογίζεται από:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.18)$$

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt \quad \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt$$

Η διηλεκτρική ένταση,  $\Delta\varepsilon$ , υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το φανταστικό μέρος στην εξίσωση 2.16 για  $\omega=0$ , ως

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \varepsilon''(\ln \omega) d \ln \omega \quad (2.19)$$

#### 2.1.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye

Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θέτει το σύστημα εκτός ισορροπίας. Αν ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφορά είναι μοναδικός (μοντέλο Debye) τότε ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}(t) \quad (2.20)$$

όπου  $\tau_D$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του μοντέλου Debye (που είναι και η εξίσωση της ορμής του ηλεκτρονίου παρουσία εξωτερικού πεδίου με μηδενική απόσβεση στο μοντέλο Drude των μετάλλων). Η σχέση 2.20 έχει λύση εκθετικής μορφής και οδηγεί στη συνάρτηση συσχέτισης της μορφής:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.21)$$

Αντίστοιχα η διηλεκτρική συνάρτηση στην περιοχή των χρόνων έχει την μορφή

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.22)$$

ενώ αντίστοιχα στην περιοχή των συχνοτήτων:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left( 1 - i\omega \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp(-i\omega t) dt \right) \\ &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left( 1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \right) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \end{aligned} \quad (2.23a)$$

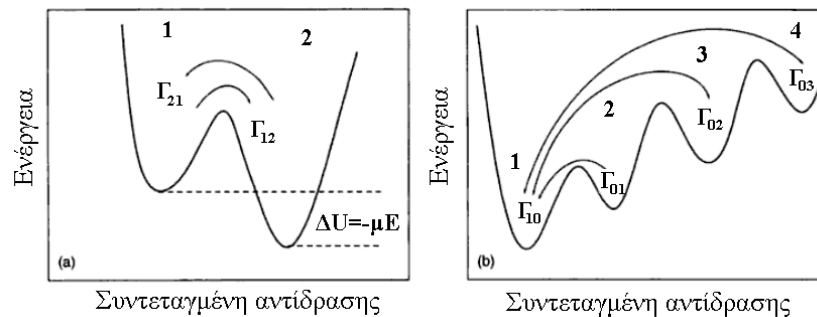
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \end{array} \right. \quad (2.23b)$$

Η περίπτωση αυτή, που είναι και η απλούστερη (η οποία όμως δεν απαντάται στη φύση) ονομάζεται χαλάρωση Debye, με κύριο χαρακτηριστικό τη συμμετρική κατανομή χρόνων γύρω από τη συχνότητα  $f_{\max} = \omega_{\max}/2\pi = 1/2\pi\tau_{\max}$  (εύρος καμπύλης  $\sim 2.3$  δεκάδες). Η χαλάρωση Debye μπορεί να ερμηνευτεί μέσω ενός μοντέλου δύο καταστάσεων (Εικόνα 2.5). Σύμφωνα με αυτό, η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου διαταράσσει μία συμμετρικής κατανομής ισοενεργεικών πληθυσμών με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ευρείας (μη-συμμετρικής) κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Τα ενεργειακά διαγράμματα κατά κανόνα είναι πιο πολύπλοκα, με αποτέλεσμα σπάνια να παρατηρείται χαλάρωση τύπου Debye.

Επιλέγοντας ως συνάρτηση,  $\Phi(t)$ , τη συνάρτηση Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) [5]:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (2.24)$$

όπου ο εκθέτης,  $\beta_{KWW}$ , λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1, η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να περιγραφεί από εμπειρικές εξισώσεις. Οι πιο σημαντικές εμπειρικές εξισώσεις είναι οι Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) και Havriliak-Negami (HN) με πιο ακριβή την τελευταία την οποία και θα χρησιμοποιήσουμε στην ανάλυσή μας.



**Εικόνα 2.5:** Μοντέλο δύο καταστάσεων για τη χαλάρωση Debye. (a) Υπό την εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Αυτό κάνει εφικτή τη μελέτη της χαλάρωσης μέσω της αλλαγής των πληθυσμών 1 και 2. (b) Πολύπλοκο ενεργειακό διάγραμμα με πολλά τοπικά ελάχιστα και πολλές μεταβάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα μια ευρεία κατανομή χρόνων χαλάρωσης [6].

**Πίνακας 2.1:** Τρόποι περιγραφής της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι αντίστοιχες σχέσεις για τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών χρόνων με την προσαρμογή μέσω των παραπάνω εξισώσεων στη διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*$ , και το ηλεκτρικό μέτρο,  $M^*$ .

• Debye:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1+i\omega\tau}$ ,	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left( \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S} \right)$	(2.25)
• KWW:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \times \left[ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right]$ ,	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left( \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S} \right)^{\frac{1}{\beta}}$	
• CC:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1+(i\omega\tau)^a}$ ,	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left( \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S} \right)^{\frac{1}{a}}$	
• CD:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1+i\omega\tau)^\gamma}$ ,	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left( \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$	
• HN:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{[1+(i\omega\tau)^a]^\gamma}$ ,	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left( \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_\infty} \right)^{-\frac{1}{\beta_{KWW}}}$	

### 2.1.5 Ενεργός διπολική ροπή μορίων σε μη πολικούς διαλύτες

Σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται γνώση της ενδογενούς διπολικής ροπής ενός μορίου. Σε αυτή την περίπτωση δεν μπορούμε να κάνουμε χρήση των εξισώσεων 2.8-2.12 μιάς και εμπεριέχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων. Στα τέλη της δεκαετίας του 40 οι Guggenheim και Smith [7,8] ανέπτυξαν μια μέθοδο εύρεσης της ενδογενούς διπολικής ροπής. Η μέθοδος αυτή βασίζεται σε απλές μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας του διαλύματος με:

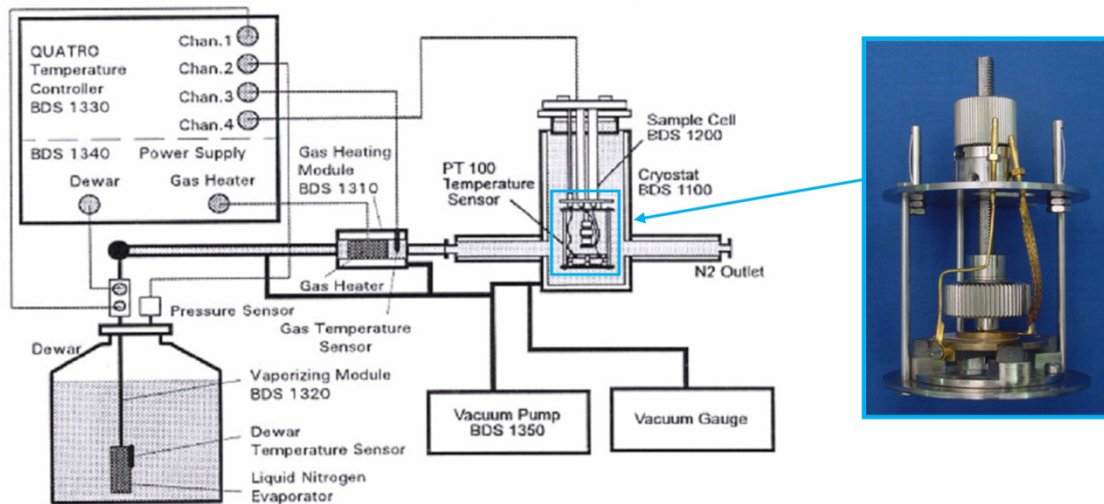
$$\mu^2 = \frac{27k_B T}{4\pi N_A (\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \frac{(\varepsilon_{12} - n_{12}^2) - (\varepsilon_1 - n_1^2)}{C} \quad (2.26)$$

όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro,  $\varepsilon_1$  η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη,  $\varepsilon_{12}$  η διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος,  $n_1$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη,  $n_{12}$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος, και  $C$  (mol/cm<sup>3</sup>) η συγκέντρωση. Στην παρούσα εργασία έγιναν μετρήσεις της διπολικής ροπής των ΔΥΚ συναρτήσει της συγκέντρωσης. Αρχικά ετοιμάστηκαν διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις των ΔΥΚ. Στη συνέχεια μετρήθηκε ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη καθώς και των διαλυμάτων με τη βοήθεια ενός διαθλασίμετρου τύπου Benchtop Abbe Refractometer, μοντέλο RFI της εταιρίας Optech (Οι μετρήσεις έγιναν στο φοιτητικό εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Π.Ι., υπεύθυνοι καθηγητές Κα. Β.

Σκούλικα και Κοσ Α. Μιχαηλίδης, σε θερμοκρασία 25 °C). Σαν μη-πολικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο.

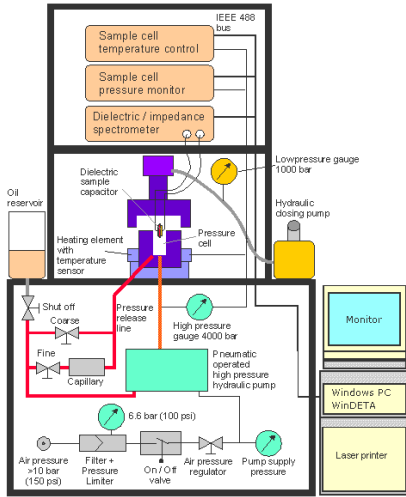
### 2.1.6 Πειραματική διάταξη

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με βάση δύο πειραματικές συνθήκες: ισοβαρείς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και ισόθερμες ως συνάρτηση της πίεσης. Οι ισοβαρείς μετρήσεις έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες στην περιοχή 123-473 K, σε ατμοσφαιρική πίεση και για συχνότητες από  $10^{-2}$  μέχρι  $10^6$  Hz με ένα σύστημα BDS (Broadband Dielectric Converter) της εταιρείας Novocontrol (Εικόνα 2.6) αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Solartron Schlumberger FRA1260) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι πυκνωτές αποτελούνταν από δύο ηλεκτρόδια διαμέτρου 20 mm και ενδιάμεσά τους προς μελέτη υλικό, με σταθερό πάχος (ρύθμιση μέσω λεπτών λωρίδων Teflon). Η θερμοκρασία ελεγχόταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια θερμοκρασίας  $\pm 0.05$  °C. Στις μετρήσεις συναρτήσε της πίεσης χρησιμοποιήθηκε ένα υδραυλικό



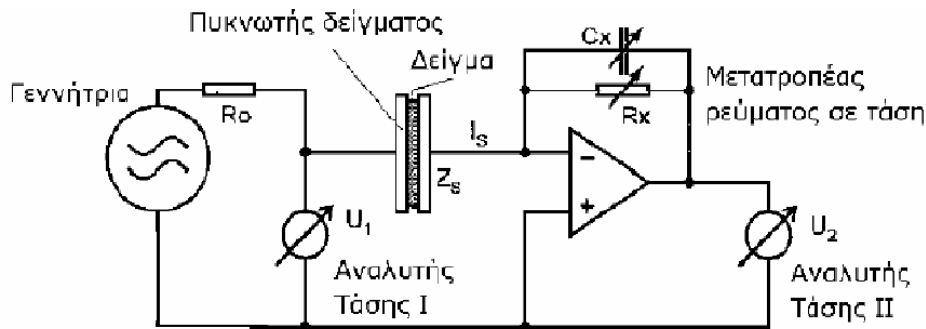
*Εικόνα 2.6: (αριστερά) η πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία υπό ατμοσφαιρική πίεση, μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, (δεξιά) μεγέθυνση τμήματος της κυψελίδας με τα δύο ηλεκτρόδια.*

σύστημα (Εικόνα 2.7) το οποίο ασκεί υδροστατική πίεση στο δείγμα μέσω συμπίεσης σιλικόνης χαμηλής αγωγιμότητας. Το σύστημα έχει τη δυνατότητα εξάσκησης πίεσης στην περιοχή 0.1 - 300 MPa και για θερμοκρασίες από 253 έως 523 K.



Εικόνα 2.7: Πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη πίεση σε σταθερή θερμοκρασία.

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με παρόμοιο τρόπο με αυτά του πειράματος της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας αλλά κατόπιν μονώθηκαν με ταινία Teflon και με εποξειδική κόλλα υψηλού μέτρου ελαστικότητας (UHU-300), ώστε να επιτευχθεί η μόνωση του δείγματος από τη σιλικόνη. Στην Εικόνα 2.8 φαίνεται η βασική σύνθεση της μετρικής διάταξης για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός "πυκνωτή" που έχει ως διηλεκτικό το προς μελέτη δείγμα.



Εικόνα 2.8: Το κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων. Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση που οδηγεί στον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Εφαρμόζοντας στους οπλισμούς του πυκνωτή ένα ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο  $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$ , με γωνιακή συχνότητα  $\omega$ , και με ένταση πεδίου μέσα στα όρια της γραμμικής απόκρισης, η ηλεκτρική διαπερατότητα μπορεί να προκύψει από μετρήσεις της μιγαδικής εμπέδησης,  $Z^*(\omega)$ , ως:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_I}{I_S} = -\frac{U_I}{U_2} Z_X \quad (2.27)$$

όπου  $Z_X$  είναι η σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων  $R_X$  και  $C_X$ . Η διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*(\omega)$ , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{I}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad (2.28)$$

όπου  $C_0$  είναι η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού η οποία υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή (αν το υλικό είναι ωμικός αγωγός, τότε  $Z=R$ ,  $\varepsilon'=0$ , και  $\varepsilon''=I/\omega RC_0$ , δηλαδή η ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζεται μόνο στο φανταστικό μέρος). Μετά τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης εύκολα προκύπτουν οι συναρτήσεις ηλεκτρικού μέτρου  $M^*(\omega)$  και μιγαδικής αγωγιμότητας  $\sigma^*(\omega)$ , μέσω των παρακάτω σχέσεων:

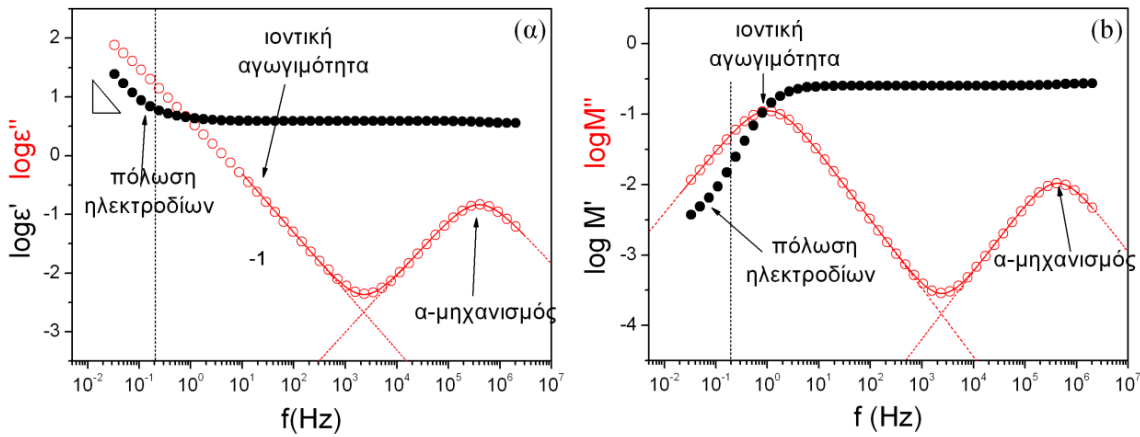
$$M^*(\omega) \equiv M' + iM'' = \frac{I}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad (2.29)$$

$$\sigma^*(\omega) \equiv \sigma' + i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \Rightarrow \begin{cases} \sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \\ \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \end{cases} \quad (2.30)$$

### 2.1.7 Ανάλυση των μετρήσεων

Στην Εικόνα 2.9a δείχνουμε ένα χαρακτηριστικό φάσμα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τις καμπύλες του πραγματικού ( $\varepsilon'$ ) και του φανταστικού ( $\varepsilon''$ ) μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για ένα ΔΥΚ σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Παρατηρούμε ότι στην περιοχή  $f > 10^4$  Hz οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί χαλάρωσης χαρακτηρίζονται από κορυφές στο  $\varepsilon''$  (διηλεκτρική απορρόφηση) έχοντας συνήθως κάποια ασύμμετρη κατανομή (non - Debye), και από παράλληλη αύξηση με μορφή βήματος στο  $\varepsilon'$  (διηλεκτρική αποθήκευση) [9]. Σε χαμηλές συχνότητες υπάρχει αύξηση στο φανταστικό μέρος που οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντικής αγωγιμότητας ( $\varepsilon'' \sim \sigma_{dc}/\omega\varepsilon_0$  όπου  $\sigma_{dc}$  η αγωγιμότητα συνεχούς) καθώς και πόλωση των ηλεκτροδίων, (λόγω συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων).

Όπως έχουμε αναφέρει και στην παράγραφο 2.1.4, οι μηχανισμοί χαλάρωσης σπάνια ακολουθούν τη συμμετρική κατανομή Debye. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε άλλες εμπειρικές συναρτήσεις (Πίνακας 2.1).



**Εικόνα 2.9:** (a) Πραγματικό ( $\epsilon'$ , μαύρα σημεία) και φανταστικό ( $\epsilon''$ , κόκκινοι κύκλοι) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon^*(\omega)$ , του mono-iodine HBC στους 348 K (υγροκρυσταλλική φάση). Στις υψηλές συχνότητες εμφανίζεται ο α-μηχανισμός χαλάρωσης που σχετίζεται με την κίνηση των δίσκων μέσα στους κίονες. Σε χαμηλότερες συχνότητες η ιοντική αγωγιμότητα και σε ακόμη πιο χαμηλές η πόλωση των ηλεκτροδίων. (b) Πραγματικό ( $M'$ , μαύρα σημεία) και φανταστικό ( $M''$ , κόκκινοι κύκλοι) μέρος του ηλεκτρικού μέτρου. Σε χαμηλές συχνότητες τα  $M'$  και  $M''$  εμφανίζουν εξάρτηση  $\sim \omega^2$  και  $\sim \omega^1$ , αντίστοιχα. Από το σημείο τομής τους μπορεί να εξαχθεί ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ιόντων.

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της συνάρτησης των Havriliak-Negami HN [10] που έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο εύχρηστη διηλεκτρική συνάρτηση έχοντας παραμέτρους ασυμμετρίας:

$$\frac{\epsilon^*(\omega, T, P) - \epsilon_\infty(T, P)}{\Delta\epsilon(T, P)} = \frac{I}{\left(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha\right)^\gamma} \quad (2.31)$$

όπου  $\Delta\epsilon$  είναι η διηλεκτρική ισχύς του υπό εξέταση μηχανισμού,  $\tau_{HN}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της συνάρτησης, ενώ οι παράμετροι  $\alpha$  και  $\gamma$  περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, αντίστοιχα. Στην Εικόνα 2.9 οι τιμές των  $\alpha$  και  $\alpha\gamma$  για τον ΔΥΚ (mono-iodine HBC) είναι 0.962 και 0.946 αντίστοιχα (επαληθεύεται ότι η κατανομή δεν είναι κατανομή Debye διότι  $\alpha \neq \alpha\gamma \neq 1$ ). Στην παρούσα εργασία οι χρόνοι χαλάρωσης εξήχθησαν από τις θέσεις μέγιστων απωλειών ( $\tau_{max}$ ) του φανταστικού μέρους  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης και σχετίζονται με τις παραμέτρους της συνάρτησης προσαρμογής HN ( $\tau_{HN}$ ) μέσω της σχέσης:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{1/\alpha} \quad (2.32)$$



Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό Origin της Origin Lab. Κατά τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε κυρίως το φανταστικό μέρος  $\varepsilon''$ , αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις (φάσματα υψηλών θερμοκρασιών με επικαλύψεις κάποιων αργών μηχανισμών από την ιοντική αγωγιμότητα) έγινε χρήση και της παραγώγου του πραγματικού μέρους μέσω της σχέσης [11]:

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\varepsilon'}{d \ln \omega}, \quad \omega = 2\pi f \quad (2.33)$$

Η τελευταία μέθοδος όμως δίνει κάπως στενότερες κορυφές. Γενικά η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα γίνεται με άθροισμα ίσου αριθμού συναρτήσεων HN με τον αριθμό των μηχανισμών που εμφανίζονται ταυτόχρονα στο φάσμα, καθώς και της συνεισφοράς της ιοντικής αγωγιμότητας. Οι εξισώσεις που συνδέουν τα  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ , και  $\varepsilon''_{der}$  με τη συνάρτηση HN είναι:

$$\varepsilon'_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\cos \theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\gamma/2}} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon''_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\sin \theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\gamma/2}} \quad (2.35)$$

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left(\cos(\theta - \alpha\pi/2) + \cos\theta(\omega\tau)^\alpha\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{(1+\gamma)/2}} \quad (2.36)$$

όπου

$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left( \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)} \right) \quad (2.37)$$

## 2.2 Ρεολογία

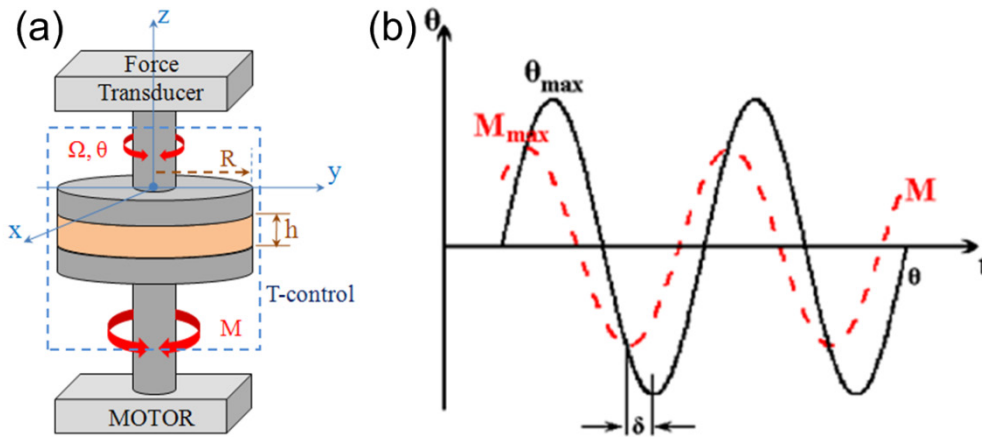
Σε ορισμένα δείγματα ΔΥΚ και ΡΥΚ έγιναν ρεολογικές μετρήσεις με σκοπό την εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας και της φάσης των ΥΚ. Τα πειράματα έγιναν με ένα ρεομετρικό σύστημα (στο Ινστιτούτο Max-Planck για πολυμερή υλικά) με ταλαντευτικό τρόπο λειτουργίας, όπου το δείγμα ήταν τοποθετημένο μεταξύ δύο

παράλληλων πλακών (Εικόνα 2.10a). Στην περίπτωση των ΡΥΚ η εξέταση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ε΄ του Τμήματος Φυσικής με ένα AR-G2 ρεόμετρο της TA Instruments.

Παρακάτω περιγράφεται περιληπτικά η αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Στο προς εξέταση δείγμα ασκείται διατμητική τάση,  $\sigma$ , με αποτέλεσμα να προκαλείται παραμόρφωση,  $\gamma$ . Το μέτρο διάτμησης,  $G$ , δίνεται από τη σχέση,  $G=\sigma/\gamma$ , ενώ η παραμόρφωση για τη συγκεκριμένη διάταξη (παράλληλων πλακών) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\theta r}{h} \dot{\gamma} = \frac{r}{h} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\Omega r}{h} \sigma = \frac{M}{2\pi R^3} \left( 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right) \quad (2.38)$$

όπου  $\theta$  είναι η γωνία περιστροφής  $\Omega=d\theta/dt$ ,  $r$  η απόσταση από τον άξονα περιστροφής (η παραμόρφωση είναι ανάλογη του  $r$ ),  $\dot{\gamma}$  ο ρυθμός παραμόρφωσης (πρέπει να είναι σχετικά μικρός για να μην εμφανίζονται μη γραμμικά φαινόμενα). Στο ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας



**Εικόνα 2.10:** (a) Πειραματική διάταξη ρεολογικών μετρήσεων τύπου παράλληλων πλακών. Στον ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας η γωνία  $\theta$  μεταβάλλεται περιοδικά με το χρόνο,  $\theta=\theta_0\sin(\omega t)$ , όπως και τα εξαρτώμενα από αυτήν μεγέθη:  $\gamma$ ,  $M$ ,  $\sigma$  και  $\Omega$ . (b) Αναπαράσταση της διαφοράς φάσης μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης.

του ρεομετρικού συστήματος η γωνία  $\theta$ , και επομένως όλα τα εξαρτώμενα από αυτή μέγεθη, μεταβάλλονται ημιτονοειδώς με το χρόνο (Εικόνα 2.10b). Επομένως ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \theta_0 \sin(\omega t) \\ \gamma &= \frac{\theta_0 r}{h} \sin(\omega t) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.39)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.40)$$

Και με γενίκευση:

$$\begin{aligned}\gamma^* &= \gamma_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta)\end{aligned}\quad (2.41)$$

όπου,  $\delta$ , η διαφορά φάσης τάσης-παραμόρφωσης.

Το μέτρο διάτμησης,  $G^*(\omega)$ , που προκύπτει, είναι μιγαδικό:

$$\begin{aligned}G^* &= G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta}, \\ |G^*| &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \frac{K\theta_{\max}}{M_{\max}} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \\ \frac{G''}{G'} &= \tan \delta\end{aligned}\quad (2.42)$$

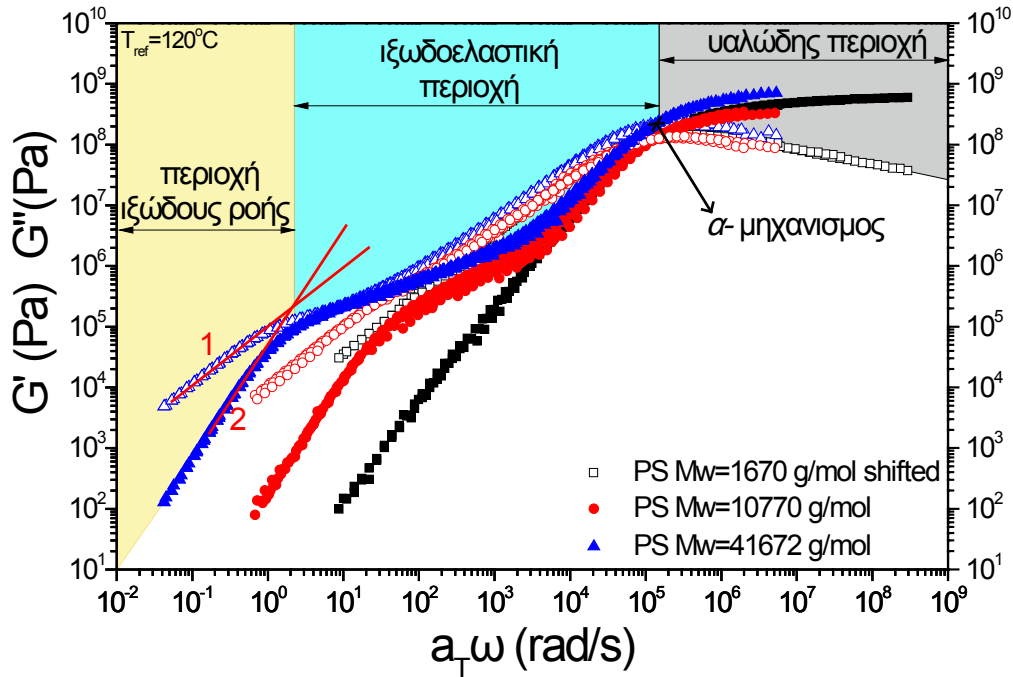
Στην Εξ. 2.42, το  $K$  εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης, το  $G'$  είναι το μέτρο αποθήκευσης που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και εκφράζει τη μέση αποθηκευόμενη ενέργεια ανά κύκλο παραμόρφωσης (μέτρο αποθήκευσης), ενώ το  $G''$  είναι το μέτρο των απωλειών που είναι εκτός φάσης με την παραμόρφωση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας (μέτρο απωλειών) στον αντίστοιχο κύκλο. Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορεί επίσης να υπολογιστεί το δυναμικό ιξώδες,  $\eta^*(\omega)$ :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*}, \quad \begin{cases} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{cases}\quad (2.43)$$

Στην Εικόνα 2.11 παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα αποτελεσμάτων ρεολογίας για πολυστυρένιο με διαφορετικά μοριακά βάρη. Η εικόνα δίνει το πραγματικό  $G'$  και φανταστικό  $G''$  μέρος του μέτρου διάτμησης συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας. Οι καμπύλες προέρχονται από οριζόντια υπέρθεση πειραματικών αποτελεσμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (με ένα συντελεστή  $\alpha_T$  που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία), Ειδικότερα, για το πολυστυρένιο με το μεγάλο μοριακό βάρος  $M_w \sim 40 \text{ kgmol}^{-1}$  η ιξωδοελαστική συμπεριφορά μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές (Εικόνα 2.11):

- υαλώδης περιοχή (υψηλές συχνότητες): το υλικό πλησιάζει συμπεριφορά ελαστικού στερεού,  $G' > G''$  με  $|G^*| \geq 10^9 \text{ Pa}$
- ιξωδοελαστική περιοχή (ενδιάμεσες συχνότητες):  $G' \sim \text{σταθερό} \sim 10^5 \text{ Pa}$

- ε) ιξώδης ροή (πολύ χαμηλές συχνότητες): το σύστημα εμφανίζει ροή  $G' < G''$ , και  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega^1$ .



*Εικόνα 2.11: Πραγματικό  $G'$  (κλειστά σημεία) και φανταστικό  $G''$  (ανοιχτά σημεία) μέρος του μέτρου διάτμησης για πολυστυρένια με διαφορετικά μοριακά βάρη. Διακρίνονται τρεις περιοχές: (δεξιά) υαλώδης, (μέση) ιξωδοελαστική και (αριστερά) περιοχή ιξώδους ροής. Ο άξονας των συχνοτήτων έχει μετατοπισθεί με παράγοντα  $a_T(T)$  ως προς τον μηχανισμό της υαλώδους μετάπτωσης.*

### 2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης ( $\Delta\Theta\Sigma$ )

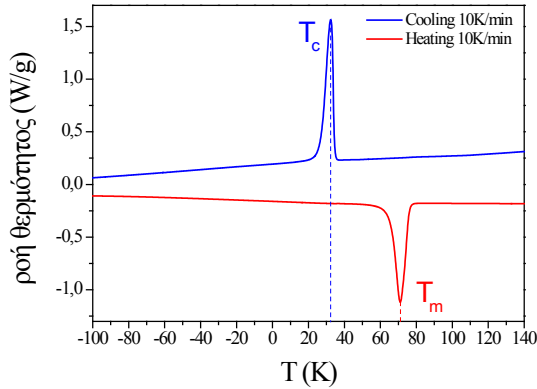
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας μιας ουσίας-δείγμα ως προς μία ουσία-αναφορά, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει ότι ο ρυθμός θερμότητας είναι:

$$\frac{dH}{dt} = mc_P \frac{dT}{dt} \quad (2.44)$$

όπου  $m$  είναι η μάζα του δείγματος,  $c_P$  είναι η ειδική θερμότητα και  $\frac{dT}{dt}$  είναι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

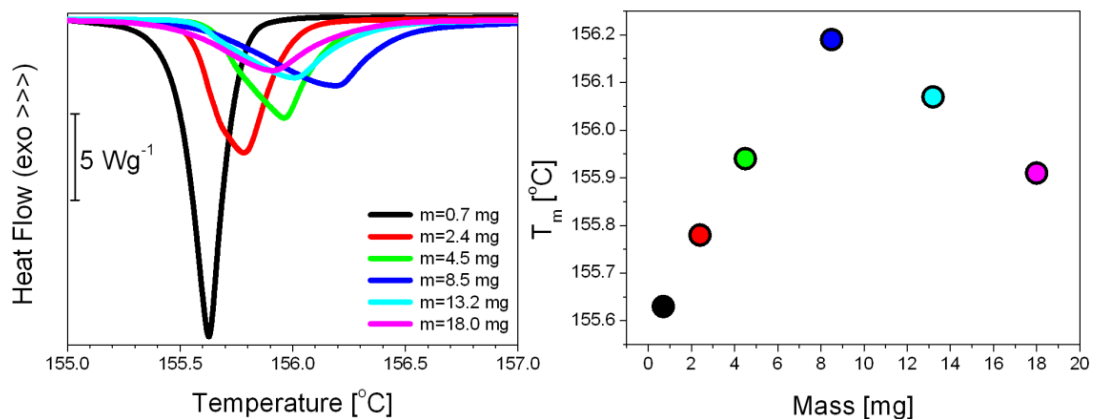
Μια εφαρμογή δίνεται στο θερμογράφημα της Εικόνας 2.12. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβάσεις πρώτης τάξης, όπως η κρυστάλλωση,  $T_c$ ,

(εξώθερμη κορυφή), η τήξη  $T_m$  (ενδόθερμη κορυφή) καθώς και ασθενείς μεταβάσεις ή κινητικές διεργασίες όπως η υαλώδης μετάπτωση η οποία εμφανίζεται ως "σκαλοπάτι" στο θερμογράφημα, λόγω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας.



**Εικόνα 2.12:** Θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  που δείχνει τις θερμικές μεταβολές ενός δείγματος HBC-I: κρυστάλλωση ( $T_c$ ), τήξη ( $T_m$ ) της κρυσταλλικής φάσης. Ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης ήταν 10 K/min.

Για τη θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο του εργαστηρίου Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή 93-700 K με ακρίβεια  $\pm 0.1$  K και ευαισθησία: 0.2  $\mu\text{W}$ . Τα δείγματα αρχικά ψύχθηκαν με ρυθμό 10 K/min μέχρι τη θερμοκρασία των 173 K και στη συνέχεια θερμάνθηκαν έως τους 423K με τον ίδιο ρυθμό. Οι θερμοκρασίες και οι ενθαλπίες μεταβάσεων εξήχθησαν από το δεύτερο κύκλο ψύξης/θέρμανσης με τον ίδιο ρυθμό.



**Εικόνα 2.13:** (Αριστερά) Θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  που δείχνει την τήξη του Ινδίου για διαφορετικές μάζες. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10 K/min. (Δεξιά) Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας τήξης συναρτήσει της μάζας του δείγματος, για μάζες  $m=0.7, 2.4, 4.5, 8.5, 13.2, 18.0$  mg (DSC-Q2000).

## 2.4 Θερμοδυναμικές μετρήσεις Πίεσης-Όγκου-Θερμοκρασίας (Pressure-Volume-Temperature PVT)

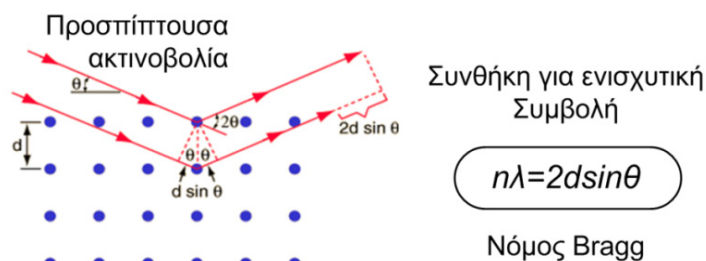
Η τεχνική μέτρησης θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των υλικών βασίζεται στον προσδιορισμό της μεταβολής του όγκου ( $\Delta V$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ) και της πίεσης ( $P$ ). Στο υπό εξέταση δείγμα ασκείται υδροστατική πίεση μέσω υδραργύρου (του οποίου η θερμική διαστολή και συμπίεστότητα είναι καλά ορισμένες), και πραγματοποιείται μέτρηση της ολικής μεταβολής του όγκου συναρτήσει των  $T$  και  $P$ , από την οποία στη συνέχεια αφαιρείται η συμβολή του υδραργύρου. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να παρατηρηθούν θερμοδυναμικές μεταβάσεις, όπως η κρυστάλλωση και η τήξη (ασυνέχεια στον όγκο  $\Delta V(P, T)$ ), και η "μετάβαση" υάλου (αλλαγή κλίσης στην  $V(P, T)$ ) [13].

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν με ένα Gnomix υψηλής πίεσης, στην περιοχή θερμοκρασιών 293-423 K και πιέσεων 10-200 MPa. Στα πειραματικά αποτελέσματα έγινε διδιάστατη προσαρμογή με την εμπειρική συνάρτηση Tait [14]

$$\begin{aligned}
 V(P, T) &= V(\theta, T) \left( 1 - 0.0894 \ln \left( 1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right) \\
 V(\theta, T) &= a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \\
 B(T) &= B_0 \exp(-B_1 T)
 \end{aligned}
 \tag{2.45}$$

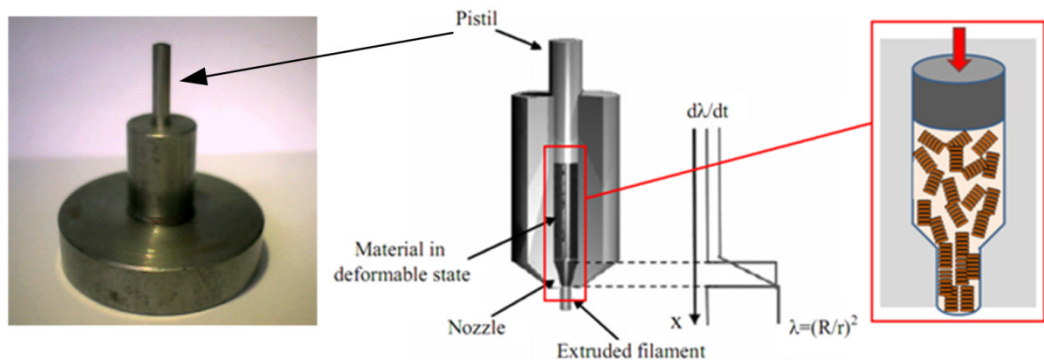
## 2.5 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες

Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (wide-angle X-ray scattering, WAXS) χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής (εύρεση μοναδιαίας κυψελίδας). Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην ανάλυση ενισχυτικών ανακλάσεων τύπου Bragg (Εικόνα 2.14) οποίες προέρχονται από οικογένειες πλεγματικών επιπέδων.



*Εικόνα 2.14: Αναπαράσταση μοριακής δομής για την οποία ισχύει η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg.*

Σε όλα τα δείγματα ΔΥΚ και ΡΥΚ πραγματοποιήθηκαν WAXS μετρήσεις σε προσανατολισμένες (εφελκυσμένες) ίνες, διότι αυτή η τεχνική επιτρέπει ταυτόχρονη μελέτη της οργάνωσης σε δύο κατευθύνσεις. Οι ίνες ετοιμάζονται στο Εργαστήριο Ε΄ του Τμήματος Φυσικής. Το υλικό πιέζεται (το οποίο βρίσκεται σε κατάλληλη θερμοκρασία έτσι ώστε να μπορεί να ρέει υπό την ασκούμενη πίεση) ώστε να διέλθει από μία μικρή οπή διαμέτρου  $\varnothing \approx 0.7\text{mm}$ , πού αναγκάζει σε προσανατολισμό των νανοδομών (τους κίονες, στην περίπτωση των ΔΥΚ προς την διεύθυνση του εφελκυσμού και τις ράβδους, στην περίπτωση των ΡΥΚ συνήθως, αλλά όχι πάντα, προς την διεύθυνση του εφελκυσμού) (Εικόνα 2.15) [15].



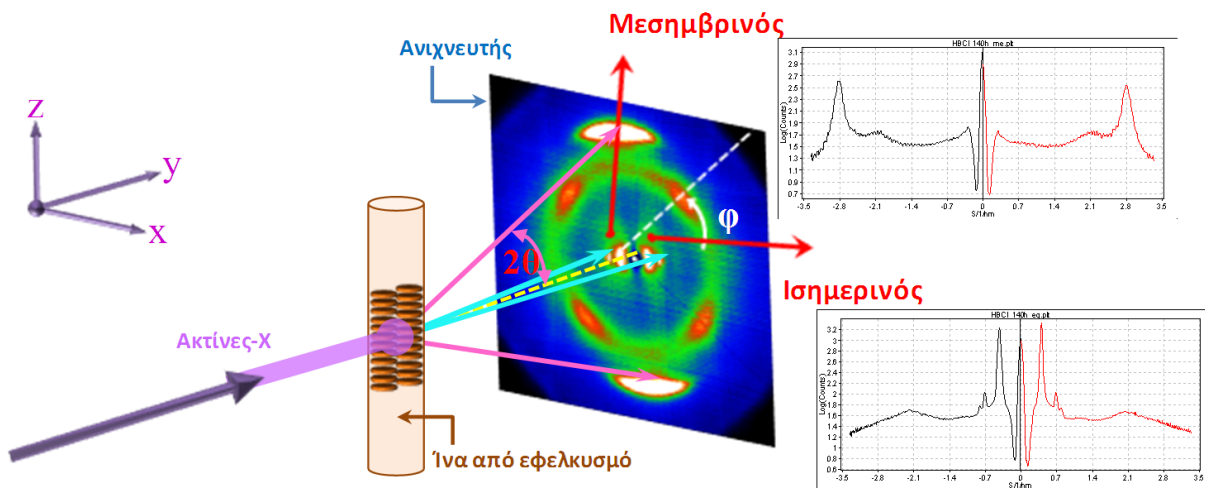
*Εικόνα 2.15: Διάταξη εφελκυσμού για την παραγωγή προσανατολισμένων ινών δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων. Το δείγμα πιέζεται ώστε να περάσει από μια μικρή οπή [15]. (Από το Εργαστήριο Ε΄, του Τμήματος Φυσικής).*

Στην περίπτωση των υπερδομών των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων HBC, με την τεχνική WAXS, μπορούν να μελετηθούν οι αποστάσεις μεταξύ των κίωνων, οι αποστάσεις μεταξύ των δίσκων καθώς επίσης και οι γωνίες στρέψεως των δίσκων εντός των κίωνων. Στην περίπτωση των φυλλοειδών δομών των ΡΥΚ του τύπου BTBT, μελετάμε τις αποστάσεις μεταξύ των πυρήνων καθώς και τις ενδοστρωματικές αποστάσεις.

Η πειραματική διάταξη περίθλασης από μία εφελκυσμένη ίνα στην περίπτωση των ΔΥΚ (Εικόνα 2.15) δίνεται στην Εικόνα 2.16. Στη συνέχεια η ίνα τοποθετήθηκε κάθετα στη δέσμη των ακτίνων- $X$  και παράλληλα προς την επιφάνεια του ανιχνευτή, όπως στην Εικόνα 2.16. Χρησιμοποιήθηκε ένας ευθυγραμμιστής δέσμης με οπές (pinhole collimator) και ένας διδιάστατος ανιχνευτής Siemens A102647 με  $1024 \times 1024$  pixel, ενώ ένας διπλός μονοχρωμάτορας γραφίτη για την ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) της γεννήτριας, τοποθετήθηκε πριν από το δείγμα. Οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή των θερμοκρασιών 213-423 K (σε μερικές περιπτώσεις των ΡΥΚ η θέρμανση έφτασε μέχρι και 493 K λόγω υψηλής θερμοκρασίας μετάβασης στην ισοτροπική φάση) με θέρμανση και στη συνέχεια με ψύξη. Καθώς η δέσμη ακτίνων  $X$  προσπίπτει κάθετα στην ίνα, πίσω της σχηματίζεται μια

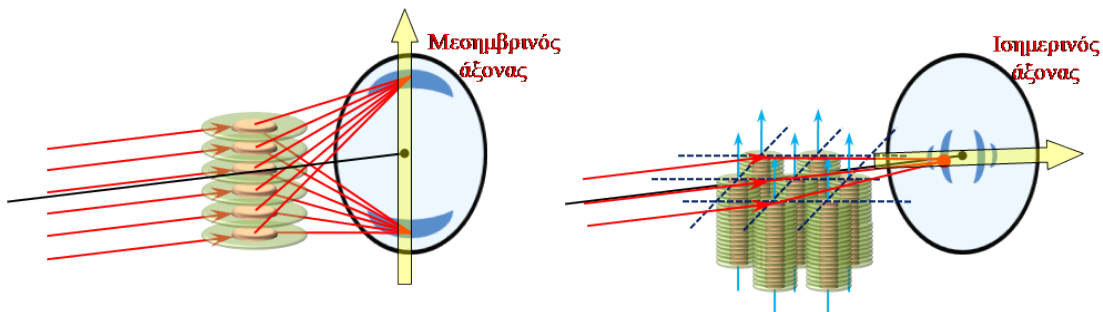
διδιάστατη εικόνα με μέγιστα περίθλασης. Στην Εικόνα 2.16 η σκεδαζόμενη ένταση έχει ολοκληρωθεί κατά τον μεσημβρινό και ισημερινό άξονα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συναρτήσει του μέτρου του κυματανύσματος σκέδασης,  $q$ :

$$q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \left( \frac{2\theta}{2} \right) \tag{2.46}$$



**Εικόνα 2.16:** Διάταξη διδιάστατων μετρήσεων ακτίνων-X (WAXS) από προσανατολισμένη ίνα HBC-I ( $T=413\text{ K}$  και το δείγμα βρίσκεται στην υδροκρυσταλλική φάση). Η ίνα τοποθετείται κάθετα στη δέσμη ακτίνων X και παράλληλα προς τον ανιχνευτή.

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X και  $2\theta$  η γωνία σκέδασης. Επειδή η ίνα είναι τοποθετημένη κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, οι μεσημβρινές ανακλάσεις προέρχονται από την ενδο-μοριακή οργάνωση, ενώ οι ισημερινές ανακλάσεις από την δια-μοριακή (Εικόνα 2.17).

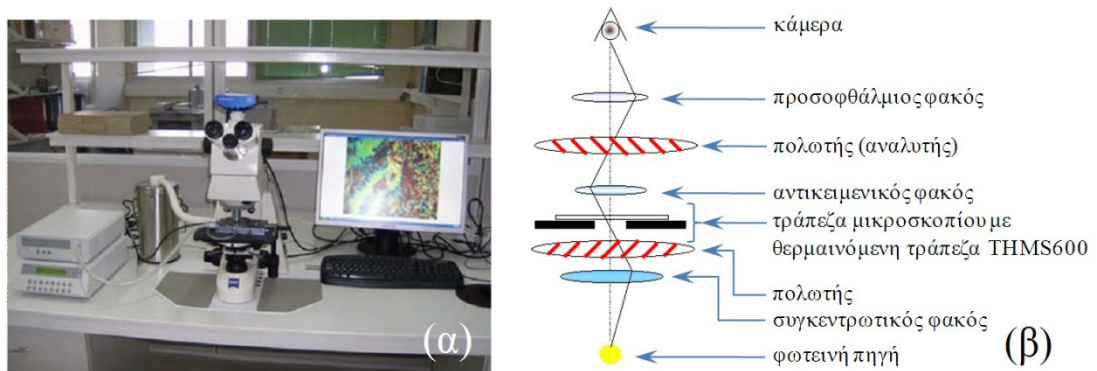


**Εικόνα 2.17:** Σχηματική αναπαράσταση της προέλευσης των (αριστερά) μεσημβρινών ανακλάσεων (ενδο-μοριακή οργάνωση) και (δεξιά) ισημερινών ανακλάσεων (δια-μοριακή οργάνωση) στις διδιάστατες εικόνες WAXS από προσανατολισμένες ίνες HBC-X.



## 2.6 Πολωτική οπτική μικροσκοπία ΠΟΜ

Η πολωτική οπτική μικροσκοπία είναι μια ευαίσθητη τεχνική στη μεταβολή της διπλοθλαστικότητας ΥΚ συνεπεία της μεταβολής φάσεων. Αποτελείται από ένα μικροσκόπιο εξοπλισμένο με δύο πολωτές τοποθετημένους κάθετα ο ένας ως προς τον άλλο (Εικόνα 2.18). Ο πρώτος πολωτής είναι τοποθετημένος πριν από το δείγμα ενώ ο δεύτερος (αναλυτής) είναι τοποθετημένος μετά το δείγμα. Το φως λόγω του πρώτου πολωτή εισέρχεται στο υπό εξέταση δείγμα γραμμικά πολωμένο. Όταν το φως περνά μέσω ενός οπτικά ισότροπου δείγματος



*Εικόνα 2.18: (α) Πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής, (β) Σχηματική αναπαράσταση θέσεων των φακών και πολωτών.*

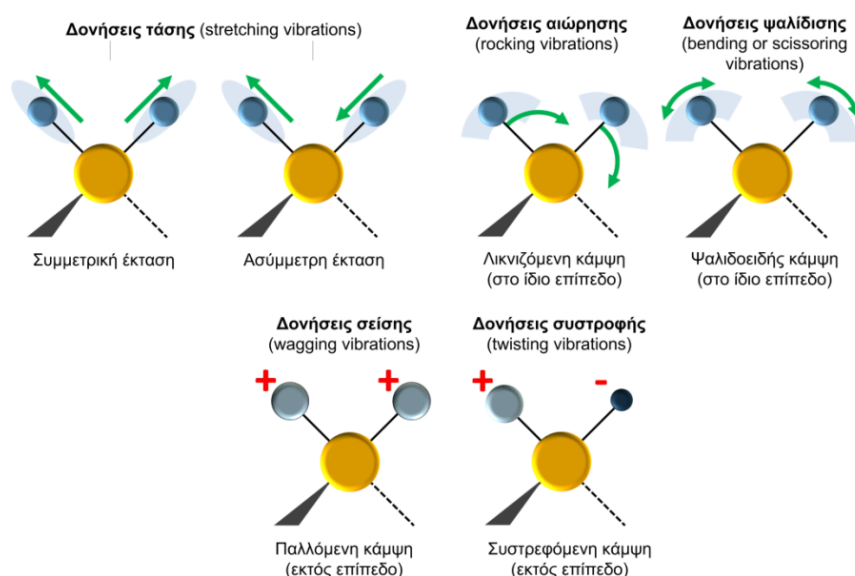
(άμορφο υλικό) δεν προκύπτει αλλαγή στην πόλωση και αυτό κάνει το πέρασμα μέσω του αναλυτή αδύνατο. Όταν όμως το φως περάσει μέσα από ένα διπλοθλαστικό υλικό αυτό μετατρέπει τη γραμμική πόλωση σε ελλειπτική με αποτέλεσμα μέρος της φωτεινής δέσμης να διαπερνάει τον αναλυτή.

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένα πολωτικό οπτικό μικροσκόπιο Zeiss Axioskop 40 του Εργαστηρίου Ε', του Τμήματος Φυσικής σε συνδυασμό με μια συσκευή θέρμανσης Linkam (THMS 600) με δυνατότητα θέρμανσης/ψύξης στο εύρος θερμοκρασιών από 77 έως 873 K (με ρυθμό 0.01 K/min). Τα αποτελέσματα έχουν τη δυνατότητα να προβάλλονται στην οθόνη του υπολογιστή μέσω μιας ψηφιακής κάμερας με δυνατότητα λήψης γρήγορων στιγμιότυπων (έως 2 ms) και να καταγράφονται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού.

## 2.7 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του υπέρυθρου (IR) [16]. Κατά την αλληλεπίδραση προκαλείται κβαντισμένη απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η

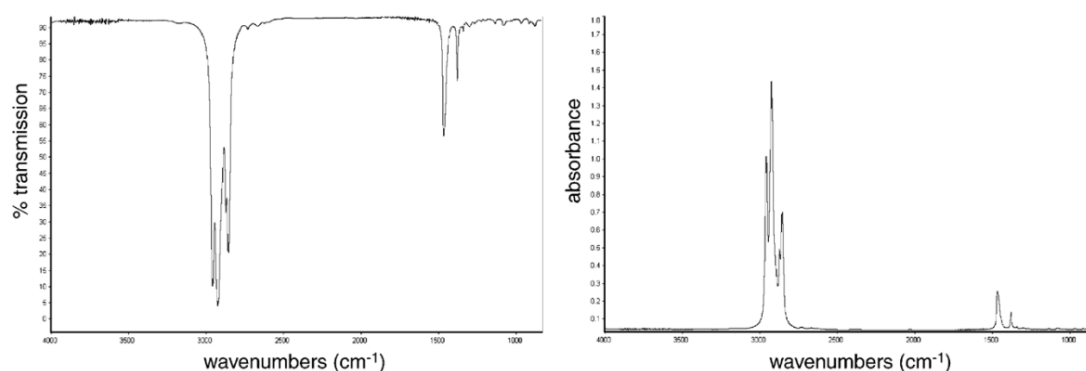
οποία μετατρέπεται κυρίως σε ενέργεια δόνησης του διπόλου του μορίου. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολή του μήκους των δεσμών των ατόμων (δονήσεις τάσης, stretching modes), στην αλλαγή της γωνίας των δεσμών (δονήσεις κάμψης, bending modes), ή σε συνδυασμό τους, Εικόνα 2.19. Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο εξαρτώνται μόνο από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Η πολλαπλότητα των δονήσεων παράγει ένα φάσμα απορρόφησης υπερύθρου το οποίο αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει ως ένα δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης και των διαμορφώσεων των χαρακτηριστικών ομάδων της. Η χρήση του μετασχηματισμού Fourier μέσω υπολογιστικού λογισμικού στα φάσματα απορρόφησης που λήφθηκαν με την



Εικόνα 1.19: Είδη δονήσεων του μορίου  $\text{CH}_2$ .

βοήθεια ενός συμβολόμετρου Michelson βελτιώνει την ακρίβεια και μειώνει το χρόνο λήψης των φασμάτων. Στα φάσματα IR δεν χρησιμοποιείται η συχνότητα ή το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας αλλά ο κυματάρηθος ( $\nu=1/\lambda$ ) (Εικόνα 2.20). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου τύπου FTS6000 FTIR εξοπλισμένο με μικροσκόπιο τύπου UMA 500 και φωτοβολταϊκό ανιχνευτή MCT (KMPV50, Kolmar Technologies. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο του Καθηγητή F. Kremer, Univ. Leipzig από τον Π. Παπαδόπουλο). Μια συσκευή θέρμανσης Linkam THMS600 με έναν ελεγκτή TMS91 και πλακίδιο παραθύρου από ZnSe χρησιμοποιήθηκε στις μελέτες της θερμοκρασιακής εξάρτησης (στην περιοχή 293-363 K). Οι μετρήσεις λήφθηκαν με ρυθμό 1 K/min. Η κινητική του σχηματισμού δομής μελετήθηκε σε σταθερές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας άλματα θερμοκρασίας, από το τήγμα ( $T=363$  K) σε διαφορετικές

θερμοκρασίες στην περιοχή 293-321 K, με ρυθμό ψύξης 50 K/min. Η χρονική ευαισθησία ήταν 0.5 s.



*Εικόνα 2.20: Χαρακτηριστικό φάσμα IR του οκτανίου: γραφική παράσταση της διαπερατότητας (αριστερά) και της απορρόφησης (δεξιά) συναρτήσει του κυματηριμού,  $\nu$ .*

## 2.8 Αναφορές

- [1] Kremer, F.; Schönhals, A., “*Broadband Dielectric Spectroscopy*”, Springer, Berlin, (2002).
- [2] Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L., “*Molecular Dynamics of Glass-forming systems: Effects of Pressure*”, Springer-Verlag, Berlin, (2011).
- [3] Onsager, L., *J. Am. Chem Soc.* **58**, 1486 (1938).
- [4] (a): Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **58**, 911, (1939). (b): Kirkwood, J. G., *Ann. NY Acad. Sci.* **40**, 315 (1940) (c): Kirkwood, J. G., *Trans. Faraday Soc.* **42A**, 7, (1946). (d): Fröhlich, H., “*Theory of Dielectrics*”, Oxford University Press, London, (1958).
- [5] (a) Kohlrausch, R., *Pogg. Ann. Phys.* **12**, 393 (1847). (b) Williams, G.; Watts, D. C., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970). (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1323 (1971).
- [6] Genzel, L.; Kremer, F.; Poslitsch, A.; Bechthold, G., *Biopolymers* **22**, 1715, (1983).
- [7] Guggenheim, E. A., *Bedford College, London*, (1948).
- [8] Smith, J. W., *Bedford College, London*, (1949).

- [9] McCrum, N. G. ; Read, B. E.; Williams, G., “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*”, Dover, New York, (1991).
- [10] Havriliak, S.; Negami, S., *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [11] Steeman, P. A. M.; Turnhout, J., *Macromolecules* **27**, 5421 (1994).
- [12] Mpekouvalas, K.; Gomopoulos, N.; Floudas, G., *Polymer* **47**, 7170 (2006).
- [13] Zoller, P.; Walsh, D. J., “*Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*” Technomic publication, (1995).
- [14] Tait, P. G., “*Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. D. C*” HMSO: London, (1888), Vol. 2, Part 4.
- [15] Pisula, W.; Tomović, Ž.; Simpson, C.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K., *Chem. Mater.* **17**, 4296 (2005).
- [16] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept. of Chem and Biochem. (2001).

3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

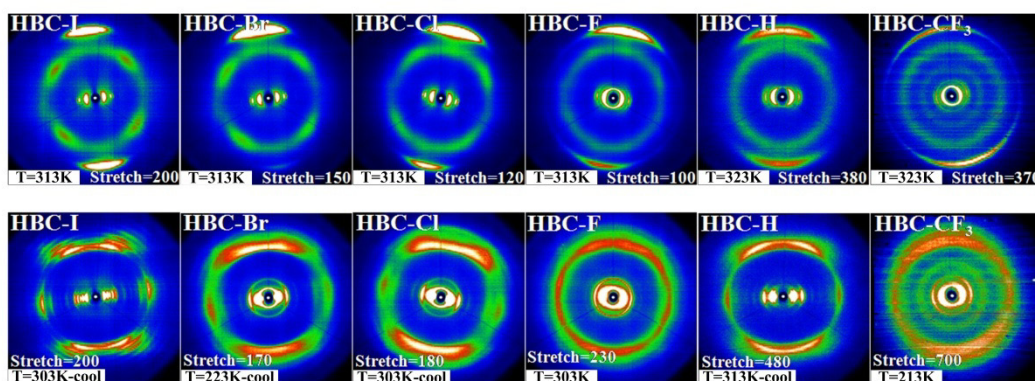
## Επίδραση διπολικής ροπής στη Θερμοδυναμική, την Αυτο-Οργάνωση και τη Δυναμική ΔΥΚ

## 3.1 Επίδραση των διπόλων στην αυτο-οργάνωση

## 3.1.1. Δομή

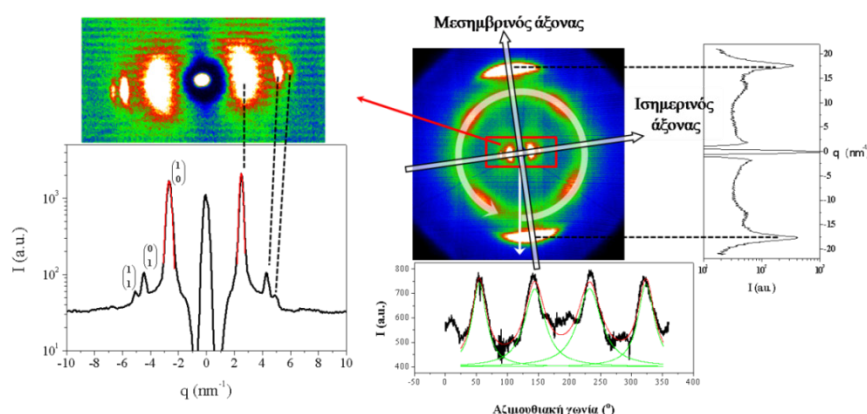
Η τρισδιάστατη μορφή των υπερδομών των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων νανογραφενίου του τύπου HBC, μελετήθηκαν με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες με δυνατότητα αναπαράστασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε δύο διαστάσεις (2D-WAXS). Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μιας και εξετάζει ταυτόχρονα τις ενδο- και δια-μοριακές συσχετίσεις των ΔΥΚ.

Όπως έχουμε αναφέρει, οι ΔΥΚ τύπου HBC, παρουσιάζουν δύο κυρίες φάσεις: την υγροκρυσταλλική (LC) σε υψηλές θερμοκρασίες, και την κρυσταλλική (Cr) σε χαμηλότερες. Στην Εικόνα 3.1, παρουσιάζονται χαρακτηριστικές εικόνες 2D-WAXS που αντιστοιχούν στην LC και Cr φάση από εφελκυσμένες ίνες HBC-Br, HBC-Cl, HBC-F, HBC-I, HBC-H, HBC-CF<sub>3</sub>.



**Εικόνα 3.1:** Απεικόνιση διδιάστατων εικόνων 2D-WAXS στην υγροκρυσταλλική (LC) (επάνω) και στην κρυσταλλική (Cr) (κάτω) φάση των HBC -I, -Br, -Cl, -F, -H, -CF<sub>3</sub>. Στην LC φάση υπάρχουν έντονες ανακλάσεις στον ισημερινό που αντιστοιχούν σε μια μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής συμμετρίας, και ένα ζεύγος ισχυρών μεσημβρινών ανακλάσεων που σχετίζονται με την απόσταση μεταξύ των δίσκων ( $c \sim 0.35\text{nm}$ ). Ακόμη, παρατηρούνται ανακλάσεις στις διαγώνιους (εκτός των HBC-F, -CF<sub>3</sub>), οι οποίες οφείλονται στους συσχετισμούς διπόλων (ασθενείς ανακλάσεις στο HBC-H, λόγω ασθενούς διπολικής ροπής) κατά το μήκος του κίονος. Στην Cr φάση υπάρχουν έντονες ανακλάσεις στον ισημερινό που αντιστοιχούν σε μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα, καθώς επίσης και ισχυρές ανακλάσεις εκτός του μεσημβρινού άξονα (κυρίως στο HBC -I, -H, -Br, -Cl) που οφείλονται στην κλίση των δίσκων εντός των κίωνων. Βλέπουμε ότι η καλύτερη οργάνωση και στις δύο φάσεις παρατηρείται στα δείγματα με τη μικρότερη διπολική ροπή όπως HBC-H, -I (εκτός του HBC-F στο οποίο η απουσία προσανατολιστικής τάξης οφείλεται στις συνθήκες εφελκυσμού).

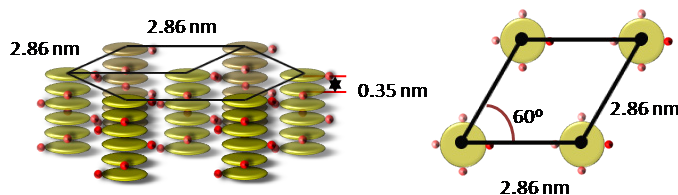
Από την ανάλυση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X παρατηρήθηκε ότι η υγροκρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο ισχυρών ανακλάσεων στο μεσημβρινό άξονα που σχετίζονται με την περιοδικότητα των δίσκων εντός των κιώνων με χαρακτηριστικές ενδο-μοριακές αποστάσεις  $\sim 0.35$  nm, και από μια σειρά ανακλάσεων στον ισημερινό άξονα με σχετικές θέσεις  $1:3^{1/2}:4^{1/2}$  ως προς την αρχική κορυφή (Εικόνα 3.2).



**Εικόνα 3.2:** (Μέση) Γενικός "χάρτης" ανακλάσεων στην υγροκρυσταλλική φάση (LC) για το HBC-I. (αριστερά) Απεικονίζονται σε μεγέθυνση σειρά ισημερινών κορυφών, καθώς και η ολοκλήρωση στο ισημερινό άξονα. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (10), (11), (20) ενός εξαγωνικού πλέγματος. (Δεξιά) Γραφική παράσταση της ολοκλήρωσης των μεγίστων περίθλασης στο μεσημβρινό άξονα. (Μέση-κάτω) Γραφική αναπαράσταση της ολοκλήρωσης στην αζιμουθιακή περιοχή: παρατηρούνται πλατιές και ασθενείς κορυφές στις διαγώνιους, που αντιπροσωπεύουν συσχετισμούς μεταξύ των διπόλων.

Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις (10), (11), και (20) ανακλάσεις ενός διδιάστατου εξαγωνικού πλέγματος. Οι χαρακτηριστικές αποστάσεις,  $d_{hk}$ , όπου  $h$  και  $k$ , είναι οι δείκτες Miller,  $1/d_{hk}^2 = (4/3)[(h^2 + hk + k^2)/a^2]$ , αντιστοιχούν σε μια υγροκρυσταλλική κιονική δομή με εξαγωνική συμμετρία και με σταθερά πλέγματος,  $a$ .

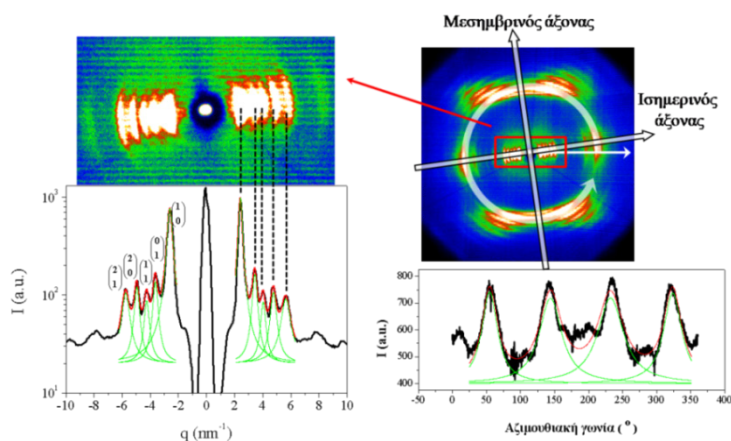
Ακόμη, για τους ΔΥΚ HBC-I, HBC-Br, HBC-Cl, HBC-H παρατηρούνται τέσσερις πλατιές και ασθενείς ανακλάσεις στις διαγώνιους με αντίστοιχη μέση απόσταση Bragg  $d \approx 0.5$  nm, οι οποίες προέρχονται από συσχετισμούς διπόλου-διπόλου εντός των κιώνων. Από την



**Εικόνα 3.3:** Σχηματική αναπαράσταση της εξαγωνικής δομής στην υγροκρυσταλλική φάση του HBC-I, σε θερμοκρασία  $T=413$  K. Παρόμοια δομή στη φάση αυτή παρατηρείται και για τους υπόλοιπους ΔΥΚ.

προσαρμογή των αζιμουθιακών φασμάτων με 4 συναρτήσεις Gauss (Εικόνα 3.2-(μέση-κάτω)), βρέθηκε ότι η γωνία συσχετισμού των διπόλων είναι  $\sim 90^\circ$ . Στο HBC-F και HBC-CF<sub>3</sub> οι αντίστοιχες ανακλάσεις δεν παρατηρούνται, με αποτέλεσμα να υποθέτουμε διαφορετική οργάνωση των διπόλων σε σύγκριση με αυτή της Εικόνας 3.3.

Αντίθετα, η κρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από πέντε ισχυρές κορυφές στον ισημερινό άξονα που αντιστοιχούν στις (10), (01), (11), (20), και (21) ανακλάσεις μιας μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας με παραμέτρους  $a$ ,  $b$  και  $\gamma$ . Στην περίπτωση αυτή, οι αποστάσεις  $d_{hk}$  σχετίζονται με τις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας μέσω της σχέσης  $1/d_{hk}^2 = (1/\sin^2 \gamma) [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) - (2hk/ab)\cos \gamma]$ .

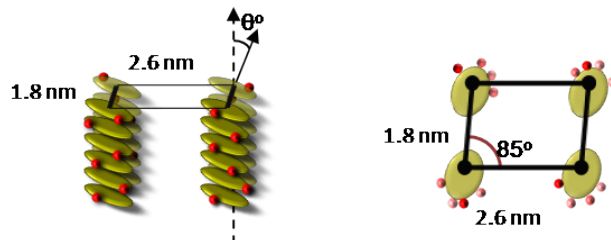


**Εικόνα 3.4:** (Δεξιά) Γενικός "χάρτης" ανακλάσεων στην κρυσταλλική φάση (Cr) για HBC-I. (Αριστερά) Απεικονίζονται σε μεγέθυνση, σειρά ισημερινών κορυφών, καθώς και η ολοκλήρωσή τους πάνω στον ισημερινό άξονα. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (10), (01), (11), (20), και (21) μιας μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας. (Δεξιά-κάτω) Γραφική παράσταση των αζιμουθιακών ολοκληρωμένων εντάσεων που αντιστοιχούν σε δίσκους με κλίση ως προς τον κιονικό άξονα.

Οι παρατηρούμενες ανακλάσεις στη γειτονία του μεσημβρινού άξονα προσδιορίζουν την κλίση των δισκόμορφων πυρήνων σε σχέση με τον άξονα του κίνου, (δομή μορφής "ψαροκόκαλου" [1]). Όμως στην περίπτωση του HBC-CF<sub>3</sub> και HBC-F, η πληροφορία αυτή είναι δύσκολο να εξαχθεί, καθώς αυτές οι κορυφές είναι πλατιές και ασθενείς (Εικόνα 3.1). Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι, αντίθετα με την LC φάση, στην Cr φάση δεν παρατηρούνται οι ασθενείς διαγώνιες ανακλάσεις (Εικόνα 3.4). Αυτό μας κάνει να υποθέτουμε ότι στην Cr φάση έχει χαθεί ο συσχετισμός των διπόλων (Εικόνα 3.3) όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε με βάση τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-X, ότι η Cr φάση είναι η πιο οργανωμένη σε σχέση με την προσανατολιστική τάξη των δίσκων (structurally ordered) αλλά αποδιοργανωμένη σε σχέση με τις συσχετίσεις των ηλεκτρικών

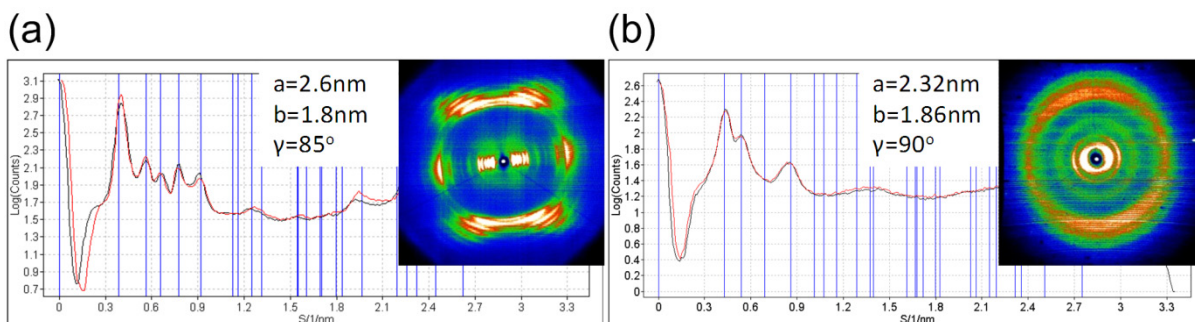
διπόλων (dipolar disordered). Αυτή είναι μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση στην οποία θα επανέλθουμε κατά τη συζήτηση της κινητικής του σχηματισμού της Cr φάσης από την LC φάση.



**Εικόνα 3.5:** Σχηματική παράσταση της μονοκλινούς θεμελιώδους κυψελίδας στην κρυσταλλική φάση του HBC-I, σε θερμοκρασία  $T=303$  K. Τα δίπολα απεικονίζονται σαν σφαίρες.

### 3.1.2 Εξάρτηση των δομικών παραμέτρων από τη θερμοκρασία

Στην Εικόνα 3.7, αναπαρίσταται η εξάρτηση της παραμέτρου,  $a$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας στην LC ( $a = d_{10} \cdot (4/3)^{1/2}$ ) και στην Cr ( $a = d_{10} / \sin \gamma$ ) φάση για τα ειδικά τροποποιημένα νανογραφένια τύπου HBC. Η τιμή της γωνίας,  $\gamma$ , ( $\gamma=85^\circ$ ) εξήχθηκε από τα φάσματα του HBC-I, δηλαδή του κρυστάλλου με τη μέγιστη οργάνωση (Εικόνα 3.6a), και χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των φασμάτων περίθλασης των HBC-Br, HBC-Cl, HBC-F, HBC-H. Για το HBC-CF<sub>3</sub>, βρέθηκε μια λίγο μεγαλύτερη τιμή της ( $\gamma \sim 90^\circ$ ) (Εικόνα 3.6b).

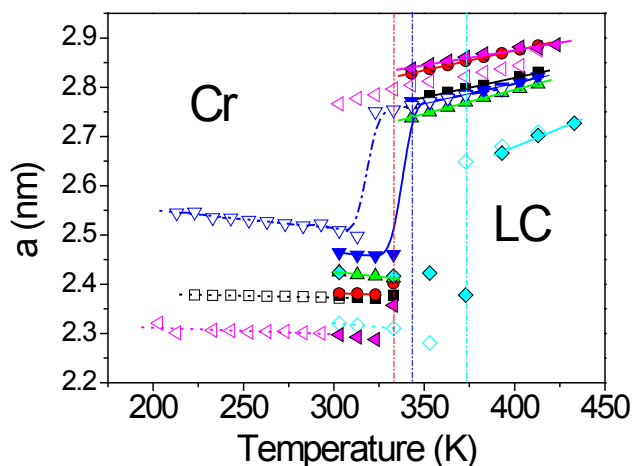


**Εικόνα 3.6:** Χαρακτηριστικές εικόνες 2D-WAXS από εφελκυσμένες ίνες ΔΥΚ, καθώς και ολοκληρωμένες εντάσεις των φασμάτων στον ισημερινό άξονα στην Cr φάση για: (a) HBC-I σε θερμοκρασία 303 K (από τον κύκλο ψύξης) και (b) HBC-CF<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 213 K (από τον κύκλο ψύξης).

Στην LC φάση, η δια-μοριακή απόσταση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και αυτό οδηγεί σε θετικό συντελεστή θερμικής διαστολής (Θ.Σ.Θ.Δ.) ( $a = (\partial \ln a / \partial T)_p$ ), που αντιστοιχεί σε τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1. Οι μεσημβρινές ανακλάσεις στην LC φάση, που συνδέονται με τις ενδο-μοριακές αποστάσεις, έχουν παρομοίως θετικό γραμμικό



συντελεστή θερμικής διαστολής ( $a_c = (\partial \ln c / \partial T)_p$ ), όμως με χαμηλότερες τιμές (Πίνακας 3.1).



**Εικόνα 3.7:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της χαρακτηριστικής παραμέτρου,  $a$ , (ανάκλαση (10)), για όλα τα υπό εξέταση δείγματα, στην υγροκρυσταλλική (LC) και κρυσταλλική (Cr) φάση. Ανοικτά (σκιασμένα) σύμβολα αναφέρονται σε μετρήσεις που έγιναν με ψύξη (θέρμανση). Τα διαφορετικά σύμβολα αντιστοιχούν σε: (τετράγωνα): HBC-Br, (κύκλοι): HBC-Cl, (άνω τρίγωνα): HBC-F, (κάτω τρίγωνα): HBC-I, (ρόμβοι): HBC-H, και (αριστερά τρίγωνα) HBC- $CF_3$ . Οι κατακόρυφες γραμμές προσδιορίζουν τη θερμοκρασία της μετάβασης για HBC-Cl, HBC- $CF_3$  (κόκκινη), για HBC-F, HBC-I, HBC-Br (μπλε), και για HBC-H (γαλάζιο). Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την περιοχή θερμοκρασιών από την οποία εξήχθη ο συντελεστής θερμικής διαστολής.

Οι τιμές,  $a_c$ , είναι συγκρίσιμες με τον συντελεστή θερμικής διαστολής εκτός επιπέδου του γραφίτη ( $\sim 2.5 \times 10^{-5} K^{-1}$ ) [2]. Η ανισοτροπία στη θερμική διαστολή των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων είναι γνωστή [3,4,5] και αντικατοπτρίζει την ανισοτροπία των μοριακών αλληλεπιδράσεων ( $\pi$ - $\pi$  και van der Waals στις ενδο-μοριακές και δια-μοριακές αλληλεπιδράσεις, αντίστοιχα).

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα της παρούσας μελέτης [6] είναι ότι εντός της Cr φάσης όλοι οι ΔΥΚ παρουσιάζουν αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής,  $a_a$ , με τιμές που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1. Η διαπίστωση αυτή είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία της μετάβασης καθώς και της θερμικής ιστορίας των δειγμάτων. Η θερμική διαστολή σε συστήματα χαμηλής συμμετρίας απαιτεί διαγωνιοποίηση του τανυστή της θερμικής διαστολής.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε εκτενέστερα την περίπτωση του HBC-I, του οποίου η μεγαλύτερη οργάνωση παρέχει τη δυνατότητα μελέτης επακριβώς της κρυσταλλικής δομής του.

**Πίνακας 3.1:** Τιμές συντελεστών γραμμικής θερμικής διαστολής στην LC, όπως προκύπτει από την ανάλυση εικόνων 2D-WAXS. Ο συντελεστής,  $a_a$ , αντιστοιχεί στις δια-μοριακές αποστάσεις (παράμετρος,  $a$  μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας), ενώ,  $a_c$ , στις ενδο-μοριακές αποστάσεις (απόσταση μεταξύ των δίσκων μέσα στον κίονα, παράμετρος,  $c$ ).

Υλικό	Γωνία $\gamma$	LC φάση		Cr φάση
		$a_a$ ( $K^{-1}$ )	$a_c$ ( $K^{-1}$ )	$a_a$ ( $K^{-1}$ )
HBC-Br	85°	$2.829 \times 10^{-4}$	$2.692 \times 10^{-5}$	$-3,139 \times 10^{-5}$
HBC-Cl	85°	$2.813 \times 10^{-4}$	$5.828 \times 10^{-5}$	$-4,855 \times 10^{-5}$
HBC-F	85°	$3.522 \times 10^{-4}$	$7.355 \times 10^{-5}$	$-1,649 \times 10^{-4}$
HBC-I	85°	$2.970 \times 10^{-4}$	$6.030 \times 10^{-5}$	$-1.501 \times 10^{-4}$
HBC-H	85°	$5.588 \times 10^{-4}$	–	$-1,336 \times 10^{-4}$
HBC-CF <sub>3</sub>	90°	$2.139 \times 10^{-4}$	$7.912 \times 10^{-5}$	$-5,739 \times 10^{-5}$

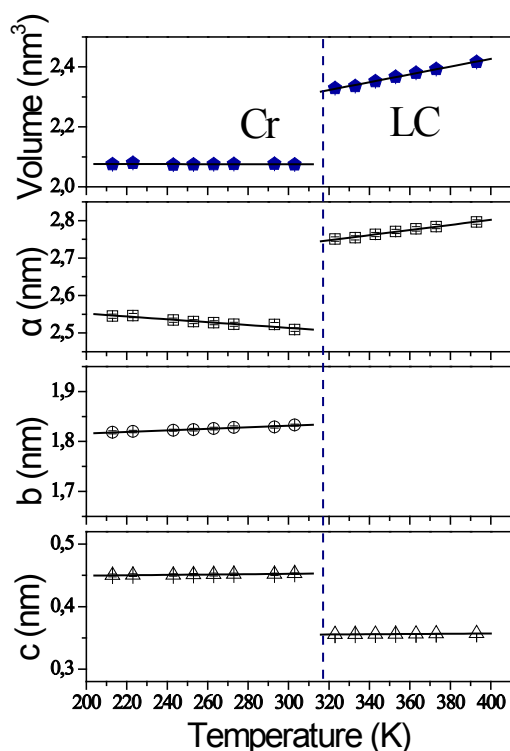
\* Η γωνία εξήχθη από το HBC-I (Εικόνα 6α) και εφαρμόστηκε στα υπόλοιπα δείγματα.

### 3.1.3 Αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολή στους ΔΥΚ τύπου HBC (περίπτωση HBC-I) [6]

Στην πλειοψηφία τους τα στερεά διαστέλλονται με αύξηση της θερμοκρασίας, ως συνέπεια της μη-αρμονικότητας του ενδο-ατομικού πεδίου [7]. Υπάρχουν, ωστόσο στερεά που συστέλλονται με τη θερμοκρασία. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε προηγμένα σύνθετα υλικά με εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική (ως θερμικές διεπαφές) [8]. Παραδείγματα συστημάτων με αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής (Α.Σ.Θ.Δ.) αποτελούν, ο εξαγωνικός πάγος (στους 80 K) [9], τα πολυμερή με σταυροδεσμούς [10], ραβδόμορφα πολυμερή [11], καθώς και στερεά με τετραεδρικούς δεσμούς ατόμων σε δομές τύπου διαμαντιού η Zinc-blende όπως Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, InAs, GaAs, ZnSe, κ.λπ. [12]. Ανισότροπος Σ.Θ.Δ. έχει παρατηρηθεί στο  $\eta$ - $Mo_4O_{11}$  και αποδίδεται στην αστάθεια της πυκνότητας φορτίου [13], καθώς και σε συστήματα που υφίστανται μετάβαση spin Peierls [14,15]. Ωστόσο, σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις, Α.Σ.Θ.Δ. παρατηρήθηκε μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη πλευρά, συστολή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, (δ.λδ. Α.Σ.Θ.Δ.) έχει αναφερθεί για τις κρυσταλλικές δομές [16] του  $ZrW_2O_8$  και  $HfW_2O_8$ , καθώς και στο γραφίτη [2,17,18] και στο γραφένιο [2], με θερμική συστολή (Α.Θ.Δ.) σε πολύ μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Πιο πρόσφατα, ρεκόρ Α.Θ.Δ. έχει αναφερθεί σε ένα φθοριούχο μέταλλο-οργανικό πορώδες υλικό με την προσρόφιση αερίου (με συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου,  $\beta = -1 \times 10^{-2} K^{-1}$ ) [19]. Επίσης πολύ υψηλή, («κολοσσιαία»),

θετική και αρνητική θερμική διαστολή έχουν πρόσφατα αναφερθεί για το  $Ag_3[Co(CN)_6]$  [20]. Αυτό το σύστημα διαστέλλεται κατά μήκος μιας σειράς διευθύνσεων (με θετικό συντελεστή θερμικής διαστολής ( $\alpha_a \approx 1,5 \times 10^{-4} K^{-1}$ ), και συστέλλεται στην άλλη διεύθυνση ( $\alpha_c \approx -1,3 \times 10^{-4} K^{-1}$ )).

Στην παρούσα εργασία [6] θα εξετάσουμε τους συντελεστές θερμικής διαστολής κατά τους άξονες,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , και του όγκου,  $V$ , της μοναδιαίας κυψελίδας, του HBC-I, στην υγροκρυσταλλική και κρυσταλλική φάση. Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού έγινε λόγω της καλής οργάνωσης που παρουσίασε και στις δύο φάσεις. Στην Εικόνα 3.8 αναπαριστάται η εξάρτηση των επιμέρους παραμέτρων πλέγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την μονοκλινή (Cr) και εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα ( $CoI_h$ ) του HBC. Επιπλέον, παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας στην Cr ( $V = abc \cdot \sin \gamma$ )

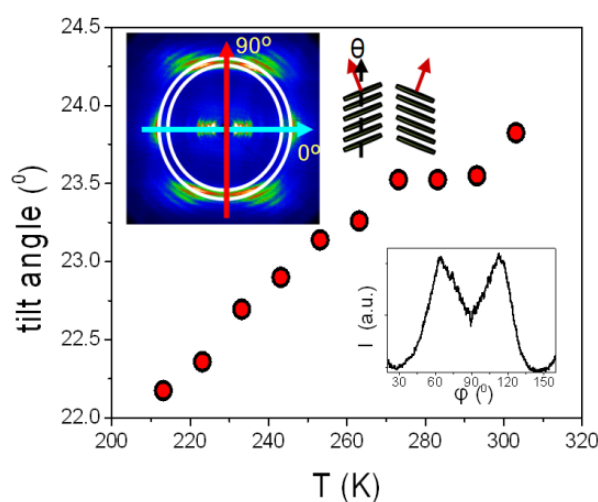


*Εικόνα 3.8: Γραφική παράσταση της εξάρτησης των παραμέτρων πλέγματος και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το HBC-I, στην Cr και LC φάση (αποτελέσματα από το κύκλο της ψύξης). Η κατακόρυφη γραμμή προσδιορίζει τη θερμοκρασία της μετάβασης [6].*

και LC ( $V = a^2 c \cdot \sin 60$ ) φάση. Η LC φάση, χαρακτηρίζεται από θερμικό συντελεστή διαστολής όγκου με τιμή που ανέρχεται σε  $\beta = +5.48 \times 10^{-4} K^{-1}$ , η οποία είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του  $Ag_3[Co(CN)_6]$  ( $\beta = +1.64 \times 10^{-4} K^{-1}$ ) [20]. Από την άλλη πλευρά, στην Cr φάση οι χαρακτηριστικοί παράμετροι του πλέγματος έχουν διαφορετική εξάρτηση από τη

θερμοκρασία, με  $a(T) = 2.63 - 3.80 \times 10^{-4} T$ ,  $b(T) = 1.79 + 1.54 \times 10^{-4} T$  και  $c(T) = 0.44 - 2.91 \times 10^{-5} T$  με τη γωνία,  $\gamma \approx 85^\circ$ , να είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Οι αντίστοιχοι γραμμικοί συντελεστές θερμικής διαστολής είναι:  $a_a = -1.50 \times 10^{-4} K^{-1}$ ,  $a_b = 8.44 \times 10^{-5} K^{-1}$ , και  $a_c = 6.46 \times 10^{-5} K^{-1}$  με τον πρώτο ( $a_a$ ) να είναι ανάλογος του κολοσσιαίου Α.Σ.Θ.Δ. του  $Ag_3[Co(CN)_6]$  ( $a_a = -1.3 \times 10^{-4} K^{-1}$ ) [20]. Αυτές οι εξαρτήσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη συστολή του όγκου, σύμφωνα με:  $V(T) = 2.08 - 1.14 \times 10^{-5} T$  ( $V$  σε  $nm^3$ ,  $T$  σε  $K$ ), που οδηγεί σε αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου με τιμή:  $\beta = -5.53 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

Για να διερευνήσουμε την προέλευση του φαινομένου, μελετήσαμε τη μεταβολή της γωνίας κλίσης των δίσκων σε σχέση με τον άξονα του κίνου με τη θερμοκρασία (μέσω της αζιμουθιακής κατανομής της σκεδαζόμενη έντασης (Εικόνα 3.9). Η γωνία κλίσης,  $\theta$ , προκύπτει σαν το ήμισυ της γωνίας μεταξύ των μεγίστων των αζιμούθιων κορυφών (Εικόνα 3.9-(κάτω αριστερά)), και η εξάρτησή της συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στην Εικόνα 3.9. Παρατηρούμε ότι στην Cr φάση η γωνία κλίσης,  $\theta$ , αυξάνεται με την θερμοκρασία. Ως συνέπεια της αυξανόμενης κλίσης των δίσκων, η δια-κιονική, απόσταση  $\alpha$ , μειώνεται, ώστε να διατηρηθεί ομοιόμορφη η πυκνότητα της νανο-περιοχής των αλκυλομάδων.



**Εικόνα 3.9:** Εξάρτηση της γωνιακής κλίσης των δίσκων από τη θερμοκρασία στην κρυσταλλική φάση του HBC-I. Η εικόνα αντιστοιχεί σε 2D-WAXS από προσανατολισμένη ίνα. Οι άσπροι κύκλοι προσδιορίζουν την περιοχή ολοκλήρωσης της αζιμουθιακής έντασης και αντιστοιχούν σε εύρος γωνιών περιθλάσεως από  $19^\circ$  μέχρι  $20.6^\circ$ . Στην κάτω δεξιά εικόνα αναπαρίσταται η εξάρτηση της αζιμουθιακής κατανομής της έντασης συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας, καθώς και η σχηματική εικόνα των δίσκων στην κρυσταλλική (Cr) φάση.

Είναι ενδιαφέρον σε αυτό το σημείο να συγκρίνουμε την θερμική διαστολή των ΔΥΚ τύπου HBC με δισκόμορφα μόρια μικρότερου πυρήνα, π.χ. τριφαινυλένια. Σε αυτούς τους ΥΚ οι συντελεστές θερμικής διαστολής στην Cr φάση ήταν θετικοί με τιμές  $a_a \approx 1.1 \times 10^{-1} K^{-1}$  και  $a_c \approx 2.7 \times 10^{-4} K^{-1}$  για adamantonate υλικά [4], ενώ για τα παράγωγα τριφαινυλενίου με πλευρικές αλκυλομάδες  $a_a = a_c \approx 2.8 \times 10^{-4} K^{-1}$  [21]. Έτσι, το μέγεθος του πυρήνα και ιδίως το σχετικό μέγεθος της πλευρικής ομάδας σε σχέση με τον πυρήνα είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη θερμική διαστολή. Αυτό το σημείο θα χρειαστεί περισσότερη διερεύνηση στο μέλλον με την παρασκευή μιας σειράς ΔΥΚ τριφαινυλίων, κορονενίων και HBC με διαφορετικού μήκους αλκυλομάδων. (Η προσπάθεια σύνθεσης τέτοιων κορανενίων τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα ήταν ανεπιτυχής κατά την τελευταία διετία).

Θα ήταν ενδιαφέρον επίσης να συγκρίνουμε τη θερμική συστολή των ΔΥΚ τύπου HBC με εκείνη του γραφενίου όπου οι δυνάμεις διασποράς στο επίπεδο μειώνονται λόγω των άμορφων αλειφατικών ομάδων. Η θερμική συστολή για τον γραφίτη [3,17,18] (στο εύρος θερμοκρασίας 0-600 K) και γραφένιο [3] (για θερμοκρασίες στην περιοχή από 0 έως 2300 K), έχουν τιμές  $-1 \times 10^{-6} K^{-1}$  και  $-3.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  (μετρημένη στη θερμοκρασία δωματίου), αντίστοιχα, σαν συνέπεια των αρνητικών παραμέτρων Grüneisen [3,17,18]. Αυτό το αποτέλεσμα είναι γνωστό ως "αποτέλεσμα ελαστικής μεμβράνης". Είχε προβλεφθεί από τον Lifshitz για μεμβράνες και φυλλοειδείς δομές, και εξηγείται με την παρουσία περιοχών κάμψης του πλέγματος [22]. Σύμφωνα με αυτό, στα μεγάλα φύλλα γραφενίου η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερη κάμψη του πλέγματος και δημιουργεί την παρατηρούμενη συστολή. Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι  $\beta_{HBC} \gg \beta_{graphene}$ , δηλαδή, η θερμική συστολή είναι μεγαλύτερη στους ΔΥΚ τύπου HBC. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην ευκολία της αύξησης της κλίσης των δίσκων νανογραφενίου που περιβάλλονται από ελαστικές αλειφατικές ομάδες.

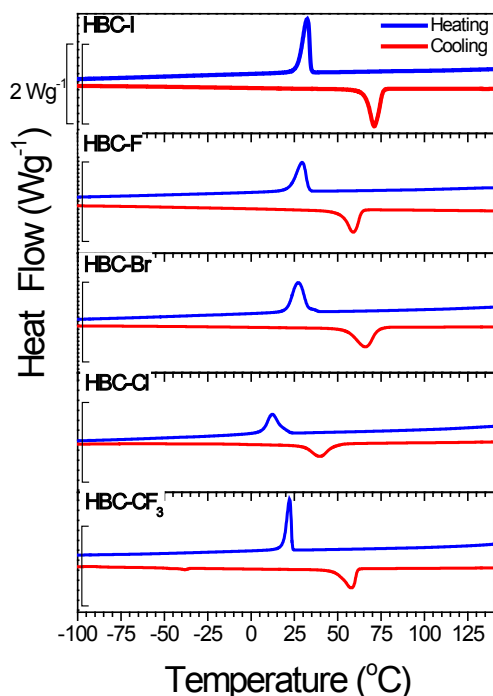
Ο υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής στην LC φάση καθώς και ο Α.Σ.Θ.Δ. στην Cr φάση HBC έχει επιπτώσεις στο σχεδιασμό οργανικών τρανζίστορ πεδίου με τη χρήση τους στις ευέλικτες ηλεκτρονικές συσκευές [23,24,25]. Στις παραπάνω περιπτώσεις, είναι απαραίτητη η υψηλή αγωγιμότητα φορέων από καλά αυτο-οργανωμένες δομές, χωρίς ατέλειες, (όπως της κρυσταλλικής φάσης). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι η υψηλότερη τάξη (δηλαδή μεγαλύτερη κλίση) των κίωνων εντός της Cr φάσης προκύπτει με θέρμανση της Cr φάσης στα όρια της Cr/LC μετάβασης (Εικόνα 3.9). Επιπλέον, η έντονη

θερμική συστολή των νανογραφενίων τα καθιστά χρήσιμα ως πρόσθετα νανοσύνθετων υλικών.

Συμπερασματικά, η συστηματική διερεύνηση των θερμικών και δομικών ιδιοτήτων μιας σειράς νέων HBC επέτρεψε τον εντοπισμό του αρνητικού συντελεστή θερμικής διαστολής όγκου στην κρυσταλλική φάση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη βελτίωση του "πακεταρίσματος" των δίσκων νανογραφενίου με την αύξηση της θερμοκρασίας και έχει επιπτώσεις στο σχεδιασμό οργανικών ηλεκτρονικών συσκευών καθώς και νανοσύνθετων υλικών.

### 3.2. Επίδραση του διπόλου στη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων

Η θερμοδυναμική μετάβαση από την Cr στην LC φάση διερευνήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (ΔΘΣ) και, για πρώτη φορά, με πειράματα πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας (PVT). Η Εικόνα 3.10 παρουσιάζει τις σχετικές αλλαγές της ενθαλπίας (ΔΘΣ)



*Εικόνα 3.10: Καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση (—) και ψύξη (—) με ρυθμό 10 K/min για τους ειδικά τροποποιημένους δισκόμορφους υγρούς κρυστάλλους τύπου HBC. Η ενδόθερμη κορυφή κατά τη θέρμανση και η εξώθερμη κορυφή κατά την ψύξη αντιστοιχούν στη μετάβαση Cr/LC και LC/Cr, αντίστοιχα. Παρατηρούμε μια μετατόπιση της σχετικής θέσης των κορυφών προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.*

συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τη μετάβαση Cr-LC. Τα αποτελέσματα αυτά αποκαλύπτουν μια μείωση, κατά περίπου 86 K, της θερμοκρασίας μετάβασης καθώς και μείωση της

αντίστοιχης μεταβολής της ενθαλπίας πηγαίνοντας από το λιγότερο πολικό HBC-H στο περισσότερο πολικό HBC-Cl. Η μεταβολή αυτή της ενθαλπίας μπορεί να περιγραφεί από τη γραμμική εξάρτηση:  $\Delta H = -77 + 0.323T_m$ . Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις ελαττώνουν τη θερμοκρασία της μετάβασης και οδηγούν σε σταθεροποίηση της LC φάσης σε βάρος της Cr. Ωστόσο οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου από μόνες τους δεν ευθύνονται εξ ολοκλήρου για τις παρατηρούμενες αλλαγές. Για παράδειγμα, το HBC-Cl με το ισχυρότερο δίπολο μονοαλογονικού χαρακτήρα, πράγματι παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία μετάβασης και μεταβολή της ενθαλπίας. Ωστόσο, το HBC-Br με συγκρίσιμη διπολική ροπή έχει πολύ υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης/μεταβολή της ενθαλπίας. Άρα και άλλες αλληλεπιδράσεις εκτός από τις καθαρά ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου συμβάλλουν στην ενίσχυση της σταθερότητας της LC φάσης.

Στη συνέχεια υπολογίσαμε τη συνολική μεταβολή της ενέργειας κατά τη μεταβολή 1<sup>ης</sup> τάξης Cr-LC, ξεκινώντας από τη συνάρτηση Gibbs. Είναι γνωστό ότι σε μεταβάσεις 1<sup>ης</sup> τάξης η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $G = U - TS + PV = H - TS$ ) παραμένει συνεχής, άρα:

$$\begin{aligned} G_{LC} &= G_{Cr} \\ H_{LC} - TS_{LC} &= H_{Cr} - TS_{Cr} \\ U_{LC} + PV_{LC} - TS_{LC} &= U_{Cr} + PV_{Cr} - TS_{Cr} \end{aligned} \quad (3.1)$$

όπου οι δείκτες LC και Cr αναφέρονται στην υγροκρυσταλλική και κρυσταλλική φάση, αντίστοιχα. Από την Εξ. 3.1 βρίσκουμε τη συνολική μεταβολή της ενέργειας κατά τη μετάβαση ως:

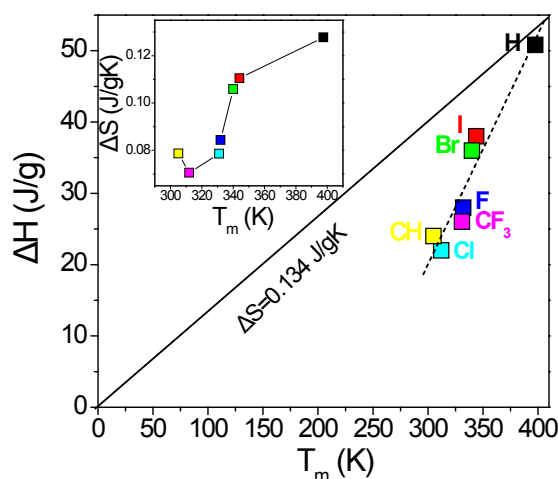
$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \quad (3.2)$$

όπου  $\Delta V$  είναι μεταβολή στον όγκο,  $\Delta S$  η μεταβολή της εντροπίας,  $\Delta U$  η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας κατά τη μετάβαση, ενώ  $T$  και  $P$  είναι η θερμοκρασία και η πίεση της μετάβασης, αντίστοιχα. Οι δύο όροι της εξίσωσης 3.2 μπορούν να εξαχθούν από τα πειραματικά δεδομένα ανεξάρτητα, ως εξής. Ο εντροπικός όρος μπορεί εύκολα να υπολογισθεί από τη θερμοκρασία μετάβασης και τη μεταβολή της ενθαλπίας (Πίνακας 3.2) (ως  $\Delta S = \Delta H/T$ ) και παριστάνεται γραφικά στην Εικόνα 3.11. Μπορεί να διαπιστωθεί ότι η μεταβολή της εντροπίας κατά τη μετάβαση είναι υψηλότερη για το HBC-H, αλλά μειώνεται σημαντικά για HBC-CF<sub>3</sub>.

Πίνακας 3.2: Θερμοδυναμικές ιδιότητες, θερμοκρασίες μετάβασης και παράμετροι δομής.

Μόριο	Διπολική ροπή (debye) <sup>a</sup>	Θερμοκρασία της μετάβασης (K)	Ενθαλπία (Jg <sup>-1</sup> )	Μετασηματισμός φάσεων <sup>d</sup>	d <sub>10</sub> (nm) <sup>e</sup>	Πλεγματική σταθερά a (nm) <sup>e</sup>	d <sub>intra</sub> (nm) <sup>e</sup>
HBC-H	~0	398 <sup>b</sup>	51 <sup>b</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.33	2.70	0.365
HBC-I	1.63	344 <sup>b</sup> (305) <sup>c</sup>	38 <sup>b</sup> (39) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.43	2.80	0.356
HBC-F	1.63	332 <sup>b</sup> (303) <sup>c</sup>	28 <sup>b</sup> (31) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.42	2.79	0.358
HBC-CH	1.66	305 <sup>b</sup> (280) <sup>c</sup>	24 <sup>b</sup> (18) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.25	2.60	0.354
HBC-Br	1.78	340 <sup>b</sup> (301) <sup>c</sup>	36 <sup>b</sup> (39) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.44	2.82	0.355
HBC-Cl	1.80	312 <sup>b</sup> (287) <sup>c</sup>	22 <sup>b</sup> (26) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.48	2.87	0.356
HBC-CF <sub>3</sub>	3.38	331 <sup>b</sup> (296) <sup>c</sup>	26 <sup>a</sup> (27) <sup>c</sup>	Cr - Col <sub>h</sub>	2.46	2.84	0.357

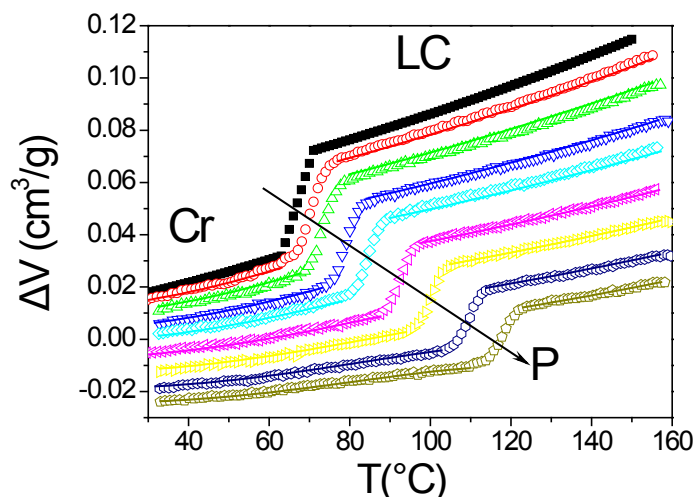
<sup>a</sup> Υπολογισμός έγινε ως phenyl-X με τη μέθοδο προσομοίωσης PM6. <sup>b</sup> Θέρμανση (διαφορική θερμομετρία σάρωσης, ρυθμός θέρμανσης: 10 K/min). <sup>c</sup> Ψύξη (διαφορική θερμομετρία σάρωσης, ρυθμός ψύξης: 10 K/min). <sup>d</sup> Col<sub>h</sub>, κιονική εξαγωνική υγροκρυσταλλική φάση ; Cr, κρυσταλλική φάση <sup>e</sup> σε T=403 K.



**Εικόνα 3.11:** Ενθαλπία τήξεως της κρυσταλλικής φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας τήξεως για τα παράγωγα HBC-X: (μαύρο τετράγωνο): HBC-H, (κόκκινο τετράγωνο): HBC-I, (πράσινο τετράγωνο): HBC-Br, (μπλε τετράγωνο): HBC-F, (μωβ τετράγωνο): HBC-CF<sub>3</sub>, (τετράγωνο κυανό): HBC-Cl και (κίτρινο τετράγωνο): HBC-CH (μονο-εθηνυλ). Η διακεκομμένη γραμμή είναι το αποτέλεσμα μιας γραμμικής προσαρμογής ( $\Delta H = - 77.0.323 T_m$ ). Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει μια γραμμή με σταθερή μεταβολή της εντροπίας κατά την Cr σε LC μετάβαση με  $\Delta S = 0,134 \text{ J/gK}$ . Το ένθετο δίνει την υπολογιζόμενη μεταβολή της εντροπίας κατά την Cr σε LC μετάβαση (η γραμμή είναι ο οδηγός για το μάτι).

Ο δεύτερος όρος της Εξ. (3.2) απαιτεί γνώση της καταστατικής εξίσωσης. Γι'αυτό το σκοπό έγιναν ανεξάρτητες μετρήσεις *PVT* για το HBC-Br για πιέσεις στην περιοχή από 10 έως 200 MPa. Η προκύπτουσα μεταβολή του ειδικού όγκου ( $\Delta V$ ) παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.12. Όπως ήταν αναμενόμενο, η Cr-LC μετάβαση συνοδεύεται από σημαντική μεταβολή του όγκου και το μέγεθος της μεταβολής εξαρτάται από την πίεση.





**Εικόνα 3.12:** Η μεταβολή του ειδικού όγκου κατά την ισοβαρή κύκλο θέρμανσης: (σκιασμένα τετράγωνα): αποτελέσματα από επέκταση σε  $P=0.1$  MPa, (κύκλοι): 10 MPa, (τρίγωνα προς τα πάνω): 20 MPa, (τρίγωνα προς τα κάτω): 40 MPa, (ρόμβοι): 60 MPa, (τρλιγωνα προς τα αριστερά): 90 MPa, (τρίγωνα προς τα δεξιά): 120 MPa, (εξάγωνα): 160 MPa και (πεντάγωνα): 200 MPa. Οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογές με την εξίσωση Tait.

Για να εξαγωγή της καταστατικής εξίσωσης τα αποτελέσματα των πειραμάτων  $PVT$  προσαρμόστηκαν στην εμπειρική εξίσωση Tait σύμφωνα με τη σχέση:

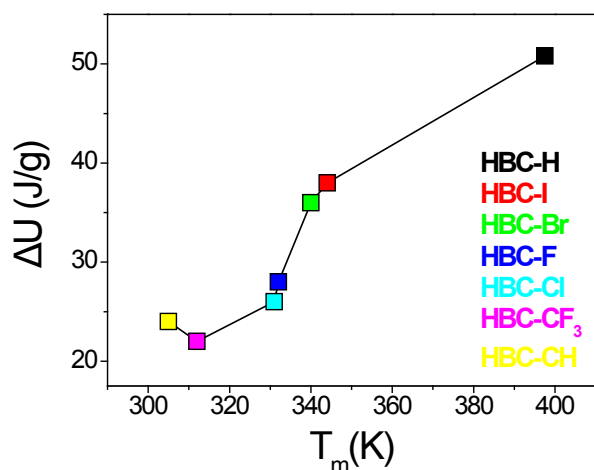
$$V(\theta, P) = \left( V_0 + V_1\theta + V_2\theta^2 \right) \left( 1 - c \ln \left( 1 + \frac{P}{B_0 \exp(-B_1\theta)} \right) \right) \quad (3.3)$$

όπου  $\theta$  είναι η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$  και  $c=0.0894$ . Οι παράμετροι αυτοί σε συνδυασμό με την πυκνότητα του υλικού (που προκύπτει από την μοναδιαία κυψελίδα) χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό του ειδικού όγκου υπό πίεση  $P=0.1$  MPa. Οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης που αντιστοιχούν στην Cr και LC φάση περιέχονται στο Πίνακα 3.3. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι η μεγάλη ποσότητα του δείγματος που απαιτείται για τις μετρήσεις  $PVT$  (ιδανικά  $\sim 1$  g), αποκλείει μια παρόμοια έρευνα και για τα υπόλοιπα δείγματα. Έτσι η τιμή του  $\Delta V$  κατά τη μετάβαση του HBC-Bg χρησιμοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα δείγματα. Όπως θα δούμε πιο κάτω αυτό δεν επηρεάζει τα συμπεράσματά μας. Στη συνέχεια από την τιμή του γινομένου  $P\Delta V$ , που προκύπτει για πίεση  $P=0.1$  MPa και την Εξ. 3.2, υπολογίστηκε η μεταβολή της ενέργειας κατά την μετάβαση για τις διαφορετικές ενώσεις και τα αποτελέσματα δίνονται στην Εικόνα 3.13. Διαπιστώνουμε ότι ο πρώτος όρος της Εξ. 3.2 έχει κυρίαρχη συνεισφορά στο  $\Delta U$  κατά τη μετάβαση (ο δεύτερος όρος συμβάλλει  $\sim 0.01$  % της συνολικής μεταβολής της ενέργειας και επομένως είναι ασήμαντος).

**Πίνακας 3.3:** Παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης (Tait) που αντιστοιχούν στην Cr και LC φάση του HBC-Br.

Φάση Παράμετρος	Κρυσταλλική, Cr	Υγροκρυσταλλική, LC
$V_0$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.83046	0.86413
$V_1$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )	$2.32358 \times 10^{-4}$	$3.50147 \times 10^{-4}$
$V_2$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> °C <sup>-2</sup> )	$1.03267 \times 10^{-6}$	$6.38782 \times 10^{-7}$
$c$	0.0894	0.0894
$B_0$ (MPa)	288.39708	153.78738
$B_1$ (°C <sup>-1</sup> )	0.00426	0.00295

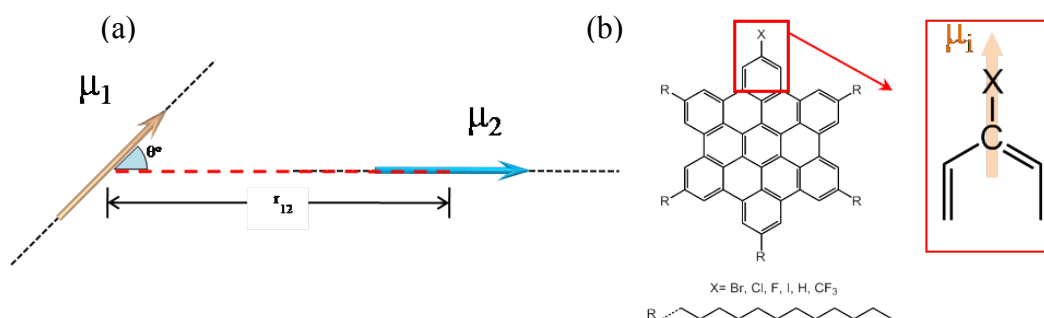
Η μεταβολή της ενέργειας κατά τη μετάβαση, όπως αυτή περιγράφηκε, περιέχει όλες τις πιθανές αλληλεπιδράσεις (όπως van der Waals, π-π αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου, κ.ά.). Στο σημείο αυτό θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει μια εκτίμηση της συμβολής των αλληλεπιδράσεων διπόλου – διπόλου στην τιμή του  $\Delta U$ .

**Εικόνα 3.13:** Υπολογισμένη μεταβολή της ενέργειας κατά την Cr-LC μετάβαση συναρτήσει της θερμοκρασίας της μετάβασης για τις διαφορετικές ενώσεις HBC-X. Η γραμμή είναι οδηγός για το μάτι.

Για το σκοπό αυτό θα υπολογιστεί η αντίστοιχη  $\Delta U_{d-d}$  στην Cr και LC φάση με βάση τη θεωρία αλληλεπίδρασης ηλεκτρικών διπόλων σύμφωνα με τις συμβάσεις που θα αναφερθούν πιο κάτω.

Δύο ηλεκτρικά δίπολα με διπολικές ροπές,  $\bar{\mu}_1$ ,  $\bar{\mu}_2$ , σε απόσταση  $x_1-x_2$  μεταξύ τους (Εικόνα 3.14a), έχουν ενέργεια αλληλεπίδρασης που δίνεται από την Εξ. (3.4) [26]. Στην

εξίσωση,  $n$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα στην  $x_1$ - $x_2$  κατεύθυνση. Για τον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης των δίπολων στους ειδικά τροποποιημένους ΔΥΚ τύπου HBC, υποθέσαμε ότι το δίπολο αποτελείται από έναν εξωτερικό άνθρακα του δισκόμορφου πυρήνα και ένα άτομο η μόριο X (όπου X είναι: -Br, -Cl, -F, -I, -H, -CF<sub>3</sub>) (Εικόνα 3.14b). Επομένως το διάνυσμα της διπολικής ροπής είναι συνεπίπεδο με τον δίσκο, με διεύθυνση πάνω στο δεσμό, και κατεύθυνση προς το ηλεκτροαρνητικότερο άτομο. Επίσης, θεωρήσαμε ότι η διπολική ροπή δεν επηρεάζεται από την ασυμμετρία του μορίου, και ότι το κέντρο της βρίσκεται στη μέση του δεσμού απέχοντας από το C, X, απόσταση ίση με την ακτίνα van der Waals του X [27]. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στην υγροκρυσταλλική (LC) και κρυσταλλική φάση (Cr), κάνοντας χρήση της αυτο-οργάνωσης των δίσκων όπως αναφέρθηκε για το HBC-I στο κεφάλαιο 3.1.



**Εικόνα 3.14:** (a) Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης δύο ηλεκτρικών διπόλων  $\mu_1$  και  $\mu_2$  με απόσταση  $r_{12}$  μεταξύ τους. (b) Σχηματική παράσταση του μοριακού ηλεκτρικού διπόλου.

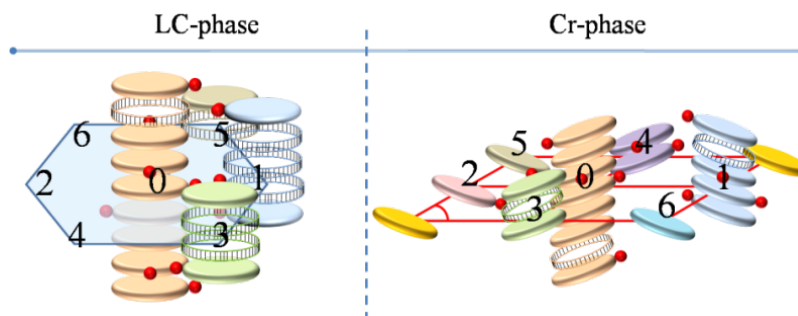
$$U_{12} = \frac{\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2 - 3(\bar{n} \cdot \bar{\mu}_1)(\bar{n} \cdot \bar{\mu}_2)}{|x_1 - x_2|^3} \quad (3.4)$$

Συγκεκριμένα, στην LC φάση οι δίσκοι βρίσκονται παράλληλα μεταξύ τους σε κίονες που σχηματίζουν υπερδομές εξαγωνικής συμμετρίας με γειτονικά δίπολα εντός των κίωνων να σχηματίζουν γωνία 90° ή 180° μεταξύ τους. Στην Cr φάση οι δίσκοι παρουσιάζουν κλίση σε σχέση με τον άξονα του κίονος ( $\theta=23^\circ$ ), ενώ η διάταξή τους περιγράφεται από μια μονοκλινή κυψελίδα (με γωνία,  $\gamma=85^\circ$  για HBC-Br, Cl, F, I, H, και  $\gamma=90^\circ$  για HBC-CF<sub>3</sub>). Όσον αφορά στην οργάνωση των διπόλων στην Cr φάση, θεωρούμε ότι ο προσανατολισμός τους παραμένει ο ίδιος όπως στην LC φάση. Οι παράμετροι,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , της μοναδιαίας κυψελίδας και των δύο φάσεων, καθώς επίσης οι ακτίνες van der Waals αλλά και οι διπολικές ροπές που χρησιμοποιήθηκαν συμπεριλαμβάνονται στον Πίνακα 3.4.

**Πίνακας 3.4:** Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης  $U_{d-d}$  διπόλου – διπόλου σύμφωνα με τη σχέση 3.4.

Μόριο	$\mu(D)$	$r_w (nm)$	LC-φάση			Cr-φάση			
			$T (K)$	$a (nm)$	$b (nm)$	$c(nm)$	$T (K)$	$a (nm)$	$c (nm)$
HBC-Br	1.56	0.185	353c	2.375	1.802	0.458	273c	2.790	0.354
HBC-Cl	1.58	0.175	353h	2.381	1.941	0.460	303h	2.837	0.355
HBC-F	1.48	0.147	353h	2.422	1.826	0.439	303h	2.750	0.357
HBC-I	1.40	0.206	353c	2.515	1.780	0.454	273c	2.771	0.356
HBC-H	$3 \times 10^{-4}$	0.120	413c	2.322	1.855	0.435	273c	2.708	0.365
HBC-CF <sub>3</sub>	2.56	~0.317	353c	2.304	1.873	0.442	273c	2.812	0.356

Ο υπολογισμός της  $U_{d-d}$ , έγινε για ένα μόριο με 12 πλησιέστερους γείτονες όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.15 για την περίπτωση του HBC-I που παρουσιάζει την υψηλότερη προσανατολιστική τάξη.

**Εικόνα 3.15:** Σχηματική αναπαράσταση των 12 πλησιέστερων γειτόνων του κεντρικού μορίου (0), στην υγροκρυσταλλική και κρυσταλλική (δεξιά) φάση.

Σύμφωνα με τις παραπάνω συμβάσεις, η υπολογισμένη  $\Delta U_{d-d}$  ανέρχεται μόνο σε 8 % και 3 % της ολικής  $\Delta U$  κατά τη μετάβαση για τις περιπτώσεις του HBC-CF<sub>3</sub> και HBC-Cl που φέρουν το ισχυρότερο δίπολο. Ως εκ τούτου οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου είναι ένα μέρος μόνο της συνολικής ενέργειας. Συνεπώς το σύνολο των αλληλεπιδράσεων (π.χ. αλληλεπιδράσεις van der Waals όλων των ατόμων συμπεριλαμβανομένων και των πλευρικών ομάδων) ελέγχουν τη θερμοκρασία της μετάβασης και συνεισφέρουν στην αυξημένη σταθερότητα της Col<sub>h</sub> φάσης. Αυτό δεν πρέπει να προκαλεί έκπληξη δεδομένης της κυριαρχίας των αλληλεπιδράσεων van der Waals ακόμη και σε μικρά μόρια που διαθέτουν ισχυρά δίπολα [28].

### 3.3 Επίδραση του διπόλου στη δυναμική

#### 3.3.1 Εξάρτηση της ενεργούς διπολικής ροπής από τη συγκέντρωση σε διαλύματα HBC

Τα αποτελέσματα της μελέτης της διπολικής ροπής του μορίου HBC-Cl με την βοήθεια των σχέσεων (2.6) και (2.26) αναπαρίστανται στην Εικόνα 3.16. Οι τιμές των απαιτούμενων παραμέτρων των Εξ. (2.6) και (2.26) δίνονται στους Πίνακες 3.5 και 3.6.

**Πίνακας 3.5:** Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό της διπολικής ροπής του γραφήματος 3.16 για το δείγμα HBC-Cl/χλωροφόρμιο με διαφορετικές συγκεντρώσεις μέσω της Εξ. 2.26 (⊗).

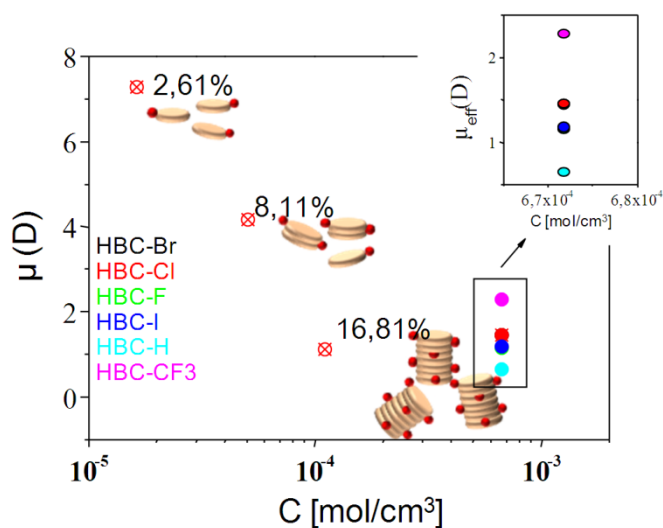
Συγκέντρωση (w/w) %	Συγκέντρωση (mol/cm <sup>3</sup> ) %	$\epsilon_1$ **	$n_1$ ***	$\epsilon_{12}$	$n_{12}$
2.61	1.6268x10 <sup>-5</sup>	2.525	1.535	2.6881	1.5055
8.11	5.0328x10 <sup>-5</sup>	2.525	1.535	2.7038	1.5225
16.81	1.1099x10 <sup>-4</sup>	2.525	1.535	2.5252	1.5475
100	6.7175 x10 <sup>-4</sup>	2.525	1.535		

$\rho_1^* = 0.922 \text{ gcm}^{-3}$ ,  
 \*- Physics and Chemistry of Liquids, 14: 4, 273 — 296, \*\*- Fluid Phase Equilibria, 79 (1992) 255-264 ,  
 \*\*\*- Experimental Thermal and Fluid Science 28(2004)887–891,

**Πίνακας 3.6:** Απαιτούμενα παράμετροι για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων γραφήματος 3.16 για τα δείγματα σε συγκέντρωση 100% (w/w) μέσω της Εξ. (2.6) (●●●●●●).

Δείγμα	$\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]	$n^*$ [m <sup>-3</sup> x10 <sup>26</sup> ]	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_s$	$F$	$\mu_{eff}$ [D]
<b>Br</b>	1.00763	4.21	2.09154	2.24463	1.903	1.440
<b>Cl</b>	0.93847	4.05	2.93632	3.15304	2.771	1.457
<b>F</b>	0.98218	4.28	2.40057	2.51404	2.185	1.154
<b>I</b>	1.04802	4.24	3.65118	3.84621	3.609	1.183
<b>H</b>	0.9827	4.34	2.29493	2.32742	2.059	0.650
<b>CF<sub>3</sub></b>	0.95083	4.00	2.40057	2.8287	2.266	2.277

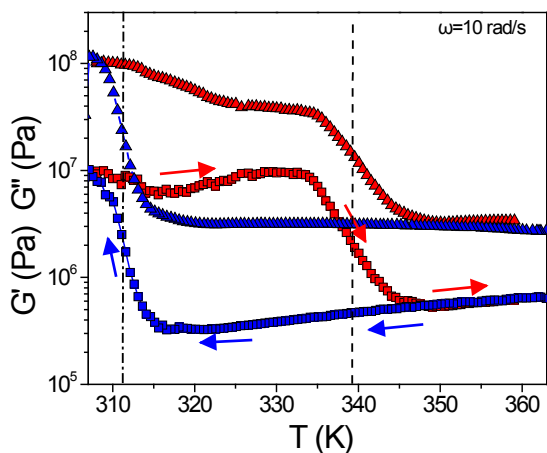
Σύμφωνα με την Εικόνα 3.16, η διπολική ροπή ( $\mu_{eff}$ ), δ.λ.δ. η μοριακή διπολική ροπή για χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμάτων, μειώνεται ισχυρά με αύξηση της συγκέντρωσης. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης διμερών, τριμερών κ.λπ. με αποτέλεσμα να ενισχύεται η απόσβεση της συνολικής διπολικής ροπής. Έτσι η τιμή της διπολικής ροπής που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ~16 % υπολογίστηκε με βάση την Εξ. 2.6 και όχι από την Εξ. 2.26.



**Εικόνα 3.16:** Γραφική παράσταση της ενεργού διπολικής ροπής του HBC-Cl συναρτήσει της συγκέντρωσης του δείγματος. Στο διάγραμμα παρατηρούμε ισχυρή ελάττωση της  $\mu(D)$  με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος.

### 3.3.2. Μοριακή και υπερμοριακή δυναμική

Η μοριακή δυναμική εντός της Cr και LC φάσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της ρεολογίας και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (ΔΦ) μέσω της ιξωδοελαστικής και διπολικής απόκρισης παρουσία μηχανικού και ηλεκτρικού πεδίου, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις, η χαμηλή τιμή του πλάτους παραμόρφωσης και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου εξασφαλίζουν τη γραμμική απόκριση. Η Εικόνα 3.17 δίνει το μέτρο διάτμησης για την αποθήκευση και απώλεια ενέργειας συναρτήσει της θερμοκρασίας του HBC-Br. Τα δεδομένα εξήχθησαν από τη θέρμανση και την ακόλουθη ψύξη του δείγματος υπό ισόχρονες συνθήκες ( $\omega=10$  rad/s) με ρυθμό 2 K/min.

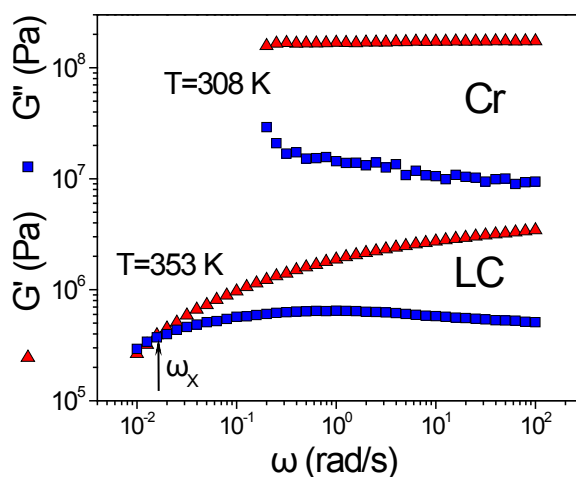


**Εικόνα 3.17:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (τρίγωνα) και μέτρου απωλειών (κύκλοι) της μηχανικής ενέργειας για το HBC-Br με  $\omega=10$  rad/s κατά τη θέρμανση και ψύξη με ρυθμό 2 K/min. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την Cr και LC μετάβαση κατά τη θέρμανση και ψύξη, αντίστοιχα. Τα βέλη υποδηλώνουν την κατεύθυνση μεταβολής θερμοκρασίας

Σε αυτή τη συχνότητα, το μέτρο αποθήκευσης υπερβαίνει το μέτρο απωλειών που δείχνει ότι το δείγμα αποκτά χαρακτηριστικά στερεού (ελαστική συμπεριφορά). Κατά τη θέρμανση, το

HBC-Br μεταβαίνει από την Cr στην LC φάση με τη μετάβαση να εκδηλώνεται μέσω μιας απότομης μείωσης του μέτρου ελαστικότητας κατά περίπου δύο δεκάδες σε θερμοκρασία  $\sim 339$  K, που είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα ΔΘΣ (Πίνακας 3.2). Κατά την επακόλουθη ψύξη, η θερμοκρασία της μετάβασης LC-Cr είναι  $\sim 311$  K, δ.λδ. κατά πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία της μετάβασης Cr-LC στη θέρμανση. Η μικρότερη υπόψυξη/υστέρηση της υγροκρυσταλλικής φάσης σε σχέση με τα πειράματα ΔΘΣ (Πίνακας 3.2) οφείλονται στον μικρότερο ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα της ρεολογίας. Ακόμη, η παρατηρούμενη υστέρηση κατά τη μετάβαση υποδηλώνει ότι η μετάβαση είναι πρώτης τάξης.

Για να μελετήσουμε τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των δύο φάσεων πιο λεπτομερειακά πραγματοποιήθηκαν ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην Cr ( $T=308$  K) και LC ( $T=353$  K) φάση με πλάτος παραμόρφωσης 0.05% και 0.1% αντίστοιχα (Εικόνα 3.18). Αυτή η αναπαράσταση είναι περισσότερο κατατοπιστική από την ισόχρονη αναπαράσταση της Εικόνας 3.17 καθώς οι δύο φάσεις παρουσιάζουν σαφώς διαφορετική ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Στην Cr φάση, το μέτρο αποθήκευσης της μηχανικής ενέργειας ( $G'$ ) είναι σημαντικά υψηλότερο από το μέτρο απωλειών ( $G''$ ). Ακόμη παρατηρούμε ότι και τα δύο μέτρα είναι ανεξάρτητα της συχνότητας ( $G' \sim \omega^0$ ,  $G'' \sim \omega^0$ ) που δηλώνει ελαστική συμπεριφορά. Μόνο στις χαμηλότερες συχνότητες τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών υποδεικνύουν μικρή διασπορά που δηλώνει την ύπαρξη κάποιου είδους μοριακής χαλάρωσης σε συχνότητες όμως που είναι πειραματικά ανέφικτες.



*Εικόνα 3.18: Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (τριγώνια) και απωλειών (τετράγωνα) της μηχανικής ενέργειας συναρτήσει της συχνότητας για το HBC-Br. Τα φάσματα ελήφθησαν κατά τις ισόθερμες μεταβολές της συχνότητας στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη Cr ( $T=308$  K) και LC ( $T=353$  K) φάση. Το βέλος δείχνει τη χαρακτηριστική συχνότητα που αντιστοιχεί στην τομή του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών της μηχανικής ενέργειας.*

Θα πρέπει να αναφέρουμε εδώ ότι τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με μια πρόσφατη έρευνα [29] ετεροπυρηνικού μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR) σε ειδικά

τροποποιημένους ΔΥΚ dimethoxy HBC (μια ένωση που είναι δομικά όμοια με την παρούσα HBCs, ωστόσο φέρει δύο δίπολα του τύπου  $-OCH_3$  και τέσσερις αλκυλομάδες). Η μέθοδος αυτή παρέχει ξεχωριστή πληροφορία για το μοριακό μηχανισμό χαλάρωσης μέσω της ετεροπυρηνικής  $^1H-^{13}C$  διπολικής σύζευξης. Η υψηλή τιμή της παραμέτρου τάξης ( $S \sim 0.9$ ) υποδηλώνει ένα σχετικά άκαμπτο πυρήνα εντός της Cr φάσης που επιτρέπει μόνο ταλαντώσεις μικρής γωνίας. Παρά τη σχεδόν "παγωμένη" κατάσταση του πυρήνα, οι πλευρικές ομάδες διατηρούν σημαντική κινητικότητα ( $S \sim 0.4$ ), ακόμα και εντός της Cr φάσης, αλλά αυτό δεν επηρεάζει την ιζωδοελαστική απόκριση.

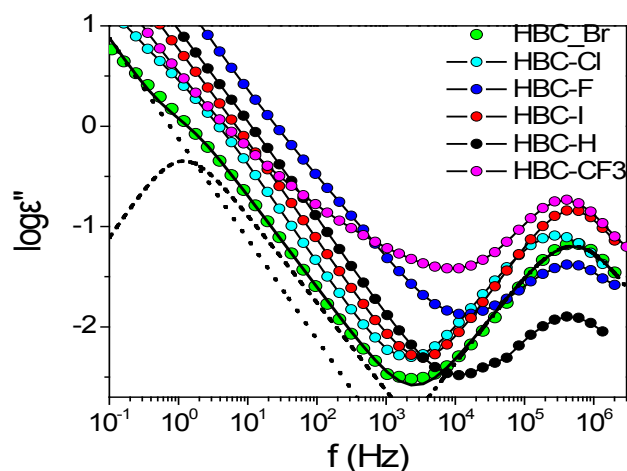
Από την άλλη πλευρά, η απόκριση στην LC φάση είναι ιζωδοελαστική. Από την τομή των μέτρων ελαστικότητας και απωλειών προσδιορίζουμε μια χαρακτηριστική συχνότητα,  $\omega_c$ , που συνδέεται με τη μετάβαση από μια «ελαστική» περιοχή (για  $\omega > \omega_c$ ) σε ιζώδη ροή (για  $\omega < \omega_c$ ). Στη συνέχεια, από την τιμή του μέτρου διάτμησης στο σημείο τομής, μπορεί να εξαχθεί το χαρακτηριστικό μήκος μέσω της σχέσης  $G' = k_B T / d^3 (\omega \tau)^2$  [30]. Για τη χαρακτηριστική συχνότητα,  $\omega_c \tau \approx 1$ , η τιμή του μέτρου αποθήκευσης είναι  $G' = 3.5 \times 10^5$  MPa ενώ το χαρακτηριστικό μήκος προκύπτει ίσο με 2.4 nm, δ.λδ. υπερβαίνει κάθε μοριακή διάσταση. Η προσδοκία είναι ότι αυτό το χαρακτηριστικό μήκος σχετίζεται με τις δομικές ατέλειες των κιονικών φάσεων των HBC [31]. Πράγματι, το μήκος 2.4 nm αντιστοιχεί στο μήκος ενός κίονα που αποτελείται από  $\sim 8$  δίσκους (με αποστάσεις μεταξύ δίσκων 0.35 nm, όπως και στο γραφίτη). Η εκτίμηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με το μήκος συσχέτισης των δίσκων που εξάγεται από το πλάτος της ισχυρής κορυφής σκέδασης του μεσημβρινού άξονα (Εικόνα 3.2). Έτσι, οι τιμές των ρεολογικών μέτρων στη χαρακτηριστική συχνότητα  $\omega_c$ , αντιστοιχούν σε σολιτονικές κινήσεις (soliton-like) των ατελειών κατά μήκος των κίωνων ή ακόμη και σε ανταλλαγή συσσωματωμάτων των δίσκων μεταξύ γειτονικών κίωνων. Αυτή η υπερμοριακή δυναμική διευκολύνεται από τις ευκίνητες πλευρικές άλκυλο-αλυσίδες, όπως προκύπτει από τα πειράματα NMR [32].

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή και υπερμοριακή δυναμική μπορούν να ληφθούν μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ( $\Delta\Phi$ ). Η  $\Delta\Phi$  είναι ικανή να παρέχει τους χαρακτηριστικούς χρόνους των μηχανισμών που οφείλονται στα δίπολα που συνδέονται απευθείας στον πυρήνα των HBC [33,34,35]. Πρόσφατες έρευνες [3,29,36] στους ειδικά τροποποιημένους ΔΥΚ με  $\Delta\Phi$  και NMR, έκαναν χρήση της ισχυρής διπολικής ροπής του μορίου καθώς και της ετεροπυρηνικής σύζευξης C-H στη γειτονία του διπόλου και προσδιόρισαν δύο κύριους μηχανισμούς χαλάρωσης. Ένα "γρήγορο" μηχανισμό που



αντανακλά στην περιστροφική κίνηση των δίσκων εντός των κίωνων, δ.λ.δ. στην περιστροφική κίνηση των διπόλων εντός αλλά και εκτός του επιπέδου των δίσκων καθώς και ένα "αργό" συλλογικό μηχανισμό τύπου κανονικών τρόπων δόνησης (normal modes) που χαλαρώνει την παραμένουσα διπολική ροπή. Ο τελευταίος μηχανισμός προσομοιάζει με τα "rincements" που είχε προβλέψει ο P. G. de Gennes.

Η Εικόνα 3.19 απεικονίζει τις διηλεκτρικές απώλειες των έξι HBC-X στη θερμοκρασία των 353 K, που αντιστοιχεί στη LC φάση κατά τον κύκλο της ψύξης.



*Εικόνα 3.19: Σύγκριση καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για τα υπό εξέταση δείγματα HBC-X στη θερμοκρασία 353 K (LC). Η θεωρητική προσαρμογή του φάσματος του HBC-Br περιλαμβάνει την αγωγιμότητα (διακεκομμένη με τελείες/γραμμή), την αργή κίνηση (διακεκομμένη με παύλες/γραμμή) και το γρήγορο μηχανισμό (διακεκομμένη με τελείες/παύλες/γραμμή). Η συνεχής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα.*

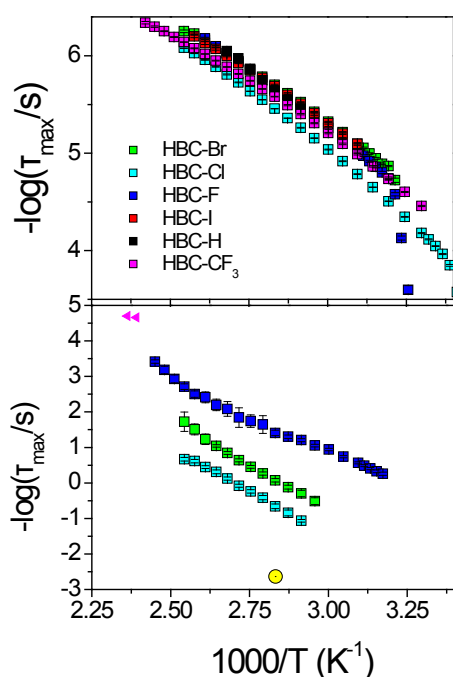
Το μέγιστο της κορυφής σχετίζεται με το "γρήγορο" μηχανισμό, με διηλεκτρική ένταση,  $\Delta\epsilon$ , η οποία εξαρτάται από τη διπολική ροπή μέσω της [36]:

$$\Delta\epsilon \approx \frac{\mu^2}{3k_B T} Fg \frac{N}{V} \quad (3.5)$$

Στην Εξ. 3.5,  $\mu$  είναι η διπολική ροπή για μη-αλληλεπιδρώντα δίπολα,  $F = (\epsilon_S(\epsilon_\infty + 2)^2 / 3(2\epsilon_S + \epsilon_\infty))$  είναι ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager),  $g$  είναι ο συντελεστής συσχέτισης Kirkwood-Fröhlich ο οποίος δίνει το γωνιακό συσχετισμό μεταξύ των διπόλων,  $N$  είναι ο αριθμός των διπόλων και  $V$  ο όγκος. Από τη διηλεκτρική ένταση υπολογίστηκε η ενεργός διπολική ροπή ( $\mu_{eff} = \mu g^{1/2}$ ) και η τιμή της ανέρχεται σε 1.18, 1.15, 1.44, 1.46 και 2.28 debyes για τα -I, -F, -Br, -Cl και -CF<sub>3</sub>,

αντίστοιχα. Όπως είναι φανερό, αυτές οι τιμές είναι μικρότερες από τη διπολική ροπή κάθε δίσκου ξεχωριστά (όπως μετρήθηκαν σε αραιά διαλύματα), το οποίο δηλώνει την καταστρεπτική συμβολή των διπόλων στους κίονες (Εικόνα. 3.16).

Οι χρόνοι χαλάρωσης του γρήγορου μηχανισμού (περιστροφή του δίσκου γύρω από τον άξονα του κίονος) για τα διαφορετικά δείγματα HBC-X στην LC φάση, συγκρίνονται στην Εικόνα 3.20. Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι η δυναμική των δίσκων στην LC φάση διαφοροποιείται μόνο κατά παράγοντα 3. Αυτό αποδεικνύει ότι η θερμοδυναμική κατάσταση (δ.λδ. η φάση) ελέγχει τους χρόνους της γρήγορης δυναμικής.



*Εικόνα 3.20: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του «γρήγορου» (άνω) και του «αργού» (κάτω) διηλεκτρικού μηχανισμού των HBC-X. Ο κύκλος στο κάτω μέρος αντιστοιχεί στη τομή του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών HBC-Br όπως προέκυψε από τα πείραμα της ρεολογίας.*

Οι χρόνοι χαλάρωσης ( $-\log\tau$ ) παρουσιάζουν μη γραμμική εξάρτηση από το  $1/T$  (μη-Arrhenius) σε συμφωνία με την Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.6)$$

Στην Εξ. 3.6, το  $\tau_0$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών,  $B$  είναι παράμετρος ενεργοποίησης, και  $T_0$  είναι η "ιδανική" θερμοκρασία της υαλώδους «μετάβασης» (οι VFT παράμετροι συμπεριλαμβάνονται στον Πίνακα 3.7).

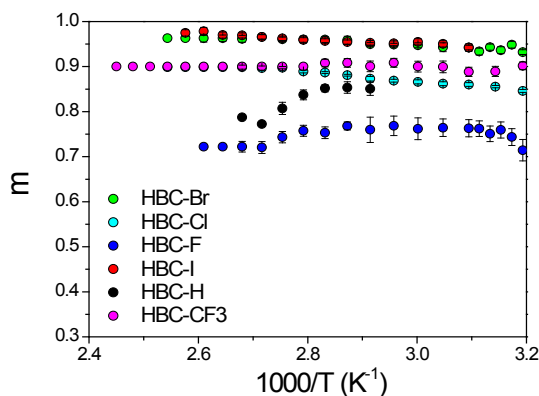
**Πίνακας 3.7:** Παράμετροι της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση VFT στην LC φάση.

ΔΥΚ	$\log(\tau_0/s)$	$B$ (K)	$T_0$ (K)
HBC-H	$-10 \pm 0.2$	$2050 \pm 60$	$148 \pm 6$
HBC-I	$-9.30 \pm 0.08$	$1750 \pm 70$	$141 \pm 5$
HBC-F	$-9.9 \pm 0.2$	$2200 \pm 200$	$127 \pm 9$
HBC-Br	$-9.3 \pm 0.1$	$1700 \pm 80$	$146 \pm 5$
HBC-Cl	$-9.2 \pm 0.04$	$1700 \pm 30$	$157 \pm 2$
HBC-CF <sub>3</sub>	$-8.90 \pm 0.03$	$1470 \pm 20$	$158 \pm 2$

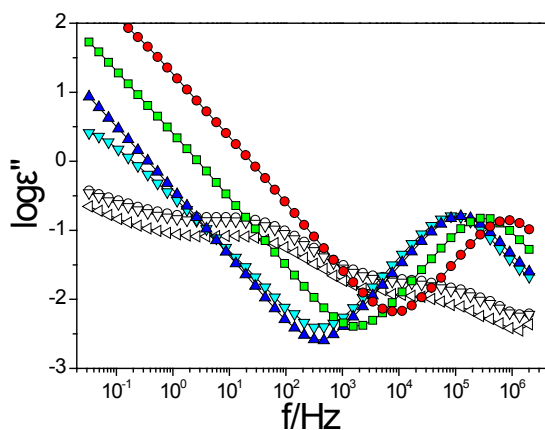
Τόσο η  $\tau(T)$ , όσο και το εύρος του μηχανισμού (με την παράμετρο των χαμηλών συχνοτήτων,  $m$ , να λαμβάνει τιμές από 0.77 μέχρι 0.96, Εικόνα 3.21) είναι χαρακτηριστικά μιας συνεργατικής κίνησης.

Επίσης, ένας πιο αργός μηχανισμός είναι εμφανής στα δεδομένα της ΔΦ (Εικόνα 3.19). Οι αντίστοιχοι χρόνοι χαλάρωσης στην LC φάση επίσης απεικονίζεται στην Εικόνα 3.20. Ο μηχανισμός αυτός είναι κατά  $\sim 5$  και  $\sim 6$  δεκάδες πιο «αργός» από τον «γρήγορο» μηχανισμό στα HBC-Br και HBC-Cl, αντίστοιχα, και αντικατοπτρίζει τη συλλογική αναδιοργάνωση των δίσκων που χαλαρώνει πλήρως τη διπολική ροπή. Παρατηρούμε ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς του HBC-Br είναι ακόμη μεγαλύτερος από τους χρόνους του αργού μηχανισμού της ΔΦ. Αυτό δείχνει και πάλι ότι η ρεολογία είναι ευαίσθητη στην πιο αργή δυνατή δυναμική στην LC φάση (διάχυση ατελειών) [32].

Ακόμη αξίζει να συζητηθεί ιδιαίτερα η δυναμική στην περίπτωση του HBC-I (Εικόνα 3.22) που, όπως αναφέρθηκε, παρουσιάζει την καλύτερη οργάνωση στην κρυσταλλική αλλά και την υγροκρυσταλλική φάση (Εικόνα 3.1).

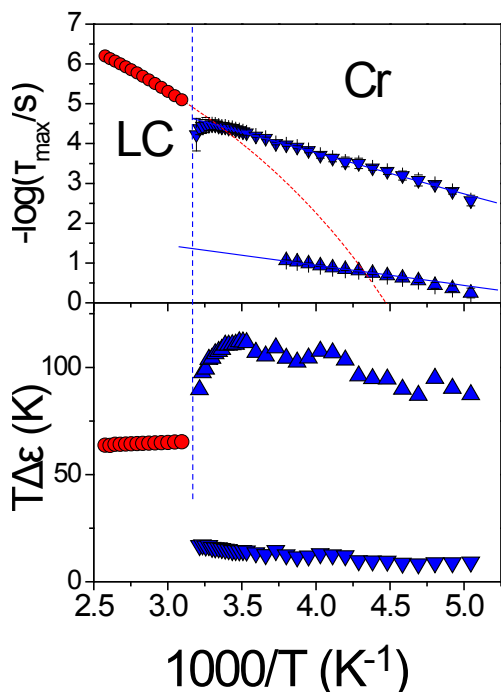
**Εικόνα 3.21:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμέτρου των χαμηλών συχνοτήτων της εξίσωσης Havriliak-Negami για διαφορετικά HBC-X, στην LC φάση (κατά τον κύκλο της ψύξης).

Στα φάσματα των απωλειών στην LC φάση παρατηρείται ένας γρήγορος μηχανισμός που αντιστοιχεί στη σύνθετη κίνηση των δίσκων εντός των κίωνων. Αντίθετα, στην Cr φάση παρατηρούνται δύο μηχανισμοί χαλάρωσης μεγάλου εύρους με διαφορετική  $\tau(T)$  εξάρτηση σε σύγκριση με την LC φάση (Εικόνα 3.23). Οι δύο μηχανισμοί χαλάρωσης έχουν παρόμοιες



**Εικόνα 3.22:** Γραφική παράσταση των διηλεκτρικών απωλειών του HBC-I συναρτήσει της συχνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες κατά το  $\nu$  κύκλο της ψύξης από την LC φάση υψηλών θερμοκρασιών (σκιασμένα σύμβολα) στη Cr φάση (κενά σύμβολα): (κόκκινοι κύκλοι): 368 K, (πράσινα τετράγωνα): 343 K, (μπλε τρίγωνα): 323 K, (κυανά τρίγωνα): 318 K, (κενά αριστερά τρίγωνα): 313 K, (κενά κάτω τρίγωνα): 309 K, και (κενοί κύκλοι): 305 K.

ενέργειες ενεργοποίησης (19.8 και 9.7 kJ/mol για τον "γρήγορο" και τον "αργό" μηχανισμό, αντίστοιχα). Η προέλευση αυτών των μηχανισμών σχετίζεται με τον προσανατολισμό των μορίων σε σχέση με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.



**Εικόνα 3.23:** (Άνω) Γραφική παράσταση των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας στην LC (σκιασμένοι κύκλοι) και Cr (τρίγωνα) φάση. Οι δύο μηχανισμοί απεικονίζονται με κάτω και πάνω τρίγωνα. Η κατακόρυφη γραμμή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία της μετάβασης κατά τον κύκλο της ψύξης. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην προσαρμογή με την εξίσωση VFT στα σημεία της LC φάσης ενώ οι συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα γραμμικής προσαρμογής (δ.λδ. του τύπου Arrhenius) των σημείων της Cr φάσης. (Κάτω) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής έντασης,  $T\Delta\epsilon$ , των αντίστοιχων σημείων στην Cr και LC φάση.

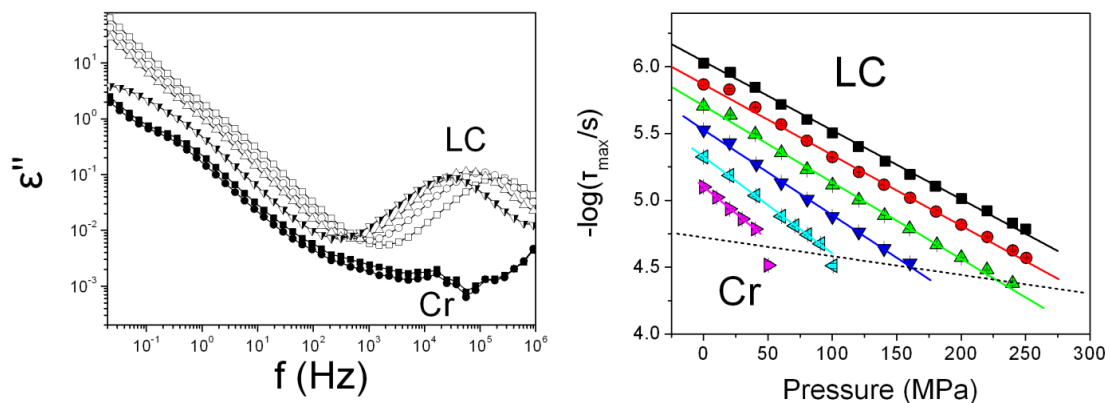
Είναι γνωστό ότι η διηλεκτρική συνάρτηση υγρών κρυστάλλων περιέχει συνεισφορές από ομοιοτροπικούς (*homeotropic*) και επίπεδους (*planar*) προσανατολισμούς των μοριακών διπόλων σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο [37,38]. Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση,  $\epsilon^*(\omega)$ ,

ενός μακροσκοπικά μη-οργανωμένου δείγματος, δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \left( \frac{1+2S}{3} \right) \varepsilon_{\parallel}^*(\omega) + \left( \frac{2(1-S)}{3} \right) \varepsilon_{\perp}^*(\omega) \quad (3.7)$$

όπου ο δείκτης  $\parallel$  και ο  $\perp$  δείχνουν την παράλληλη και την κάθετη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου σε σχέση με τον κατευθυντήριο άξονα (director). Επίσης,  $S$  είναι η παράμετρος οργάνωσης του κατευθυντήριου άξονα σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι διαφορετικοί τρόποι οργάνωσης να συμβάλλουν στη διηλεκτρική απόκριση των ΔΥΚ, (Εικόνα 3.22). Το γεγονός ότι στην Cr φάση κυριαρχούν δύο διαφορετικοί τρόποι οργάνωσης σχετίζεται με την αυξημένη προσανατολιστική τάξη της Cr φάσης.

Στη συνέχεια μελετάμε το θερμοδυναμικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων των ΔΥΚ με έμφαση στο HBC-Br. Αυτό προϋποθέτει τη μελέτη της δυναμικής συναρτήσεως της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων με τη σειρά του, παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σταθερότητα της LC και Cr φάσης για τις διαφορετικές συνθήκες που θα μπορούσαν να προκύψουν, για παράδειγμα, κατά την κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών. Η Εικόνα 3.24 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της δυναμικής του HBC-Br συναρτήσεως της πίεσης κάτω από ισόθερμες συνθήκες ( $T=343$  K).



**Εικόνα 3.24:** (Αριστερά) θερμοδυναμική μετάβαση Cr-LC με την αύξηση της πίεσης υπό ισόθερμες συνθήκες ( $T=353$  K) στο HBC-Br. Τα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών  $\varepsilon''$  αντιστοιχούν σε: (άδεια τετράγωνα):  $P=20$  MPa, (άδειοι κύκλοι): 60 MPa, (άνω τρίγωνα): 100 MPa, (κάτω μισοσκιασμένα τρίγωνα): 160 MPa, (σκιασμένα τετράγωνα): 190 MPa και (σκιασμένοι κύκλοι): 220 MPa. (Δεξιά) Γραφική παράσταση των χρόνων χαλάρωσης για το HBC-Br που αντιστοιχούν στη γρήγορη περιστροφή των δίσκων συναρτήσεως της πίεσης για διαφορετικές θερμοκρασίες: (τετράγωνα):  $T=373$  K, (κύκλοι): 363 K, (άνω τρίγωνα): 353 K, (κάτω τρίγωνα): 343 K, (αριστερά τρίγωνα): 333 K και (δεξιά τρίγωνα): 323 K. Οι συνεχείς γραμμές προκύπτουν έπειτα από γραμμική προσαρμογή. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τους χρόνους και τις αντίστοιχες πιέσεις κατά την Cr-LC μετάβαση.

Ο μηχανισμός που αντιστοιχεί στη γρήγορη περιστροφή των δίσκων, επιβραδύνεται με την αύξηση της πίεσης λόγω της αύξησης της πυκνότητας του συστήματος. Συγκεκριμένα, η

αύξηση της πίεσης οδηγεί στο πλησίασμα γειτονικών κίωνων με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας στην περιοχή των αλκυλο-ομάδων. Παρατηρούμε ότι πάνω από μια κρίσιμη τιμή της πίεσης το σύστημα εισέρχεται στην Cr φάση, και ως εκ τούτου, η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού ελαττώνεται.

Οι χρόνοι χαλάρωσης στην LC φάση απεικονίζονται στην Εικόνα 3.24-δεξιά συναρτήσει της πίεσης για διαφορετικές ισόθερμες συνθήκες. Τα δεδομένα δείχνουν την αύξηση των χρόνων χαλάρωσης η οποία είναι μεγαλύτερη στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η διακεκομμένη γραμμή στην εικόνα δείχνει την έναρξη της Cr-LC μετάβασης. Η παρατήρηση εδώ είναι ότι η μετάβαση δεν είναι ισόχρονη (το αναφέρουμε αυτό γιατί έχει προταθεί σε πρόσφατες θεωρητικές εργασίες, ότι οι μεταβάσεις 1<sup>ης</sup> τάξης, είναι ακριβώς ισόχρονες) [29,39].

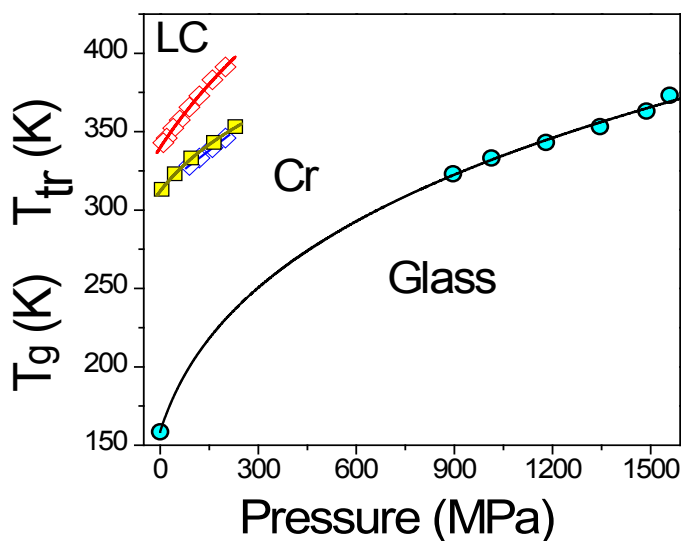
Τα αποτελέσματα από τις μελέτες της δυναμικής με θερμοδομετρία (ΔΘΣ) και *PVT* μπορούν να συνδυαστούν για τη δημιουργία του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων *T-P* του HBC-Br (Εικόνα 3.26). Το διάγραμμα περιέχει τα *PVT* δεδομένα (Εικόνα 3.12) της μετάβασης Cr-LC για διαφορετικές πιέσεις κατά τη θέρμανση και την επακόλουθη ψύξη σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της μετάβασης όπως προέκυψαν από τη ΔΦ συναρτήσει της πίεσης (Εικόνα 3.25). Τα δύο σετ δεδομένων από τον κύκλο της ψύξης, βρίσκονται σε καλή συμφωνία. Το αποτέλεσμα της εξάρτησης *T(P)* μπορεί να περιγραφεί με τη γνωστή εξίσωση Clausius-Clapeyron  $dP/dT = \Delta H/T\Delta V$ , όπου  $\Delta H$  και  $\Delta V$  είναι η μεταβολή στην ενθαλπία και στον ειδικό όγκο κατά τη μετάβαση και *T* είναι η θερμοκρασία της μετάβασης σε ατμοσφαιρική πίεση. Από την *T(P)* εξάρτηση των δεδομένων *PVT* (κύκλος θέρμανσης) λαμβάνουμε  $dP/dT = 3.9 \text{ MPa/K}$  που προβλέπει μεταβολή του όγκου  $\Delta V = 0.027 \text{ cm}^3/\text{g}$  κατά τη μετάβαση. Αυτή η υπολογισμένη μεταβολή του όγκου είναι μικρότερη από την πραγματική, δ.λδ. από αυτή που ελήφθη από την καταστατική εξίσωση Tait με χρήση των *PVT* δεδομένων της Εικόνας 3.12 ( $\Delta V = 0.037 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Η διαφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα της εξάρτησης *T(P)*. Πράγματι, χρησιμοποιώντας δεδομένα μόνο από τις χαμηλές πιέσεις ( $P < 60 \text{ MPa}$ ) παρατηρούμε ότι η τιμή της μεταβολής του όγκου ( $\Delta V = 0.031 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) προσεγγίζει την πραγματική.

Παρατηρούμε ότι σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπία φάσεων, η αύξηση της πίεσης έχει ως συνέπεια την αύξηση του εύρους σταθερότητας της Cr φάσης, ως αποτέλεσμα της θετικής μεταβολή όγκου κατά τη μετάβαση (Εικόνα 3.12). Αυτή είναι μια σημαντική παρατήρηση του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων μιας και η Cr φάση είναι αυτή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές στα ηλεκτρονικά (μοριακά σύρματα).

Επιπλέον, η Εικόνα 3.25, περιέχει δεδομένα για την κινητικά παγωμένη περιστροφική κίνηση των δίσκων (υπολογισμένα από την προέκταση της προσαρμογής των χρόνων χαλάρωσης για χρόνους  $\tau \sim 100$  s). Η εξάρτηση των δεδομένων αυτών μπορεί να περιγραφεί από την εμπειρική εξίσωση

$$T_g(P) = T_g(0) \left( 1 + \frac{\kappa}{\lambda} P \right)^{1/\kappa} \quad (3.8)$$

Όπου  $T_g(0)$  (=159 K) είναι η θερμοκρασία υάλου σε ατμοσφαιρική πίεση και  $\kappa$  (=3.87),  $\lambda$  (=238 MPa) είναι παράμετροι της προσαρμογής με αρχική κλίση  $(dT_g/dP)_{P \rightarrow 0} = 0.67$  K/MPa.



**Εικόνα 3.25:** Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του HBC-Br υπολογισμένο από: (κόκκινοι ρόμβοι): PVT κατά τη θέρμανση, (μπλε ρόμβοι): PVT κατά την ψύξη, (τετράγωνα):  $\Delta\Phi$  κατά την ψύξη και (κύκλοι):  $\Delta\Phi$  θερμοκρασία υάλου (υπολογισμένη για  $\tau=100$ s). Οι συνεχείς γραμμές διαχωρίζουν τις φάσεις ισορροπίας (LC και Cr) καθώς και την κινητικά περιορισμένη φάση (υαλώδη).

### 3.4 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι το είδος της φάσης (Cr/LC) μπορεί να ελεγχθεί από τρεις παραμέτρους. Η πρώτη είναι καθαρά μοριακή και σχετίζεται με την τροποποίηση των δίσκων με την εισαγωγή διπόλων. Όπως δείξαμε, τα ηλεκτρικά δίπολα επηρεάζουν τη σταθερότητα των φάσεων. Με αυτό τον τρόπο μπορέσαμε να μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία της μετάβασης κατά  $\sim 86$  K (με την εναλλαγή του -H με -Cl). Οι άλλες παράμετροι είναι οι εντατικές μεταβλητές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Σε σχέση με την πίεση, ειδικότερα, δείξαμε ότι η συμπίεση σε 200 MPa έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της μετάβασης κατά 60 K και τη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης. Αυτοί οι παράμετροι θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στο σχεδιασμό ΔΥΚ για συγκεκριμένες εφαρμογές.

### 3.5 Κινητική του Μετασχηματισμού των Φάσεων

#### 3.5.1 Εισαγωγή

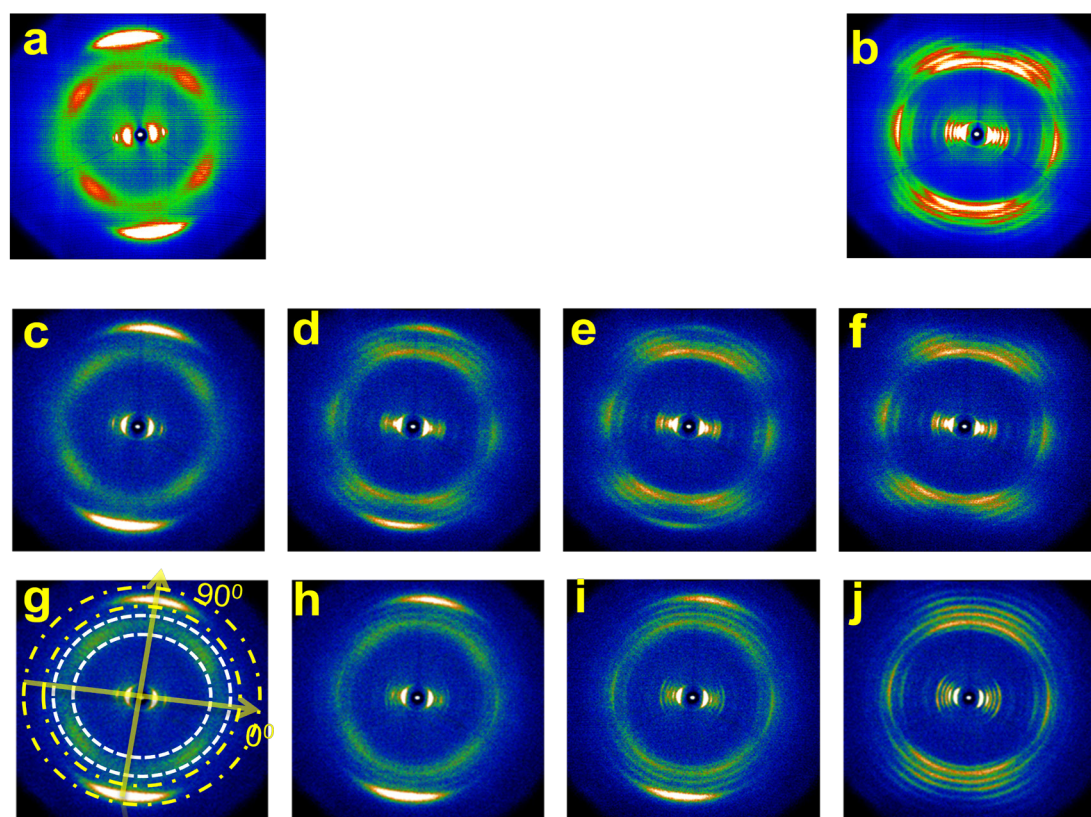
Έχουμε ήδη δείξει ότι οι δύο φάσεις, Cr και LC, έχουν σαφώς διαφορετική μοναδιαία κυψελίδα, δυναμική των διπόλων και ιξωδοελαστικές ιδιότητες επιτρέποντας έτσι τη διερεύνηση του σχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης από την υγροκρυσταλλική φάση. Η παραπάνω έρευνα είναι εφικτή με WAXS, ΔΦ, ρεολογία και IR, πραγματοποιώντας πειράματα με απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας (θερμοκρασιακά άλματα) από μια αρχική θερμοκρασία 353 K, στην οποία το σύστημα βρίσκεται εντός της LC φάσης, σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες στις οποίες ευνοείται η Cr φάση [40].

#### 3.5.2 Μελέτη της αυτο-οργάνωσης με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X

Τα αποτελέσματα της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με χρήση περίθλασης ακτίνων X από τη μοναδιαία κυψελίδα φαίνονται στην Εικόνα 3.26. Η εικόνα, απεικονίζει μια σειρά φασμάτων 2D WAXS που πάρθηκαν σε διαστήματα 5 λεπτών μετά από μια απότομη ελάττωση της θερμοκρασίας από 353 K σε 318 K (μεσαία) και σε 328 K (κάτω). Η Εικόνα 3.26 περιλαμβάνει φάσματα 2D WAXS που ελήφθησαν από την ίδια προσανατολισμένη ίνα με αργότερο ρυθμό θέρμανσης/ψύξης έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ανόπτηση, όπως φαίνεται από την υψηλά οργανωμένη LC (Εικόνα 3.26α) και Cr (Εικόνα 3.26b) φάση. Για απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας στους 318 K (Εικόνα 3.26c-f), μετά από 780 s (Εικόνα 3.26c), η 2D εικόνα περίθλασης εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ισημερινές κορυφές που αντιστοιχούν στις (10), (11) και (20) ανακλάσεις ενός εξαγωνικού πλέγματος καθώς και μια ισχυρή μεσημβρινή ανάκλαση που συνδέεται με την ενδο-κιονική περιοδικότητα των δίσκων. Επιπλέον, εμφανίζονται τέσσερις πλατιές και ασθενείς ανακλάσεις, με χαρακτηριστική απόσταση Bragg  $d \approx 0.5$  nm, οι οποίες προέρχονται από το συσχετισμό διπόλου-διπόλου εντός των κίωνων. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η φάση LC μπορεί να υποψυχθεί. Μόνο μετά από χρονικό διάστημα 1680 s (Εικόνα 3.26e) η Cr φάση αρχίζει να εμφανίζεται. Σε αυτή τη χρονική στιγμή, η εικόνα 2D WAXS εμφανίζει μικτές ανακλάσεις στον ισημερινό άξονα που αντιστοιχούν στις (10), (11), (20) ανακλάσεις της εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας και στις (10), (01), (20), (11), (21) ανακλάσεις της μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας. Ταυτόχρονα, οι μεσημβρινές ανακλάσεις της LC φάσης συνυπάρχουν με τις ανακλάσεις στη γειτονία του άξονα από μια δομή γνωστή ως "ψαροκόκαλου". Οι δύο μορφές μοναδιαίων κυψελίδων, με επίπεδους αλλά και υπό κλίση δίσκους, συνυπάρχουν για μεγάλο χρονικό διάστημα και ο



πλήρης μετασχηματισμός στη - θερμοδυναμικά σταθερή - μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα (Cr φάση) πραγματοποιείται μετά από 6960 s (σε αυτή τη θερμοκρασία).

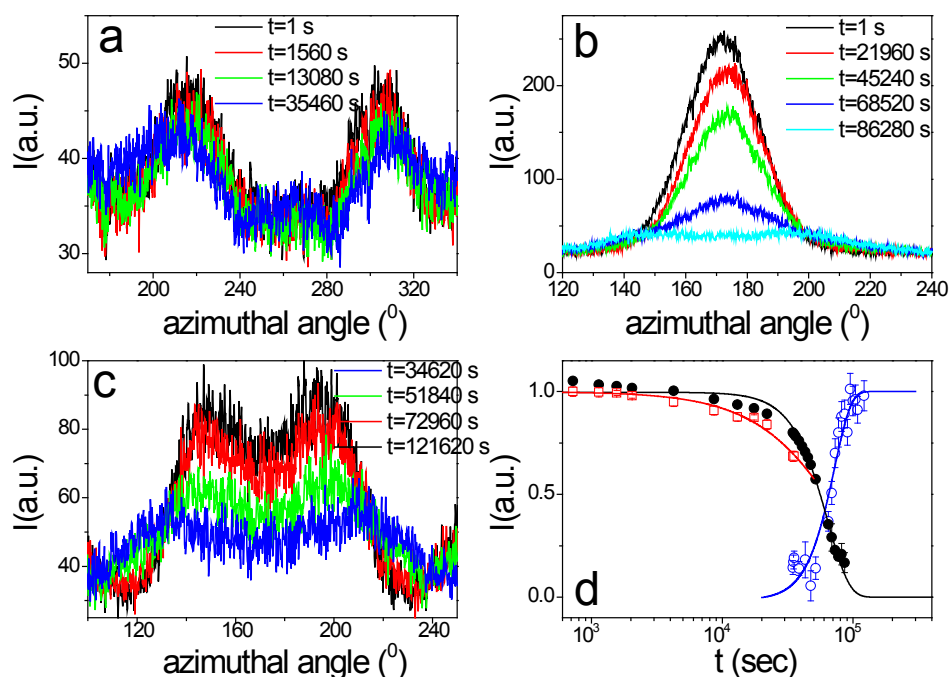


*Εικόνα 3.26:* Άνω γραμμή: 2D WAXS εικόνες από προσανατολισμένη ίνα σε θερμοκρασίες 303 K (α) και 413 K (β), που απεικονίζουν την LC και Cr φάση, αντίστοιχα. Αυτές οι εικόνες ελήφθησαν ύστερα από μια αργή θέρμανση/ψύξη και ανόπτηση 1 ώρας πριν από κάθε μέτρηση. Μεσαία γραμμή: 2D WAXS εικόνες από προσανατολισμένη ίνα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων στην τελική θερμοκρασία 318 K, μετά από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 353 K; απεικονίζονται φάσματα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές: (c) 780 s, (d) 1680 s, (e) 2100 s, (f) 6960 s. Κάτω γραμμή: 2D WAXS εικόνες από την ίδια προσανατολισμένη ίνα της μεσαίας γραμμής που ελήφθησαν μετά από θέρμανση σε αρχική θερμοκρασία 353 K και απότομη ψύξη σε τελική θερμοκρασία 328 K; απεικονίζονται φάσματα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές: (g) 720 s, (h) 34620 s, (i) 51840 s, (j) 121620 s. Στην εικόνα (g) οι άσπροι και οι κίτρινοι διακεκομμένοι κύκλοι προσδιορίζουν την περιοχή ολοκλήρωσης της κατανομής αξιμουθιακής έντασης μεταξύ γωνιών  $15.5^\circ - 22.30^\circ$  και  $24.2^\circ - 26.90^\circ$  που αντιστοιχούν σε συσχετίσεις διπόλου-διπόλου και ενδο-κιονικής συσχετίσεις των δίσκων.

Μετά την κρυστάλλωση σε 318 K, η ίνα θερμάνθηκε στους 353 K και στη συνέχεια ψύχθηκε απότομα στους 328 K, με την ίνα συνεχώς εκτεθειμένη στη δέσμη των ακτίνων-X. Η δεύτερη σειρά εικόνων (Εικόνα 3.26g-j) παρουσιάζει σημαντικές διαφορές. Τώρα η LC φάση μπορεί να υποψυχθεί, έως και 34620 s (Εικόνα 3.26h), πριν κάνει την εμφάνισή της η νέα μοναδιαία κυψελίδα (Εικόνα 3.26i). Σε αυτή τη θερμοκρασία ο πλήρης μετασχηματισμός της εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας στην μονοκλινή απαιτεί περισσότερο χρόνο από 121620 s (Εικόνα 3.26j). Αυτό δείχνει ότι ο σχηματισμός της Cr φάσης ελέγχεται από το ενεργειακό φράγμα της πυρηνογέννησης. Είναι ενδιαφέρον ότι, μετά από τα πειράματα κινητικής και ακολουθώντας

συνεχόμενους κύκλους θέρμανσης/ψύξης, οι μικροδομές χάνουν σταδιακά τον προσανατολισμό τους (π.χ. σύγκριση της οργάνωσης της Εικόνας 3.26b, με την Εικόνα 3.26f και την Εικόνα 3.26j).

Για να ποσοτικοποιήσουμε την κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων, μελετήσαμε την εξέλιξη της ολοκληρωμένης αζιμουθιακής έντασης που πραγματοποιήθηκε για: (i) εύρος γωνιών σκέδασης μεταξύ  $15.5^\circ$  και  $22.3^\circ$ , που αντιστοιχεί στις συσχετίσεις διπόλου-διπόλου, (ii) εύρος γωνιών σκέδασης μεταξύ  $24.2^\circ$  και  $26.9^\circ$ , που αντιστοιχεί στις ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις της LC φάσης, (iii) εύρος γωνιών σκέδασης μεταξύ  $19.2^\circ$  και  $20.5^\circ$ , που αντιστοιχεί στις ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις της Cr φάσης (κορυφές σκέδασης στη γειτονία του μεσημβρινού άξονα), και τα αποτελέσματα των εντάσεων παρίστανται στην Εικόνα 3.27 συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας, για την τελική θερμοκρασία 328 K.



**Εικόνα 3.27:** Κινητική της μετάβασης LC-Cr μετά από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από 353 K σε 328 K (η κάτω σειρά εικόνων Εικόνα 3.26). (Επάνω αριστερά) Γραφική παράσταση της εξέλιξης της ολοκληρωμένης αζιμουθιακής κατανομής εντάσεων που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των γωνιών  $15.5^\circ$ - $22.3^\circ$ , και αντιστοιχεί στις συσχετίσεις διπόλου-διπόλου, συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας (επάνω δεξιά): Γραφική παράσταση της εξέλιξης της ολοκληρωμένης αζιμουθιακής κατανομής εντάσεων που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των γωνιών  $24.2^\circ$ - $26.9^\circ$ , και αντιστοιχεί στις ενδο-κιονικές συσχετίσεις της LC φάσης. (Κάτω αριστερά): Γραφική παράσταση της εξέλιξης της ολοκληρωμένης αζιμουθιακής κατανομής εντάσεων που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των γωνιών  $19.2^\circ$ - $20.5^\circ$ , και αντιστοιχεί στις ενδο-κιονικές συσχετίσεις της Cr φάσης. (Κάτω δεξιά) Γραφική παράσταση της χρονικής εξάρτησης της έντασης που αντιστοιχεί: στις συσχετίσεις διπόλου-διπόλου (κόκκινα τετράγωνα), στις ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις στην LC φάση (σκιασμένοι κύκλοι) και στις ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις των δίσκων με κλίση στην Cr φάση (μη-σκιασμένοι κύκλοι). Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν τα αποτελέσματα της προσαρμογής με την εξίσωση Avrami.

Τα παραπάνω αποτελέσματα απεικονίζουν: (i) την απώλεια αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου τη χρονική στιγμή 13080 s (Εικόνα 3.27), *δ.λ.δ.* πριν από την εξαφάνιση των ενδο-κιονικών συσχετίσεων της LC φάσης (Εικόνα 3.27b) και (ii) την αύξηση της έντασης των κορυφών στη γειτονιά του μεσημβρινού άξονα των ενδο-κιονικών συσχετίσεων της Cr φάσης. Οι χρονικές εξαρτήσεις των κανονικοποιημένων εντάσεων που αντιστοιχούν στο συσχετισμό διπόλου-διπόλου και στις ενδο-κιονικές συσχετίσεις της LC φάσης περιγράφονται από την εξίσωση Avrami [41]

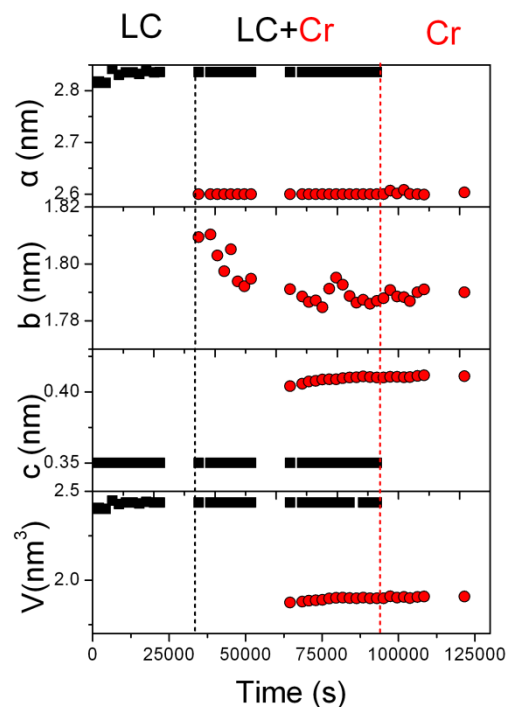
$$\varphi_{LC} = \exp(-zt^n) \quad (3.9)$$

Αντίθετα, οι αυξανόμενες ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις στην Cr φάση περιγράφηκαν μέσω της:

$$\varphi_{Cr} = 1 - \exp(-zt^n) \quad (3.10)$$

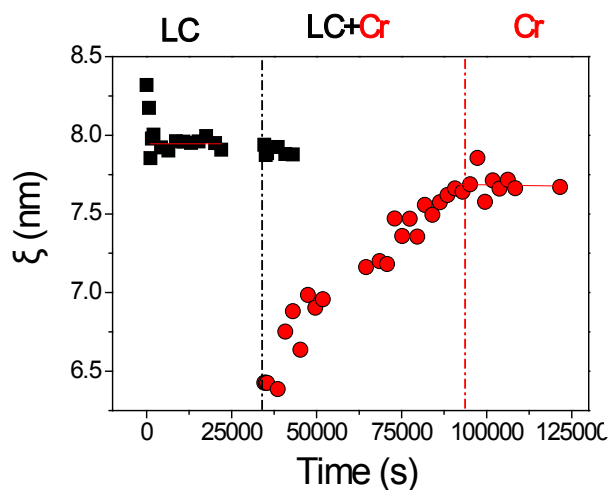
όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Στις παραπάνω εξισώσεις,  $z$  είναι ο ρυθμός πυρηνογέννησης και ανάπτυξης και ο εκθέτης  $n$  δείχνει το χρονικό χαρακτήρα της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης (αθερμική/θερμική) καθώς και την διάσταση του χώρου στο οποίο γίνεται η ανάπτυξη. Οι τιμές του εκθέτη  $n$  ήταν της τάξεως του 2 . 5με 3 για τις διαφορετικές συσχετίσεις στην LC φάση αλλά υψηλότερες τιμές ελήφθησαν για τις αυξανόμενες ενδο-κιονικές αλληλεπιδράσεις στην Cr φάση. Από το  $z$  μπορούμε να υπολογίσουμε το χαρακτηριστικό χρόνο του μετασχηματισμού (*δ.λ.δ.* της κρυστάλλωσης) μέσω της σχέσης  $t_{1/2} = (\ln 2/z)^{1/n}$ , ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί πιο κάτω στην Εικόνα 3.40.

Πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με την κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων μπορούν να εξαχθούν από την εξέλιξη των κορυφών ανάκλασης στον ισημερινό άξονα που συνδέονται με τις παραμέτρους πλέγματος της εξαγωνικής ή μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτό απεικονίζεται στην Εικόνα 3.28, όπου η εξέλιξη των παραμέτρων της εξαγωνικής και μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας περιγράφεται κατά την απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από 353 K σε 328 K. Επίσης στο ίδιο διάγραμμα δείχνουμε την εξέλιξη του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας στην LC ( $V=a^2c \cdot \sin 60$ ) και στην Cr ( $V=abc \cdot \sin \gamma$ ) φάση. Στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται η συνύπαρξη των μοναδιαίων κυψελίδων για περίπου ~16 ώρες (σε αυτή τη θερμοκρασία) πριν από την πλήρη μετάβαση στην Cr φάση.



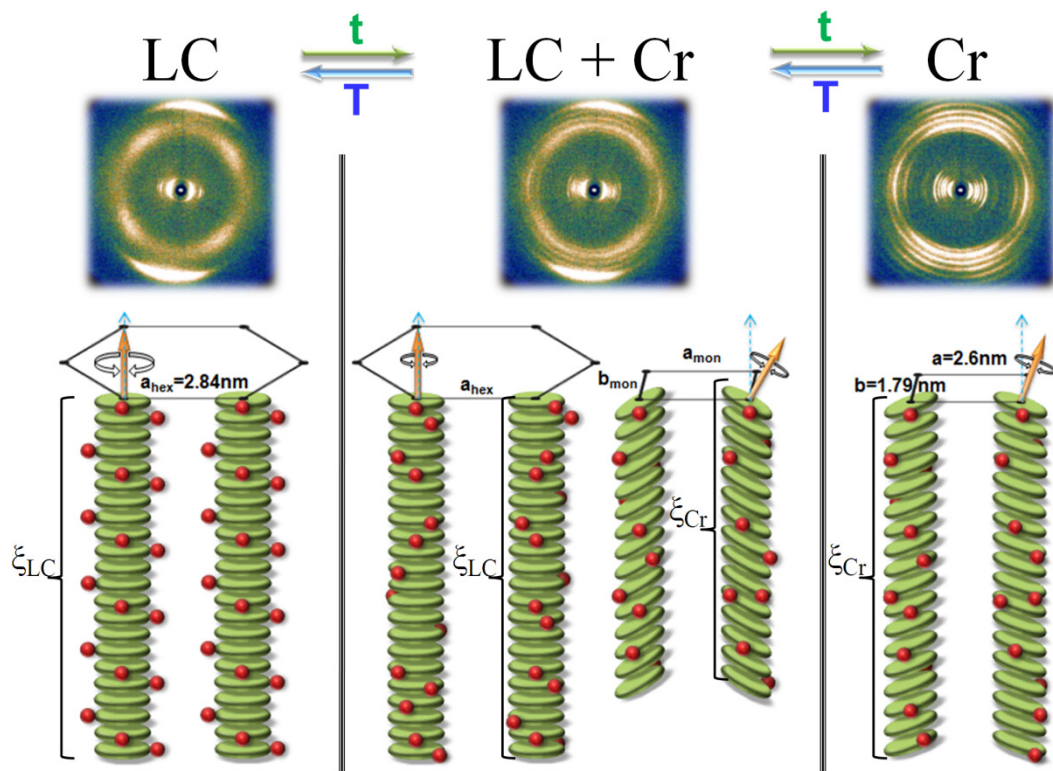
**Εικόνα 3.28:** Γραφική παράσταση της εξέλιξης των παραμέτρων του πλέγματος και του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας κατά το θερμοκρασιακό "άλμα" από αρχική θερμοκρασία 353 K, που αντιστοιχεί στην LC φάση, σε τελική θερμοκρασία 328 K η οποία ευνοεί την Cr φάση. Οι παράμετροι της εξαγωνικής και μονοκλινούς κυψελίδας αναπαρίστανται με σκιασμένα τετράγωνα και κύκλους, αντίστοιχα. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τη χρονική περιοχή όπου οι δύο μοναδιαίες κυψελίδες συνυπάρχουν.

Επιπλέον, από το πεπερασμένο πλάτος του συνόλου των ολοκληρωμένων εντάσεων κατά μήκος του μεσημβρινού άξονα μπορεί να εκτιμηθεί το μήκος συσχέτισης (correlation length),  $\xi$ , των κιονικών δομών στην LC και Cr φάση. Το αποτέλεσμα δίνεται στην Εικόνα 3.29, όπου η χρονική εξέλιξη του  $\xi$  ( $=2\pi/w$ ,  $w$  είναι το εύρος της καμπύλης στο μισό του μεγίστου) αναπαρίστανται για το ίδιο άλμα θερμοκρασίας όπως στην Εικόνα 3.28 (τελική θερμοκρασία 328 K). Σύμφωνα με την Εικόνα 3.29, στην LC φάση έχουμε σχεδόν σταθερή τιμή του μήκους συσχέτισης των δίσκων εντός των κιονικών δόμων αλλά και μια αυξανόμενη συσχέτιση των δίσκων εντός των κίωνων της Cr φάσης (από 18 δίσκους τη χρονική στιγμή  $3 \times 10^4$  s σε 22 δίσκους μετά το πέρας της μετάβασης).



**Εικόνα 3.29:** Γραφική παράσταση της εξέλιξης του χαρακτηριστικού μήκους συσχέτισης,  $\xi$ , που αντιστοιχεί στην LC (τετράγωνα) και Cr (κύκλοι) φάση ακολουθώντας θερμοκρασιακό άλμα από μία αρχική θερμοκρασία 353 K (LC φάση), σε μια τελική θερμοκρασία 328 K (Cr φάση). Τα χαρακτηριστικά μήκη υπολογίστηκαν από το πλάτος των ολοκληρωμένων εντάσεων κατά μήκος του μεσημβρινού άξονα. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τη χρονική περιοχή όπου οι δύο μοναδιαίες κυψελίδες συνυπάρχουν.

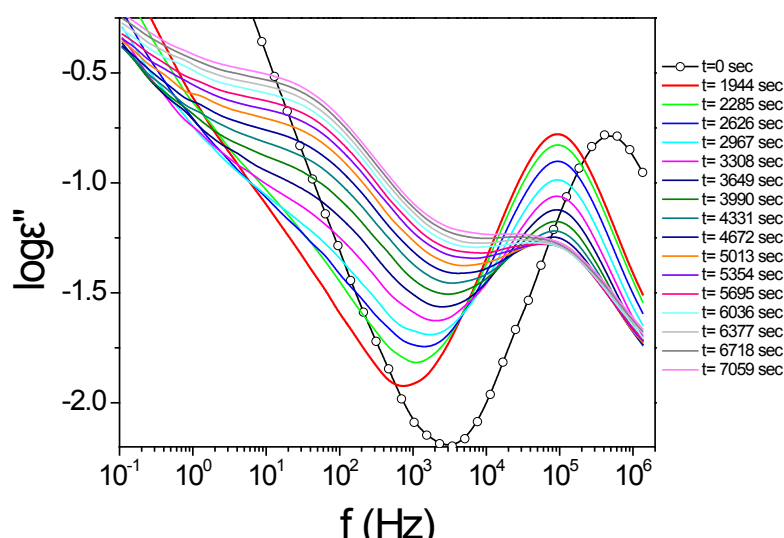
Τα αποτελέσματα από τα πειράματα της κινητικής του μετασχηματισμού LC-Cr, μαζί με τις δομικές αλλαγές, συνοψίζονται με ένα σχηματικό τρόπο στην Εικόνα 3.30. Η σχηματική αναπαράσταση απεικονίζει μία αρχική υποψυγμένη LC φάση με κιονικές δομές σε πλέγμα εξαγωνικής συμμετρίας, με κάθε κίονα να αποτελείται από περίπου  $\sim 22$  δίσκους. Η τελική Cr φάση αποτελείται από κεκλιμένους δίσκους εντός των κίωνων με τους κίονες σε μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα. Σε ενδιάμεσες χρονικές στιγμές, υπάρχουν δύο ανταγωνιστικές μοναδιαίες κυψελίδες; μια μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικής συμμετρίας με ίδιο αριθμό δίσκων στους κίονες με την αρχική LC φάση (Εικόνα 3.30) αλλά με μη συσχετιζόμενα δίπολα (Εικόνα 3.27) και μια μοναδιαία κυψελίδα σε μονοκλινές πλέγμα αποτελούμενη από μικρότερου μήκους κίονες με μη συσχετιζόμενα δίπολα (δ.λδ. αποδιοργανωμένα) (Εικόνα 3.30). Έτσι, η μετάβαση μπορεί να περιγραφεί ως ένας μετασχηματισμός από, μία μέτρια οργανωμένη δομικά, αλλά καλά οργανωμένη ηλεκτρικά LC φάση στις υψηλότερες θερμοκρασίες, σε μία καλά-οργανωμένη δομικά αλλά ηλεκτρικά αποδιοργανωμένη Cr φάση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες [1].



**Εικόνα 3.30:** Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης των φάσεων έπειτα από θερμοκρασιακό άλμα από μία υψηλή θερμοκρασία (LC) σε χαμηλότερη θερμοκρασία που ευνοεί την Cr φάση. (Αριστερά) Δύο κίονες στην υποψυγμένη LC φάση σε εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα με ισχυρή διπολική συσχέτιση (τα δίπολα παρουσιάζονται ως κόκκινες σφαίρες). (Δεξιά) Δύο κίονες από την τελική διαμορφωμένη καλά-οργανωμένη δομικά αλλά ηλεκτρικά αποδιοργανωμένη Cr φάση με κυρίαρχη την μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα. (μέση) Συνυπάρχουσες εξαγωνική και μονοκλινής κυψελίδες στους ενδιάμεσους χρόνους με μεταβλητό ενδο-κιονικό χαρακτηριστικό μήκος συσχέτισης (Εικόνα 3.29) [40].

### 3.5.3 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού με τη βοήθεια της $\Delta\Phi$

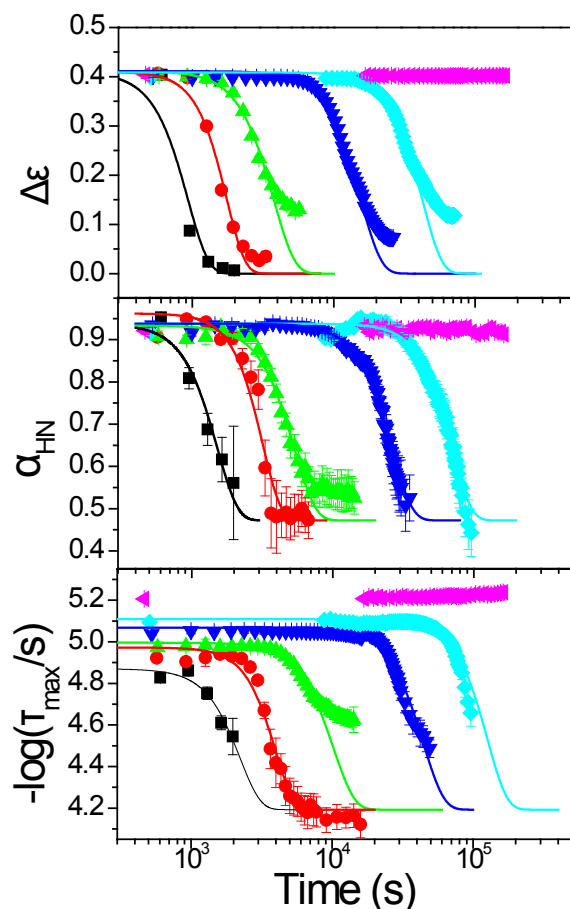
Είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί πώς αυτές οι δομικές αλλαγές γίνονται αισθητές από τη μελέτη της δυναμικής μέσω  $\Delta\Phi$  και ρεολογίας. Σε ένα πρώτο τέτοιο πείραμα ο ίδιος μετασχηματισμός φάσεων από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση μελετήθηκε με τη βοήθεια της δυναμικής των διπόλων ( $\Delta\Phi$ ). Όπως έχουμε συζητήσει, σύμφωνα με την Εικόνα 3.23, οι δύο φάσεις παρουσιάζουν σαφώς διαφορετική δυναμική. Στην LC φάση η δυναμική των διπόλων κυριαρχείται από το μηχανισμό της γρήγορης αξονικής περιστροφής των δίσκων ενώ στην Cr φάση από τους διαφορετικούς τρόπους προσανατολισμού των διπόλων σε σχέση με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η Εικόνα 3.31 απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη των φασμάτων των διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για ένα θερμοκρασιακό άλμα από μια αρχική θερμοκρασία των 353 K (LC) σε τελική θερμοκρασία 318 K (Cr). Η εικόνα επίσης παρέχει για σύγκριση το φάσμα των 353 K.



**Εικόνα 3.31:** Γραφική παράσταση της εξέλιξης των φασμάτων των διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για ένα θερμοκρασιακό άλμα από μια αρχική θερμοκρασία 353 K (LC) σε τελική θερμοκρασία 318 K (Cr). Οι κύκλοι δίνουν το φάσμα των 353 K που αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή  $t=0$  s, ενώ οι άλλες καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικούς χρόνους όπως φαίνεται στο διάγραμμα.

Το πρώτο φάσμα, μετά από 1944 s, παρουσιάζει την ίδια ισχυρή αξονική κίνηση των δίσκων όπως και το φάσμα των 353 K. Η μετάβαση στην Cr φάση αρχίζει μόνο μετά από 2285 s (σε αυτή τη θερμοκρασία) όπως παρατηρείται από τη μείωση της έντασης του "γρήγορου" μηχανισμού και τη συνακόλουθη αύξηση της έντασης του "αργού" μηχανισμού εντός της Cr φάσης. Τα φάσματα αναλύθηκαν με άθροισμα δύο HN μηχανισμών, και η εξέλιξη των παραμέτρων  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$  και  $\tau_{max}$ , που αντιστοιχεί στο "γρήγορο" μηχανισμό δίνονται στην Εικόνα 3.32. Όλες οι παράμετροι παρουσιάζουν μία σιγμοειδή μορφή. Επίσης αξίζει να σημειωθεί η

ισχυρή εξάρτηση όλων των διηλεκτρικών παραμέτρων από την τελική θερμοκρασία. Στην περίπτωση του θερμοκρασιακού άλματος σε τελική θερμοκρασία 328 K, η εμφάνιση της Cr φάσης απαιτεί χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από μία ημέρα, που υποδηλώνει το κατώτερο όριο μετασχηματισμού προς την Cr φάση (spinodal). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα του μετασχηματισμού της δομής όπως προέκυψε από τη μελέτη WAXS.

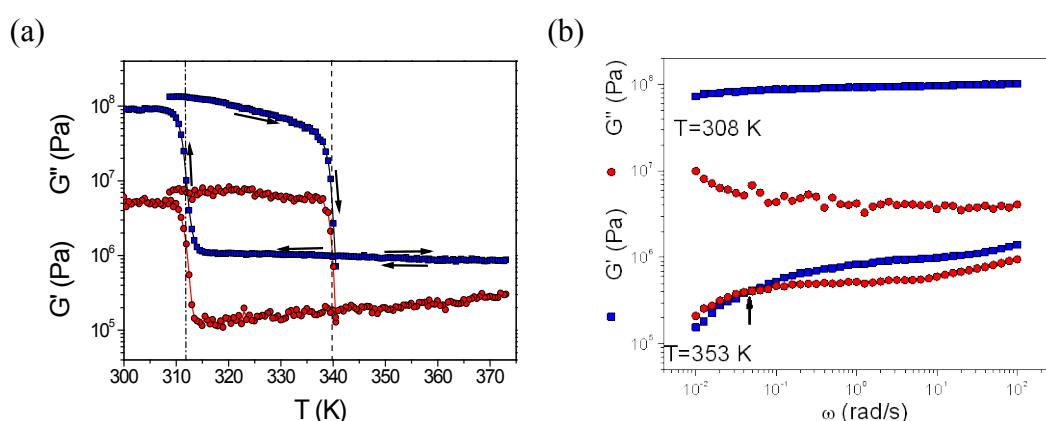


*Εικόνα 3.32: Γραφική παράσταση της εξέλιξης των HN παραμέτρων  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha_{HN}$ ,  $\tau_{max}$  που αντιστοιχούν στη γρήγορη περιστροφή των δίσκων γύρω από τον άξονα των κίωνων κατά το θερμοκρασιακό άλμα από μια αρχική θερμοκρασία (353 K, LC) σε τελική θερμοκρασία (318 K, Cr): (τετράγωνα): 313 K, (κύκλοι): 316 K, (άνω τρίγωνα): 318 K, (κάτω τρίγωνα): 321 K, (ρόμβοι): 323 K και (αριστερά τρίγωνα): 328 K. (επάνω): Διηλεκτρική ένταση, (μέση): παράμετρος της εξίσωσης HN για την κατανομή των χρόνων σε χαμηλές συχνότητες, (κάτω): χρόνος χαλάρωσης στο μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών.*

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Avrami για την ανάλυση της χρονικής εξάρτησης των παραμέτρων και τα αποτελέσματα μαζί με τον χαρακτηριστικό χρόνο μετάβασης θα συζητηθούν παρακάτω σε σχέση με την Εικόνα 3.10. Οι τιμές του εκθέτη Avrami ήταν ( $n=3\pm 0.5$ ) για όλες τις διαφορετικές παραμέτρους ( $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\tau_{max}$ ). Τέλος, η μετάβαση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως "ισοκινητική" εφόσον ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης,  $\tau_{max}$ , αλλάζει κατά περίπου μια τάξη μεγέθους κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των φάσεων.

### 3.5.4 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με τη βοήθεια της ρεολογίας

Στη συνέχεια διερευνούμε την κινητική του μετασχηματισμού LC-Cr, στηριζόμενοι στις διαφορετικές ιξωδοελαστικές ιδιότητες των δύο φάσεων. Στο πείραμα αυτό η εξέλιξη των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών της διατμητικής τάσης εξετάστηκε για θερμοκρασιακά άλματα από την ίδια αρχική θερμοκρασία (353 K) σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 3.34.



**Εικόνα 3.33:** (a) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (τρίγωνα) και μέτρου απωλειών (κύκλοι) της μηχανικής ενέργειας για το HBC-I με  $\omega=10$  rad/s κατά τη θέρμανση και ψύξη με ρυθμό 2 K/min. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν την Cr και LC μετάβαση κατά τη θέρμανση και ψύξη, αντίστοιχα. (b) Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (τετράγωνα) και απωλειών (κύκλοι) της μηχανικής ενέργειας συναρτήσει της συχνότητας για το HBC-I. Τα φάσματα ελήφθησαν κατά τις ισόθερμες μεταβολές της συχνότητας στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη Cr ( $T=308$  K) και LC ( $T=353$  K) φάση. Το βέλος δείχνει την χαρακτηριστική συχνότητα που αντιστοιχεί στη τομή του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών της μηχανικής ενέργειας.

Η γραφική παράσταση παρουσιάζει μια σιγμοειδή αύξηση και των δύο μέτρων από αρχικές τιμές της υποψυγμένης LC φάσης του HBC-I (Εικόνα 3.33a και Εικόνα 3.33b) σε τελικές τιμές που αντιστοιχούν στην τελική κρυσταλλική φάση. Αντίστοιχη εξάρτηση συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο στην περίπτωση HBC-Br (Εικόνα 3.17).

Για να εξάγουμε τη χρονική εξέλιξη και τις λεπτομέρειες της μετάβασης, υποθέτουμε ένα σύστημα δύο φάσεων (LC και Cr) των οποίων η σχετική συμβολή εξελίσσεται με το χρόνο. Η ρεολογική απόκριση τέτοιων «σύνθετων» συστημάτων μπορεί να είναι πολύ πολύπλοκη [41]. Εδώ χρησιμοποιούμε τα απλούστερα μοντέλα "παράλληλο" και σε "σειρά", που παρέχουν το ανώτερο και το κατώτερο όριο του μέτρου διάτμησης [43,44,45]. Το άνω όριο αναφέρεται στην οριακή περίπτωση της ομογενούς κατανομής της παραμόρφωσης, όπου



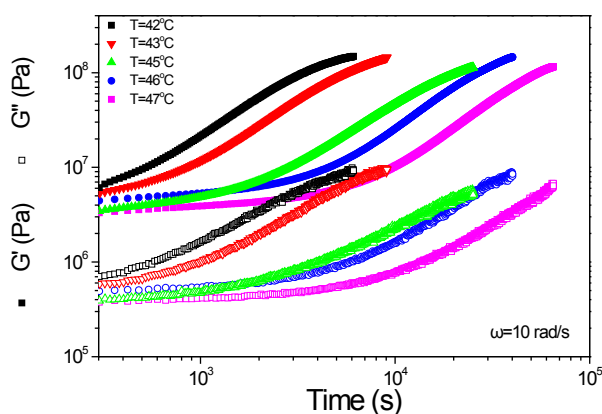
το μέτρο διάτμησης του διφασικού συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός του μέτρου των επιμέρους φάσεων μέσω της σχέσης:

$$G^* = \varphi_{Cr} G_{Cr}^* + \varphi_{LC} G_{LC}^* \quad (3.11)$$

όπου  $\varphi$  είναι το κλάσμα όγκου και Cr και LC αναφέρονται στα μέτρα της τελικής και αρχικής φάσης, αντίστοιχα. Το κάτω όριο αναφέρεται στην οριακή περίπτωση της ομογενούς κατανομής των τάσεων. Σε αυτή την περίπτωση η ενδοτικότητα του διφασικού συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός της ενδοτικότητας των επιμέρους φάσεων μέσω της σχέσης:

$$J^* = \varphi_{Cr} J_{Cr}^* + \varphi_{LC} J_{LC}^* \quad (3.12)$$

Η εξάρτηση των δεδομένων αυτών μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Avrami, ως  $\varphi_{Cr}(t)=1-\exp(-zt^n)$ , με εκθέτη ( $n \sim 1.8$ ).



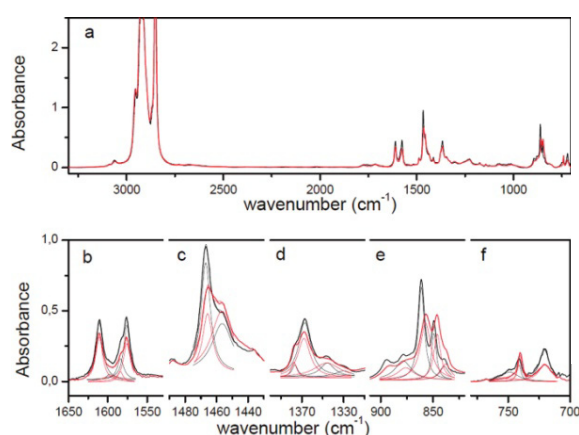
*Εικόνα 3.34: Η Εξέλιξη του μέτρου αποθήκευσης (γεμάτα-σύμβολα) και απωλειών (κενά-σύμβολα) κατά το θερμοκρασιακό άλμα από 100 °C (LC φάση) σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες στην Cr φάση: (μαύρα δεδομένα): 42 °C, (κόκκινα): 43 °C, (πράσινα): 45 °C, (μπλε): 46 °C και (μωβ) 47 °C. Η μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με  $\omega=10$  rad/s.*

### 3.5.5 Μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων με τη βοήθεια FT-IR

Έως σήμερα, παραμένει αναπάντητο το ερώτημα για το είδος των αλληλεπιδράσεων/διαμορφώσεων του μορίου που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία της κρυσταλλικής φάσης. Πιο συγκεκριμένα, δεν είναι ακόμη γνωστό αν υπεύθυνη για τη δημιουργία της κρυσταλλικής φάσης είναι η αλλαγή των διαμορφώσεων των πλευρικών αλκυλομάδων από gauche σε trans ή αν η Cr φάση δημιουργείται κυρίως με την κλίση των πυρήνων εντός των κιώνων. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα, δ.λδ. «πυρήνες-πρώτοι» ή «αλκυλομάδες-πρώτες», χρειάζεται μια τεχνική ικανή να παρακολουθεί ξεχωριστά και ταυτόχρονα τον πυρήνα και τις αλκυλομάδες. Αυτό, δεν είναι εφικτό, π.χ. με τη  $\Delta\Phi$  ή με

WAXS, αλλά, όπως θα δείξουμε, είναι εφικτό, μέσω των διαφορετικών δονήσεων των πυρήνων και αλκυλομάδων.

Για το σκοπό αυτό, η μορφή των υπερδομών των διάφορων φάσεων αλλά και τρόπος μετάβασης τους στην περίπτωση του δισκόμορφου υγρού κρυστάλλου τύπου HBC-Br, μελετήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερώδρου (FT-IR). Η Εικόνα 3.35 παριστά την απορρόφηση της υπερώδους ακτινοβολίας συναρτήσει του κυματάριθμου και τη σύγκριση των φασμάτων που ελήφθησαν εντός των διαφορετικών φάσεων (σε 303 K και 363 K εντός της Cr και LC φάσης, αντίστοιχα) οι οποίες εντοπίστηκαν προηγουμένως την WAXS.



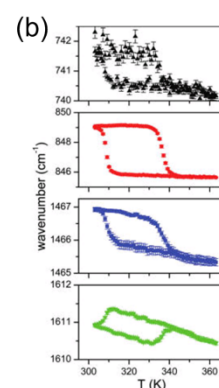
**Εικόνα 3.35:** (α) Γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει του κυματάριθμου στην περίπτωση του δισκόμορφου υγρού κρυστάλλου HBC-Br στην Cr ( $T=303$  K, μαύρη γραμμή) και LC ( $T=363$  K, κόκκινη γραμμή) φάση. (b-f) Επιλεκτική τμηματική αναπαράσταση των φασμάτων ευαίσθητων στις μεταβολές των διαμορφώσεων του μορίου κατά τη μετάβαση. Στις κορυφές πραγματοποιήθηκε προσομοίωση με συνάρτηση Lorentz (διακεκομμένες γραμμές).

Οι πιο εμφανείς διαφορές παρατηρήθηκαν σε ζώνες που αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις των υδρογόνων των αλκυλομάδων και των αρωματικών πυρήνων (Εικόνα 3.35 b-f). Έτσι, οι συγκεκριμένοι τρόποι ταλάντωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως "αποτύπωμα" των φάσεων. Αυτό, κάνει εφικτή τη μελέτη του μετασχηματισμού των φάσεων (LC/Cr) με ταυτόχρονη παρακολούθηση των αλκυλομάδων και των πυρήνων.

(a)

wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	assignment	comments
3063	C-H stretching	aromatic hydrogens of HBC <sup>32</sup>
1611	C=C stretching	outer parts of HBC disk <sup>32</sup>
1576	C=C stretching	outer parts of HBC disk <sup>32</sup>
1467	CH <sub>2</sub> deformation	trans alkyl segments <sup>22,30</sup>
1459	CH <sub>2</sub> deformation	gauche alkyl segments <sup>22,32</sup>
1377	CH <sub>2</sub> deformation	C <sub>12</sub> chain ends <sup>22,28</sup>
1367	core, CH <sub>2</sub> wagging	kinks, gtg defects in C <sub>12</sub> chains <sup>22,28</sup>
1346	core, CH <sub>2</sub> wagging	gauche gg defects in C <sub>12</sub> chains <sup>22,28</sup>
1340	CH <sub>2</sub> wagging	end gauche in C <sub>12</sub> chains <sup>22,28</sup>
1300	CH <sub>2</sub> wagging	gtg' defects in C <sub>12</sub> chains <sup>22,28</sup>
861	C-H out-of-plane bending	aromatic hydrogens of HBC <sup>22,32,33</sup>
849	C-H out-of-plane bending	aromatic hydrogens of HBC <sup>22,32,33</sup>
~750	CH <sub>2</sub> rocking	C <sub>12</sub> chains, alternating trans-gauche <sup>34</sup>
742	CH <sub>2</sub> rocking	C <sub>12</sub> chains <sup>31</sup>
720	CH <sub>2</sub> rocking	C <sub>12</sub> trans segments <sup>31</sup>

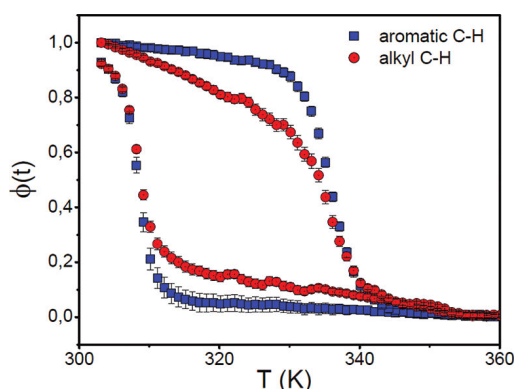
<sup>a</sup>The assignments of the C<sub>12</sub> chain vibrations are based on comparison with polyethylene and related systems.



**Εικόνα 3.36:** (α) Συγκεντρωτικός πίνακας των σημαντικότερων ζωνών απορρόφησης υπερώδους ακτινοβολίας [46]. (b) Γραφική παράσταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του κυματάριθμου των διαφορετικών τρόπων δόνησης: CH<sub>2</sub> δονήσεις αιώρησης (μαύρα άνω-τρίγωνα), C-H δονήσεις ψαλίδισης εκτός επιπέδου (κόκκινοι κύκλοι), CH<sub>2</sub> δονήσεις παραμόρφωσης (μπλε τετράγωνα) και C=C δονήσεις τάσης (πράσινα κάτω-τετράγωνα).

Συγκρίνοντας τις ζώνες φασμάτων με αυτές της βιβλιογραφίας (Εικόνα 3.36) παρατηρούμε ότι υπάρχουν δονήσεις τάσης (Εικόνα 3.35b), παραμόρφωσης (Εικόνα 3.35c), αιώρησης (Εικόνα 3.35f) και ψαλίδισης εκτός επιπέδου (Εικόνα 3.35e). Όλες οι δονήσεις παρουσιάζουν μεγάλη υστέρηση με τις τελευταίες να εμφανίζουν τις ισχυρότερες αλλαγές κατά τη μετάβαση.

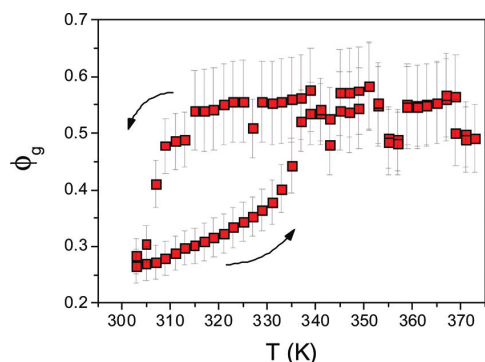
Στην Εικόνα 3.37 παρίσταται η θερμοκρασιακή εξέλιξη του κλασματικού όγκου,  $\phi(t)$ , της Cr φάσης για τις δονήσεις C–H των πυρήνων και πλευρικών ομάδων κατά το κύκλο θέρμανσης/ψύξης με ρυθμό 1 K/min. Η εξάρτηση και για τις δύο δονήσεις είναι παρόμοια.



**Εικόνα 3.37:** Θερμοκρασιακή εξάρτηση του κλασματικού όγκου της Cr φάσης, υπολογισμένου για αρωματικές (Εικόνα 3.27e, τετράγωνα) και αλκυλικές (Εικόνα 3.27c, κύκλοι) C–H δονήσεις. Τα φάσματα αναφοράς ελήφθησαν σε 363 (LC) και 303 K (Cr).

Προκειμένου να ληφθούν ποσοτικές πληροφορίες, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των φασμάτων (Εικόνα 3.35b-f) με την συνάρτηση Lorentz. Βρέθηκε (σε σύγκριση με την Εικόνα 3.36a) ότι οι κορυφές απορρόφησης 1467 και 1459  $\text{cm}^{-1}$  των δονήσεων ψαλίδισης των  $\text{CH}_2$  αντιστοιχούν σε *trans* και *gauche* διαμορφώσεις των αλκυλικών πλευρικών ομάδων, αντίστοιχα. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές απορρόφησης υπολογίστηκε το κλάσμα όγκου των *gauche* διαμορφώσεων,  $\phi_g$ , μέσω της σχέσης:  $\phi_g = (I_{1459}) / (I_{1467} + I_{1459})$ . Και τα αποτελέσματα παρίστανται στην Εικόνα 3.38.

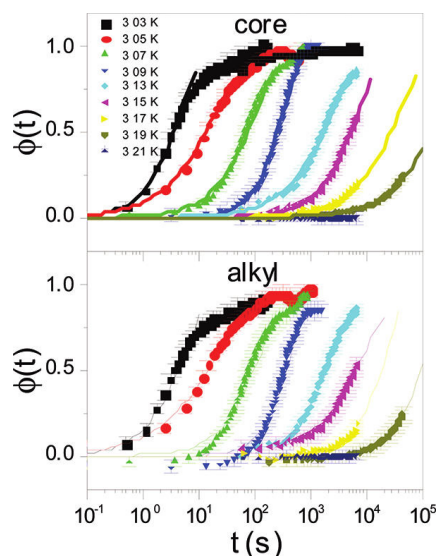
Παρατηρούμε ότι υπάρχει έντονη ομοιότητα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του  $\phi_g(t)$  με εκείνη του κλάσματος όγκου,  $\phi(t)$ , της κρυσταλλικής φάσης (Εικόνα 3.37). Επίσης, βλέπουμε πώς εντός της υγροκρυσταλλικής φάσης (LC), τα 2/3 των διαμορφώσεων είναι *gauche*. Με ελάττωση της θερμοκρασίας η τιμή αυτή μειώνεται στο 1/3 (σε χαμηλές θερμοκρασίες). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι διαμορφώσεις των αλκυλομάδων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως τα «δακτυλικά αποτυπώματα» του μετασχηματισμού των φάσεων. Υπενθυμίζουμε εδώ το πρόβλημα του ανταγωνισμού (P. G. de Gennes, Εικόνα 1.16), κατά το πακετάρισμα των μορίων, μεταξύ των εύκαμπτων πλευρικών ομάδων και των άκαμπτων αρωματικών πυρήνων. Για να απαντήσουμε το ερώτημα αυτό, στη συνέχεια



*Εικόνα 3.38: Γραφική παράσταση του κλάσματος όγκου των gauche διαμορφώσεων των αλκυλικών ομάδων συναρτήσει της θερμοκρασίας.*

πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα με ταυτόχρονη παρακολούθηση των ζωνών απορρόφησης των αρωματικών C–H δονήσεων (του πυρήνα, Εικόνα 3.35e) και των δονήσεων των πλευρικών αλκυλομάδων (Εικόνα 3.35c).

Όπως και στα πειράματα WAXS, ΔΦ και ρεολογίας, η κινητική του σχηματισμού της Cr φάσης μελετήθηκε πραγματοποιώντας θερμοκρασιακά άλματα από μία αρχική θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην LC φάση σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες όπου ευνοείται η κρυσταλλική φάση. Τα αποτελέσματα ως προς τον κλασματικό όγκο  $\phi_{Cr}$  παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.39.



*Εικόνα 3.39: Γραφική παράσταση της εξέλιξης του κλασματικού όγκου της Cr φάσης, υπολογισμένου για (πάνω) αρωματικές C–H (Εικόνα 3.35e) και (κάτω) αλκυλικές (Εικόνα 3.35c) δονήσεις. Τα διαφορετικά χρώματα συμβολίζουν τις διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες. Οι γραμμές αντιστοιχούν σε προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Avrami (Εξ. 3.13)*

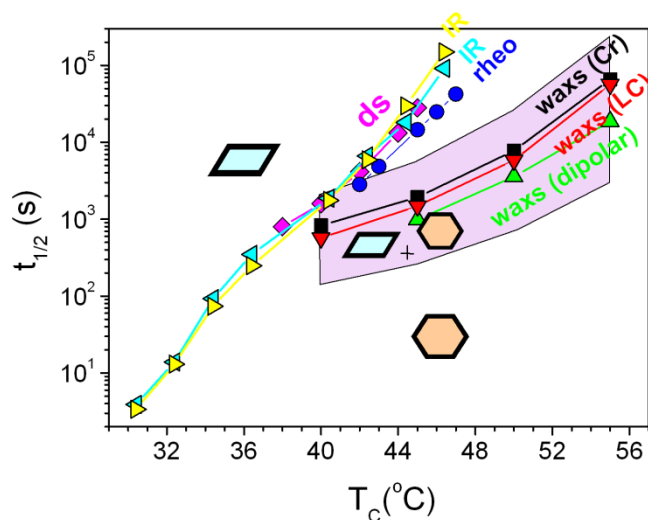
Στην Εικόνα 3.39 γίνεται η σύγκριση της εξέλιξης του κλασματικού όγκου της Cr φάσης (χαρακτηριστική σιγμοειδής εξάρτηση) για απορρόφηση εξαιτίας των δονήσεων C–H των πυρήνων και για δονήσεις C–H των αλκυλομάδων. Για τον υπολογισμό του χαρακτηριστικού χρόνου μετάβασης,  $t_{1/2}$ , στα δεδομένα έγινε η προσομοίωση της εξίσωσης Avrami:

$$\phi(t) = \phi_0 + (\phi_\infty - \phi_0) \left( 1 - \exp \left( - \ln 2 \left( t/t_{1/2} \right)^n \right) \right) \quad (3.13)$$

όπου  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_\infty = 0$  αποτελούν τις κανονικοποιημένες τιμές κλασματικού όγκου της Cr φάσης στις χρονικές στιγμές  $t = 0$  και  $\infty$ , αντίστοιχα,  $t_{1/2}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος μετάβασης και  $n$  ο εκθέτης Avrami. Η εξίσωση Avrami περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα μέχρι τιμή του κλασματικού όγκου  $\sim 0.8$ , ενώ ο εκθέτης  $n = 1$  (χαρακτηριστικό μεταβάσεων πρώτης τάξης). Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών χρόνων,  $t_{1/2}$ , συμπεριλαμβάνονται στην Εικόνα 3.40 και θα σχολιαστούν πιο κάτω.

### 3.5.6 Κινητικός χάρτης μετασχηματισμού των φάσεων

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι,  $t_{1/2}$ , που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Avrami για τον μετασχηματισμό φάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας (WAXS), της μεταβολής της δυναμικής των δίσκων ( $\Delta\Phi$ ), της μεταβολής των ιξωδοελαστικών χαρακτηριστικών και των δονήσεων C–H που ανήκουν στον πυρήνα και στις πλευρικές αλκυλομάδες συγκρίνονται στην Εικόνα 3.40. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.40, σε όλες τις περιπτώσεις οι χαρακτηριστικοί χρόνοι είναι μεγαλύτεροι στις υψηλές θερμοκρασίες, πράγμα που υποδηλώνει ότι οι διαφορετικές τεχνικές «παρακολουθούν» την ίδια μετάβαση φάσεων η οποία περιγράφεται από ένα μηχανισμό



**Εικόνα 3.40:** Γραφική παράσταση του χαρακτηριστικού χρόνου μετασχηματισμού των φάσεων LC-Cr όπως προέκυψε από την ανάλυση Avrami: (i) εξασθένιση των συσχετισμών τύπου διπόλου-διπόλου στην LC φάση (WAXS, άνω τρίγωνα), (ii) εξασθένιση των ενδο-κιονικών συσχετίσεων στην LC φάση (WAXS, κάτω τρίγωνα), (iii) ενδο-κιονικές συσχετίσεις της αναπτυσσόμενης Cr φάσης (WAXS, τετράγωνα), (iv) μέτρο διάτμησης (ρεολογία, κύκλοι), (v) διηλεκτρική απόκριση ( $\Delta\Phi$ , ρόμβοι), (vi) δονήσεις εκτός επιπέδου των C–H των πυρήνων (IR, κίτρινα τρίγωνα) και δονήσεις C–H των αλκυλομάδων (IR, κυανή τρίγωνα) συναρτήσει της τελικής θερμοκρασίας. Οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι. Οι διακεκομμένες γραμμές περιβάλλουν την χρονική περιοχή από την έναρξη έως και τη λήξη των αλλαγών της δομής όπως αυτή παρατηρήθηκε μέσω των πειραμάτων WAXS. Τα δύο σχηματικά παριστούν τις διαφορετικές μοναδιαίες κυψελίδες (εξαγωνική/μονοκλινή) στους μικρούς/μεγάλους χρόνους, αντίστοιχα, καθώς και τη συνύπαρξή τους στα ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα.

πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων της Cr φάσης. Ωστόσο, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι από τα διαφορετικά πειράματα δεν συμπίπτουν. Όπως αναφέρθηκε, ο ταχύτερος μετασχηματισμός είναι δομικός και αναφέρεται στην απώλεια της συσχέτισης των διπόλων εντός της υποψυγμένης LC φάσης. Στη συνέχεια, παρατηρείται η απώλεια της ενδο-κιονικής συσχέτισης των δίσκων της LC φάσης (όπως αναμένεται, η εξέλιξη των ισημερινών κορυφών σκέδασης είναι ταυτόσημη με την απώλεια της ενδο-κιονικής συσχέτισης των δίσκων στον μεσημβρινό άξονα). Ακολουθεί χρονικά η ανάπτυξη των ενδο-κιονικών συσχετισμών εντός της Cr φάσης (κεκλιμένοι δίσκοι) με λίγο μεγαλύτερους χρόνους. Από την άλλη πλευρά, οι χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες που προκύπτουν από τη ΔΦ, τη FT-IR και τη ρεολογία, είναι μεγαλύτερες και παρουσιάζουν ισχυρότερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με το μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι συνδέονται με την τελική θερμοκρασία "κρυστάλλωσης" μέσω της σχέσης:

$$t_{1/2} = \tau_0^* \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T_c}\right) \quad (3.14)$$

όπου  $\tau_0^*$  είναι μια σταθερά, ο πρώτος εκθετικός όρος αναφέρεται στον όρο της διάχυσης (Εξ. 3.6) και έχει τη συνήθη εξάρτηση VFT, ενώ ο δεύτερος εκθετικός όρος αναφέρεται στο φράγμα πυρηνογέννησης,  $\Delta G^*$ , και δίνει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που απαιτείται για το σχηματισμό της νέας φάσης. Η τελευταία προκύπτει από τη γραφική παράσταση  $\ln t_{1/2} - \ln \tau_0^* - B/(T - T_0)$  συναρτήσεως του  $1/T$  και ανέρχεται σε  $4.4 \pm 0.5$  eV από την μελέτη της δομής (WAXS), σε  $5.6 \pm 0.2$  eV της FT-IR και σε  $4.8 \pm 0.3$  και  $5.2 \pm 0.4$  eV της ΔΦ και ρεολογίας, αντίστοιχα. Οι διαφορές στα ενεργειακά φράγματα ενεργοποίησης προκύπτουν κυρίως από την αργή κινητική στις υψηλότερες θερμοκρασίες της ΔΦ και ρεολογίας. Αναφορικά με την αβεβαιότητα στον άξονα των θερμοκρασιών αυτή είναι: 0.02 K (ΔΦ), 0.2 K (WAXS) και 0.5 K (ρεολογία) ενώ η αβεβαιότητα στους χαρακτηριστικούς χρόνους είναι περίπου διπλάσια από το μέγεθος των συμβόλων. Ένα από τα υψηλότερα φράγματα ενεργοποίησης εμφανίζεται στη ρεολογία. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό αν λάβουμε υπόψη τις διαφορετικές μορφές των αναπτυσσόμενων αντικειμένων; τα ραβδοειδή αντικείμενα της κρυσταλλικής φάσης που περιβάλλονται από την υγροκρυσταλλική φάση είναι πιθανό να "αντιλαμβάνονται" διαφορετικά την εξωτερική τάση. Η απότομη αύξηση του μέτρου διάτμησης κατά τη διάρκεια των ρεολογικών πειραμάτων της κινητικής (με εκθέτη  $n \sim 1.8$ ), υποδηλώνει την ανάπτυξη και τελικά την "πρόσκρουση" διαφορετικών περιοχών

αποτελούμενων από ανισότροπα αντικείμενα της κρυσταλλικής φάσης. Κατά συνέπεια, η κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων από τη ρεολογία και WAXS μπορούν να διαφέρουν.

Συμπερασματικά, η μελέτη του μετασχηματισμού των φάσεων φανέρωσε συνύπαρξη LC/Cr φάσεων για μεγάλα χρονικά διαστήματα με ασθενή ενεργειακά φράγματα πυρηνογένεσης καθώς και την απουσία άλλων "ενδιάμεσων" φάσεων. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε αντίθεση με παρόμοια πειράματα κινητικής που πραγματοποιήθηκαν σε ένα dimethoxy-HBC (με τα 2 δίπολα να βρίσκονται τώρα σε θέσεις *meta*) [48]). Στο τελευταίο σύστημα εμφανίστηκε μια ενδιάμεση μετασταθής κατάσταση πριν την τελική μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα. Τα ακόμη χαμηλότερα ενεργειακά φράγματα που σχετίζονται με την εμφάνιση της μοναδιαίας κυψελίδας και της τελικής κρυσταλλικής φάσης (1 και 2.5 eV, αντίστοιχα) είναι πιθανόν υπεύθυνα γι' αυτή τη διαφοροποίηση. Τέλος, η FT-IR μελέτη απέδειξε ότι η μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση γίνεται ταυτόχρονα και για τους πυρήνες και για τις πλευρικές αλκυλομάδες.

### 3.6 Συμπεράσματα κινητικής μελέτης του μετασχηματισμού των φάσεων

Η σαφής διαφορά στο επίπεδο των μοναδιαίων κυψελίδων, της δυναμικής των διπόλων και των εξωδοελαστικών ιδιοτήτων των δύο κιονικών φάσεων των ειδικά τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα ΔΥΚ του τύπου *hexa-peri-hexabenzocoronene*, χρησιμοποιήθηκαν ως "αποτυπώματα" των καθαρών φάσεων και επέτρεψαν τη διερεύνηση των μονοπατιών και του μηχανισμού σχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης από την υγροκρυσταλλική φάση. Όλες οι μελέτες έδειξαν την ύπαρξη ενός μηχανισμού πυρηνογένεσης και ανάπτυξης (*nucleation and growth*) της νεοσύστατης κρυσταλλικής φάσης σε βάρος της αρχικής υγροκρυσταλλικής φάσης. Η μετάβαση εμπεριέχει την υποψυγμένη υγροκρυσταλλική φάση που ακολουθείται από τη συνύπαρξη φάσεων, και την τελική κρυσταλλική φάση με τους κίονες να αποτελούνται από κεκλιμένους δίσκους καθώς και την απουσία ενδιάμεσων μετασταθών καταστάσεων.

Η μελέτη της δυναμικής εντόπισε μια ιεραρχία στις χρονικές κλίμακες κατά τη διάρκεια της μετάβασης φάσης που εμπεριέχει τη γρήγορη αποδιοργάνωση των διπολικών συσχετισμών στην υποψυγμένη υγροκρυσταλλική φάση και την αργότερη αύξηση των ενδο-

κιονικών συσχετισμών των κεκλιμένων δίσκων στην τελική κρυσταλλική φάση. Έτσι, η μετάβαση μπορεί να περιγραφεί ως ένας μετασχηματισμός από μια *δομικά ασθενώς οργανωμένη* αλλά *ηλεκτρικά καλά οργανωμένη* υγροκρυσταλλική φάση σε μία *δομικά καλά-οργανωμένη* αλλά *ηλεκτρικά αποδιοργανωμένη* κρυσταλλική φάση.

Η μελέτη της μετάβασης με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FT-IR έδειξε ότι μεταξύ των διάφορων τρόπων δόνησης, η εκτός επιπέδου δόνηση τύπου ψαλίδισης C–H δίνει μια σαφή εικόνα του μετασχηματισμού των φάσεων. Επιπλέον, οι διαμορφώσεις (*gauche/trans*) των πλευρικών αλυσίδων αποτελούν ένα αρκετά ευαίσθητο τρόπο ανίχνευσης του μετασχηματισμού των φάσεων. Περίπου 2/3 και 1/3 των *gauche* διαμορφώσεων βρίσκονται εντός της υγροκρυσταλλικής και κρυσταλλικής φάσης, αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε ότι ο μετασχηματισμός των φάσεων ακολουθεί τον μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων, σε καλή συμφωνία με άλλες ανεξάρτητες τεχνικές (ΔΦ, ρεολογία και WAXS). Ακόμη, οι πανομοιότυποι χαρακτηριστικοί χρόνοι μετάβασης των δονήσεων C–H των αρωματικών πυρήνων και των πλευρικών αλκυλομάδων υποδηλώνουν ότι το πακετάρισμα τόσο των πυρήνων όσο και των πλευρικών ομάδων οδηγεί *ταυτόχρονα* στο σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης.

Η μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων έδειξε επίσης μια αύξηση του φράγματος της πυρηνογέννησης (κατά 12 και 21 % στη ΔΦ και ρεολογία, αντίστοιχα), αντανακλώντας τη διαφορετική σύζευξη των υπερμοριακών προσανατολισμών και δομών στο εξωτερικό ηλεκτρικό και μηχανικό πεδίο, αντίστοιχα.

### 3.7 Αναφορές

---

- [1] Ochenfeld, C.; Brown, S. P.; Schnell, I.; Gauss, J.; Spiess, H. W., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2597 (2001).
- [2] Mounet, N.; Marzari, N., *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005).
- [3] Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H. W.; Dou, X.; Müllen, K., *Phys. Re. Lett.* **100**, 107801 (2008).
- [4] Glüssen, B.; Kettner, A.; Wendorff, J. H., *J. Non-Cryst. Solids* **241**, 113 (1998).
- [5] Möller, M.; Wendorff, J. H.; Werth, M.; Spiess, H. W., *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 295 (1994).



- [6] Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., *Adv. Mater.* **22**, 1403 (2010).
- [7] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [8] Lin, W.; Moon, K.-S.; Wong, C. P., *Adv. Mater.* **21**, 2421 (2009).
- [9] Katrusiak, A., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4366 (1996).
- [10] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1978).
- [11] McCarthy, T. F.; Witteler, H.; Pakula, T.; Wegner, G., *Macromolecules* **28**, 8350 (1995).
- [12] Gibbons, D. F., *Phys. Rev.* **112**, 136 (1958).
- [13] Negishi, H.; Kuroiwa, Y.; Akamine, H.; Aoyagi, S.; Sarrada, A.; Shobu, T.; Negishi, S.; Sasaki, M., *SolidStateCommun.* **125**, 45 (2003).
- [14] Tian, Z.; Duan, H.; Ren, X.; Lu, C.; Li, Y.; Song, Y.; Zhu, H.; Meng, Q., *J. Phys. Chem. B* **113**, 8278 (2009).
- [15] de Souza, M.; Brühl, A.; Müller, J.; Foury-Leylekian, P.; Moradpour, A.; Pouget, J.-P.; Lang, M., *Physica B* **404**, 494 (2009).
- [16] Mary, T. A.; Evans, J. S. O.; Vogt, T.; Sleight, A. W., *Science* **272**, 90 (1996).
- [17] Suleimanov, R. A.; Abdullaev, N. A., *Carbon* **31**, 1011 (1993).
- [18] Schelling, P. K.; Keblinski, P., *Phys. Rev. B* **68**, 035425 (2003).
- [19] Yang, C.; Wang, X.; Omary, M. A., *Angew. Chem.* **121**, 8538 (2009).
- [20] Goodwin, A. L.; Calleja, M.; Conterio, M. J.; Dove, M. T.; Evans, J. S. O.; Keen, D. A.; Peters, L.; Tacker, M. G., *Science* **319**, 794 (2008).
- [21] Möller, M.; Wendorf, J. H.; Werth, M.; Spiess, H. W., *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 295 (1994).
- [22] Lifshitz, I. M., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **22**, 475 (1952).
- [23] Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K., *Chem. Rev.* **107**, 718 (2007).

- [24] Feng, X.; Liu, M.; Pisula, W.; Takase, M.; Li, J.; Müllen, K., *Adv. Mater.* **20**, 2684 (2008).
- [25] Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K., *Adv. Mater.* **21**, 209 (2009).
- [26] Jackson, J. D., *Classic electrodynamics 3<sup>rd</sup> edition*, printed in USE, (1998).
- [27] Bondi, A. J., *Phys. Chem.* **68**, 441-451 (1964).
- [28] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M., in *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Berlin, (2006).
- [29] Elmahdy, M. M.; Dou, X.; Mondeshki, M.; Floudas, G.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5311-5319 (2008).
- [30] Larson, R. G.; Winey, K. I.; Patel, S. S.; Watanabe, H.; Bruinsma, R., *Rheol. Acta* **32**, 245-253 (1993).
- [31] Colby, R. H.; Ober, C. K.; Gillmor, J. R.; Connelly, R. W.; Duong, T.; Galli, G.; Laus, M., *Rheol. Acta.* **36**, 498-504 (1997).
- [32] Hansen, M. R.; Feng, X.; Macho, V.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Floudas, G., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 257801 (2011).
- [33] Möller, M.; Wendorff, J. H.; Werth, M.; Spiess, H. W., *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 295-299 (1994).
- [34] Vallerien, S. U.; Werth, M.; Kremer, F.; Spiess, H. W., *Liq. Cryst.* **8**, 889 (1990).
- [35] (a): Glösen, B.; Kettner, A.; Kopitzke, J.; Wendorff, J. H., *J. Non-Cryst. Solids* **241**, 113-120 (1998). (b): Ngai, K. L., *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 1-7 (1996). (c): Groothues, H.; Kremer, F.; Collard, D. M.; Lillya, C.P., *Liq. Cryst.* **18**, 117-121 (1995). (d): Möller, M.; Wendorff, J. H.; Werth, M.; Spiess, H. W.; Bengs, H.; Karthaus, O.; Ringsdorf, H., *Liq. Cryst.* **17**, 381-395 (1994). (e): Palacios, B.; de la Fuente, M. R.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Liq. Cryst.* **25**, 481-485 (1998). (f): Yildirim, Z.; Wübbenhorst, M.; Mendes, E.; Picken, S. J.; Paraschiv, I.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2622-2628 (2005). (g): Kruglova, O.; Mendes, E.; Yildirim, Z.; Wübbenhorst, M.; Mulder, F. M.; Stride, J.A.; Picken, S. J.; Kearley, G. J., *Chem. Phys. Chem.* **8**, 1338-1344 (2007).

- [36] Kremer, F.; Schönhals, A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*; (Eds) Springer: Berlin, (2002).
- [37] Kozak, A.; Moscicki, J.K.; Williams, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **201**, 1 (1991).
- [38] Götz, S.; Stille, W.; Strobl, G.; Scheuermann, H., *Macromolecules* **26**, 1520 (1993).
- [39] (a) Haase, N.; Grigoriadis, C.; Butt, H. J.; Müllen, K.; Floudas, G., *J Phys Chem B* **115**, 5807 (2011). (b) Roland C. M.; Bogoslovov, R. B.; Casalini, R.; Ellis, A. R.; Bair, S.; Rzoska, S. J.; Czuprynski, K.; Urban, S., *J. chem. Phys.* **128**, 224506 (2008).
- [40] Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., *Soft Matter* **7**, 4680 (2011).
- [41] Avrami, M. J.; *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
- [42] Alig, I.; Tadjbakhsh, S.; Floudas, G.; Tsitsilianis, C., *Macromolecules* **31**, 6917 (2008).
- [43] Floudas, G.; Pakula, T.; Fischer, E.W.; Hadjichristidis, N.; Pispas, S., *Acta Polymer.* **45**, 176 (1994).
- [44] Floudas, G.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Chu, B., *Eur. Lett.* **50**, 182 (2000).
- [45] Coppola, S.; Grizzuti, N.; Floudas, G.; Vlassopoulos, D., *J. Rheol.* **51**, 1007 (2007).
- [46] Papadopoulos, P.; Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14919 (2011).
- [47] Dou, X.; Mondeshki, M.; Floudas, G.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5311 (2008).
- [48] Elmahdy, M. M.; Mondeshki, M.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Müllen, K.; Floudas, G., *J. Chem. Phys.* **131**, 114704 (2009).

## 4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### Επίδραση της συμμετρίας και της διπολικής ροπής στις ιδιότητες ΡΥΚ

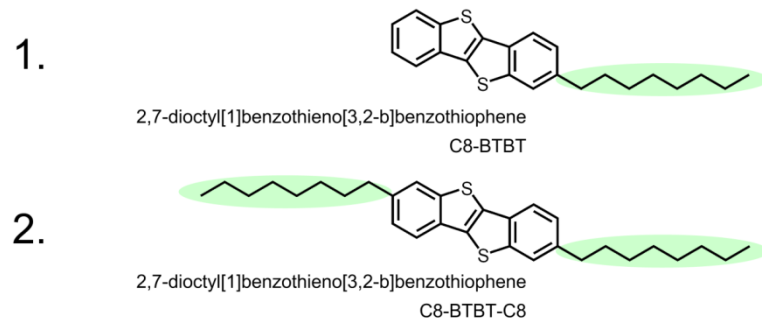
#### 4.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθούν οι ιδιότητες ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων τύπου ΒΤΒΤ (τα μόρια αυτά αποτελούνται από μακρόστενο πυρήνα τύπου ΒΤΒΤ και φέρουν διαφορετικούς πλευρικούς υποκαταστάτες) σε αντιδιαστολή με τα δισκόμορφα μόρια του τύπου ΗΒC. Με μείωση της θερμοκρασίας ή με αύξηση της πυκνότητας τα μόρια ΒΤΒΤ οργανώνονται σε φυλλοειδείς δομές, με διαχωρισμό σε επίπεδα που αποτελούνται από τους πλευρικούς υποκαταστάτες και τους πυρήνες. Στο εσωτερικό των επιπέδων των πυρήνων τα μόρια παρουσιάζουν διδιάστατη οργάνωση μορφής "ψαροκόκαλου", με αποτέλεσμα να ευνοείται η αγωγή φορέων σε δύο διαστάσεις, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερες τιμές της ευκινησίας σε σχέση με μόρια ΗΒC. Οι μεγάλες τιμές της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας οφείλονται στη μικρότερη επίδραση των ατελειών κατά μήκος της διδιάστατης διαδρομής μεταφοράς των φορέων, σε σύγκριση με τις μονοδιάστατες κιονικές δομές των ΗΒC. Όμως, παρά τη μεγάλη σημασία των μορίων ΒΤΒΤ, δεν έχουν μελετηθεί οι θερμοδυναμικές, ιξωδοελαστικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες, σημαντικές κατά τη χρήση τους στην κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως κατευθυντήριες γραμμές για τη σχεδίαση και κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών, ιδίως κατά τη διέλευση μεταξύ των διαφορετικών μεσοφάσεων [1].

Στην παρούσα ενότητα θα εξεταστούν: (α) η επίδραση της συμμετρίας της υποκατάστασης του πυρήνα, (β) η επίδραση της διπολικής ροπής στη σταθερότητα των φάσεων, καθώς και (γ) η κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων.

#### 4.2 Μελέτη Α: Μελέτη της επίδρασης της συμμετρίας του μορίου στις ιδιότητες των ΡΥΚ

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μιας σειράς κατάλληλα τροποποιημένων με πλευρικούς υποκαταστάτες, ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων (Ερευνητική Ομάδα του καθ. Yves H. Geerts, Laboratoire de Chimie des Polymères, Brussels, Belgium) (Εικόνα 4.1).

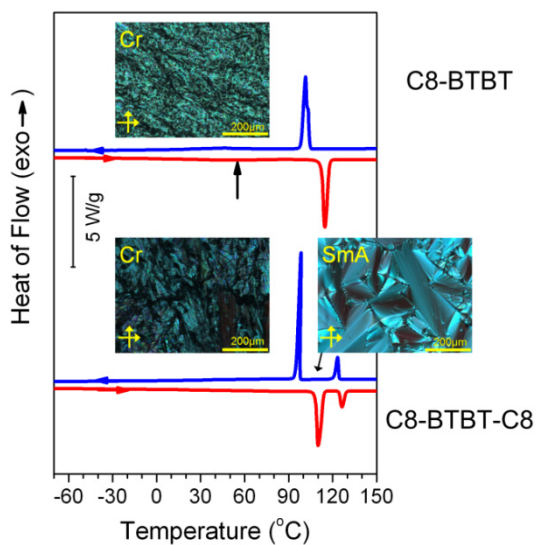


*Εικόνα 4.1: Χημική δομή των μορίων C8-BTBT και C8-BTBT-C8.*

Το συμμετρικό μόριο C8-BTBT-C8 έχει μελετηθεί στο παρελθόν ως προς τη δομή και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες από την ομάδα του Ebata [2]. Αντίθετα, το ασύμμετρο μόριο C8-BTBT μελετάται εδώ για πρώτη φορά. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, το C13-BTBT μελετήθηκε από τον Halik και την ομάδα του [3] ως προς την οργάνωση σε λεπτά υμένια και την ευκινησία των φορέων. Και στις δύο περιπτώσεις τα μόρια χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή OFET χωρίς προηγούμενη γνώση των θερμοδυναμικών, ιξωδοελαστικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων.

#### 4.2.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και αυτο-οργάνωση των BTBT μορίων

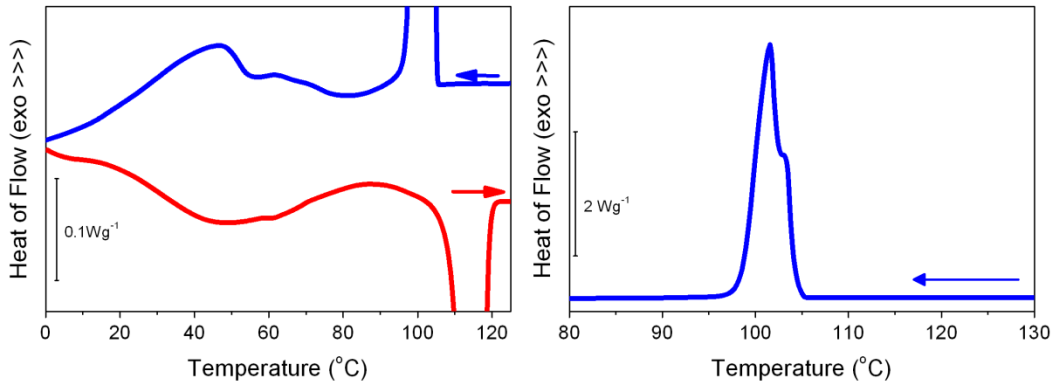
Οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων διερευνήθηκαν με ΔΘΣ. Η Εικόνα 4.2, παρουσιάζει τη μεταβολή της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το ασύμμετρο C8-BTBT και το συμμετρικό C8-BTBT-C8.



*Εικόνα 4.2: Καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min για τους ειδικά τροποποιημένους ραβδόμορφους υγρούς κρυστάλλους C8-BTBT (πάνω) και C8-BTBT-C8 (κάτω). Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση της μεταβολής της θερμοκρασίας. Το κατακόρυφο βέλος στην περίπτωση του C8-BTBT μορίου, δείχνει μια ευρεία μετάβαση μεταξύ δύο κρυσταλλικών φάσεων. Οι εικόνες από το ΠΟΜ που παρουσιάζονται αντιστοιχούν στην Cr φάση για  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  στην περίπτωση του C8-BTBT μορίου και στις Cr και SmA φάσεις του C8-BTBT-C8 μορίου σε  $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , αντίστοιχα.*

Το θερμοδιάγραμμα στην περίπτωση του ασύμμετρου C8-BTBT, παρουσιάζει μια ισχυρή ενδόθερμη κορυφή που σχετίζεται με τη μετάβαση από την κρυσταλλική (Cr) στην

ισοτροπική (I) φάση στους 114.8 °C. Επιπλέον, μια ευρεία ενδόθερμη κορυφή (στην πραγματικότητα είναι μια διπλή κορυφή, όπως φαίνεται Εικόνα 4.3) βρέθηκε περίπου στους 55 °C,



**Εικόνα 4.3:** Θερμοδιάγραμμα του C8-BTBT σε μεγέθυνση κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min σε διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Στη δεξιά εικόνα μπορούμε να παρατηρήσουμε την ασυμμετρία της εξώθερμης κορυφής κατά τη μετάβαση I/Cr. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση μεταβολής της θερμοκρασίας.

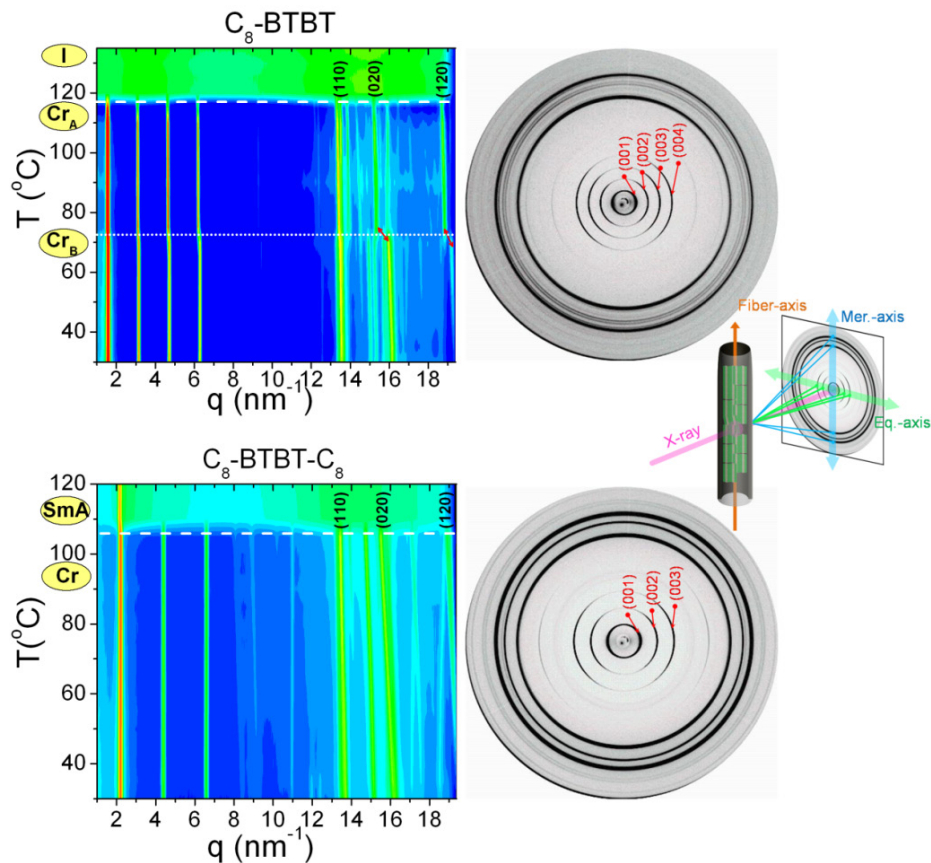
η οποία συνδέεται με ένα δομικό μετασχηματισμό εντός της κρυσταλλικής φάσης. Στο συμμετρικό C8-BTBT-C8, σχηματίζεται μία SmA μεσοφάση μεταξύ της κρυσταλλικής και ισοτροπικής φάσης όπως προέκυψε από εικόνες POM και WAXS (θα παρουσιαστούν πιο κάτω). Τα αποτελέσματα της ΔΘΣ ως προς τους μετασχηματισμούς των φάσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1:** Θερμοδυναμικές ιδιότητες και θερμοκρασίες μετάβασης κατά το κύκλο θέρμανσης με ρυθμό 10 K/min.

Μόριο	Μετασχηματισμός φάσεων	Θερμοκρασία της μετάβασης [°C]	Μεταβολή της ενθαλπίας [Jg <sup>-1</sup> ]
C8-BTBT	Cr <sub>B</sub> → Cr <sub>A</sub>	~55.0	19.0
	Cr <sub>A</sub> → I	114.8	82.6
C8-BTBT-C8	Cr → SmA	110.1	67.8
	SmA → I	126.4	16.1

Η μορφολογία μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (WAXS) από εφελκυσμένες ίνες και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη βοήθεια των διδιάστατων εικόνων (2D-WAXS) και της διδιάστατης απεικόνισης της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μέτρου του κυματανύσματος σκέδασης,

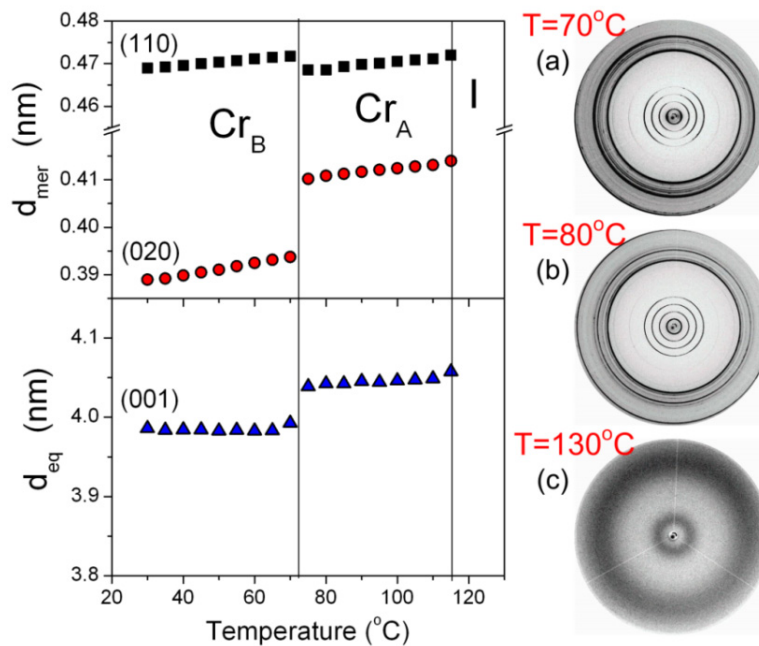
$q$ , (contour plots) Εικόνα 4.4. Οι εικόνες 2D-WAXS έδειξαν μια σειρά ισχυρών ανακλάσεων στον ισημερινό (001) και στο μεσημβρινό άξονα. Οι τελευταίες αντιστοιχούν στις (110), (020) και (120) ανακλάσεις μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας. Από το εύρος της (001) ανάκλασης, εκτιμήθηκε το μέγεθος των κόκκων (grains) με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer ( $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ , όπου  $K$  είναι μία σταθερά,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- $X$ ,  $\theta$  η γωνία και  $\beta$  το εύρος της ανάκλασης στο ήμισυ του μεγίστου (εκφραζόμενη σε ακτίνια)). Οι κόκκοι ανέρχονται σε 36 και 46 nm για το C8-BTBT και C8-BTBT-C8, αντίστοιχα. Επιπλέον, στην περίπτωση του C8-BTBT, είναι εμφανής μια μετάβαση φάσεων περίπου σε  $T=70$  °C (η θερμοκρασία αυτή είναι διαφοροποιημένη, σε σχέση με τη θερμοκρασία της αντίστοιχης μετάβασης στη  $\Delta\Phi\Sigma$ , εξαιτίας των διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης).



**Εικόνα 4.4:** (Αριστερά) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων- $X$  που αντιστοιχούν στις φάσεις του C8-BTBT (πάνω) και του C8-BTBT-C8 (κάτω). Παρόμοιες ανακλάσεις παρατηρήθηκαν και αναφέρονται με παρενθέσεις. Οι οριζόντιες λευκές διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης και η λευκή διακεκομμένη με τελείες γραμμή, στην περίπτωση του C8-BTBT μορίου, υποδεικνύει το μετασχηματισμό  $Cr_A$  σε  $Cr_B$ . (Δεξιά) Διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων- $X$  από εφελκυσμένη ίνα σε  $T=60$  °C κατά το κύκλο της θέρμανσης, που αντιστοιχούν στην  $Cr_B$  φάση του C8-BTBT (πάνω) και στην Cr φάση του C8-BTBT-C8 (κάτω). Οι κύριες ανακλάσεις ( $hkl$ ) επίσης έχουν σημειωθεί.

Η κρυσταλλική δομή του C8-BTBT χαρακτηρίζεται από μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα, με παραμέτρους  $a=0.588$  nm,  $b=0.825$  nm,  $c=4.01$  nm και  $\beta=92.5^\circ$  για θερμοκρασίες μικρότερες των  $70^\circ\text{C}$  και με παραμέτρους  $a=0.578$  nm,  $b=0.825$  nm,  $c=4.06$  nm και  $\beta=94^\circ$  στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Στη συνέχεια αναφερόμαστε στις δύο κρυσταλλικές μονοκλινείς φάσεις του C8-BTBT ως  $Cr_B$  και  $Cr_A$ , αντίστοιχα. Στην περίπτωση του C8-BTBT-C8, η μοναδιαία κυψελίδα είναι επίσης μονοκλινής με παραμέτρους  $a=0.585$  nm,  $b=0.789$  nm,  $c=2.87$  nm και  $\beta=91.45^\circ$ , σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [4].

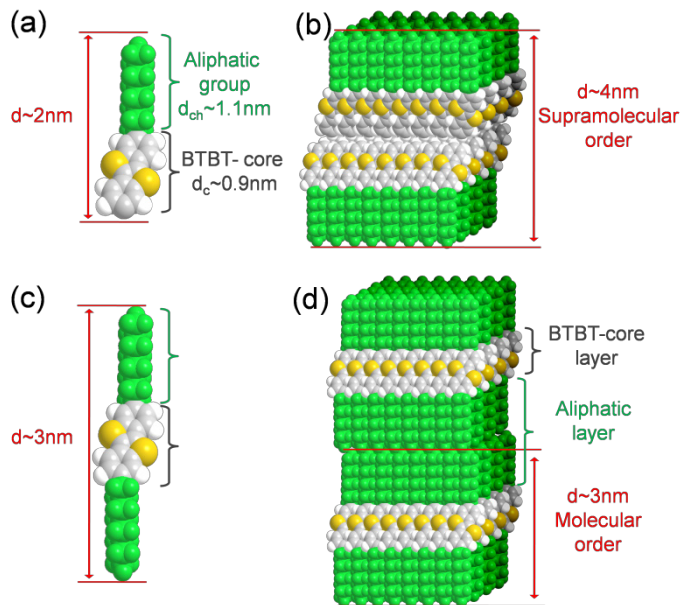
Πιο κατατοπιστική σχετικά με τις αλλαγές της δομής στις κρυσταλλικές φάσεις του ασύμμετρου μορίου C8-BTBT, είναι η θερμοκρασιακή εξάρτηση της πρώτης ανάκλασης (001) στον ισημερινό άξονα και των κύριων μεσημβρινών ανακλάσεων (110) και (020) (Εικόνα 4.5). Στην Εικόνα 4.5 δίνονται επίσης διδιάστατες εικόνες σε επιλεγμένες θερμοκρασίες οι οποίες ελήφθησαν κατά τον κύκλο της θέρμανσης από την ίδια εφελκυσμένη ίνα. Η παρατήρηση είναι ότι η μετάβαση στους  $\sim 72^\circ\text{C}$ , μεταξύ των δύο κρυσταλλικών φάσεων συνοδεύεται από σημαντική απώλεια προσανατολιστικής τάξης.



**Εικόνα 4.5:** (Αριστερά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κύριων ενδο-μοριακών  $d_{mer}$  (πάνω) και δια-μοριακών  $d_{eq}$  (κάτω) αποστάσεων για το C8-BTBT, που αντιστοιχούν στις (110), (020) και (001) ανακλάσεις. Οι κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης. (Δεξιά) Διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-X που ελήφθησαν κατά το κύκλο της θέρμανσης στους (a)  $70^\circ\text{C}$ , (b)  $80^\circ\text{C}$  και (c)  $130^\circ\text{C}$  και αντιστοιχούν στις  $Cr_B$ ,  $Cr_A$  και I φάσεις του C8-BTBT.



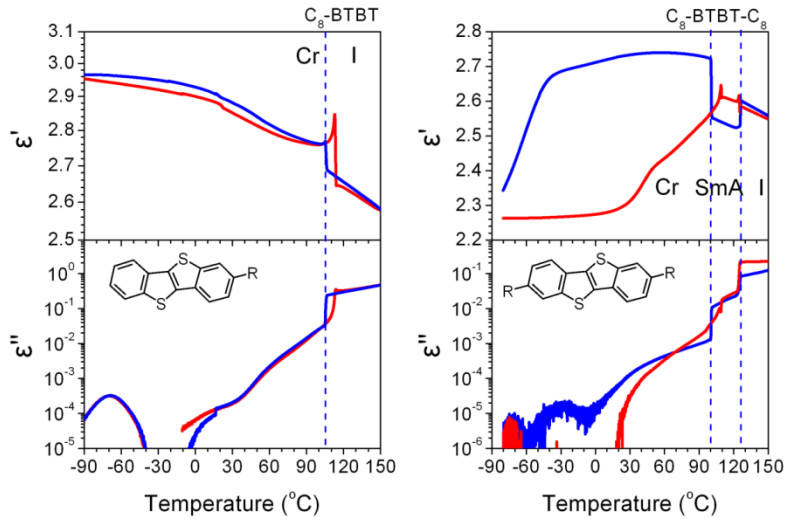
Τα αποτελέσματα από τη μορφολογία και για τα δύο μόρια παρουσιάζονται με ένα αντιπροσωπευτικό σχηματικό τρόπο στην Εικόνα 4.6. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται φυλλοειδής δομή με εναλλασσόμενα επίπεδα, αποτελούμενα από τους πυρήνες και από τις πλευρικές ομάδες, κατά μήκος του πλεγματού άξονα  $c$ .



**Εικόνα 4.6:** Σχηματική αναπαράσταση των μορίων C8-BTBT (a) και C8-BTBT-C8 (c) και της φυλλοειδούς οργάνωσής τους στην κρυσταλλική φάση: (b) δομή "κεφαλή-προς-κεφαλή" στην περίπτωση του C8-BTBT και (d) "στρώμα-προς-στρώμα" στην περίπτωση του C8-BTBT.

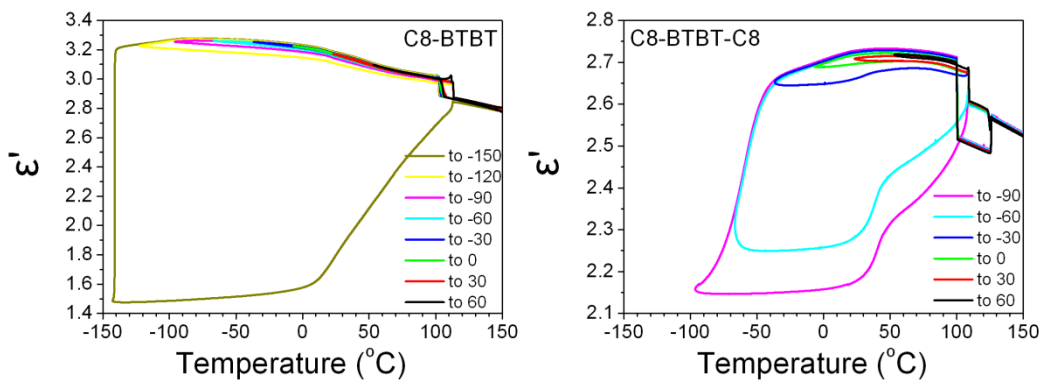
Στο  $ab$  επίπεδο μέσα στο στρώμα πυρήνων BTBT του συμμετρικού μορίου προτάθηκε η οργάνωση τύπου ψαροκόκαλου [2,4]. Η παραπάνω εικόνα επίσης απεικονίζει την υπερμοριακή οργάνωση "κεφαλή-προς-κεφαλή" των μορίων C8-BTBT, με την ενδοστρωματική απόσταση να είναι περίπου 4 nm. Αντίθετα, στο C8-BTBT-C8 παρατηρήθηκε μοριακή οργάνωση με την ενδοστρωματική απόσταση να ισούται με 2.9 nm.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς μας δίνει πληροφορίες όχι μόνο για το μετασχηματισμό των φάσεων, αλλά και για τη δυναμική των διπόλων και ιόντων του συστήματος. Στην Εικόνα 4.7, γίνεται η σύγκριση των φασμάτων διηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ) και απωλειών ( $\epsilon''$ ) και για τις δύο ενώσεις, υπό ισόχρονες συνθήκες. Σύμφωνα με τη θεωρία των Kirkwood-Fröhlich (Εξ. 2.8), η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας,  $\epsilon'$ , πρέπει να είναι ανάλογη του  $T^{-1}$ , εξάρτηση η οποία παρατηρήθηκε στην ισοτροπική φάση των δύο μορίων. Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση  $\epsilon'(T)$  κατά τη διέλευση από την SmA και Cr φάση. Στην περίπτωση του C8-BTBT-C8 υπάρχει σημαντική υστέρηση κατά την ψύξη κάτω από  $0^\circ\text{C}$  με σημαντικά μεγαλύτερη διηλεκτρική διαπερατότητα κατά την ψύξη.



**Εικόνα 4.7:** Γραφική παράσταση της διηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon'$  (πάνω) και απωλειών  $\epsilon''$  (κάτω) συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περίπτωση C8-BTBT (αριστερά) και C8-BTBT-C8 (δεξιά) μορίου. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν υπό ισόχρονες συνθήκες ( $f=1156$  Hz) κατά τη διάρκεια του κύκλου ψύξης (μπλε γραμμή) και θέρμανσης (κόκκινη γραμμή) με ρυθμό 2 K/min. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης κατά τον κύκλο της ψύξης.

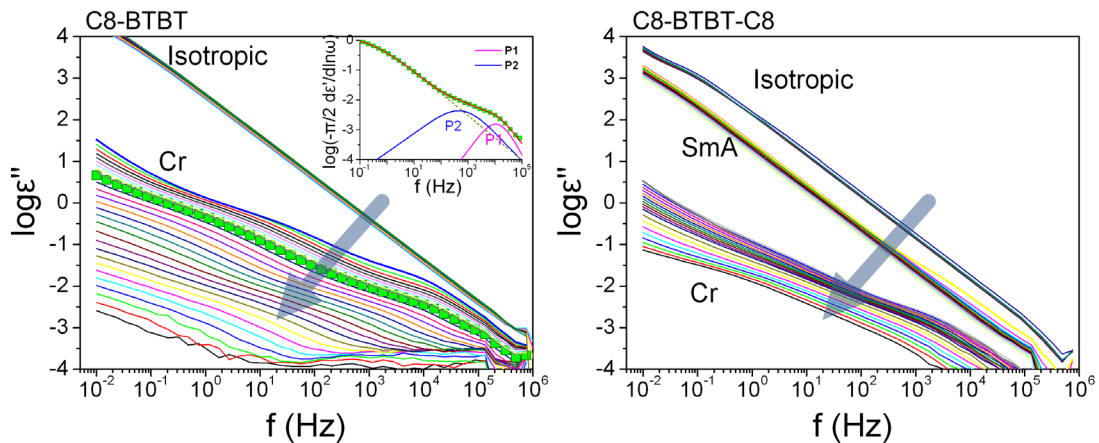
Ακόμη, η υστέρηση γίνεται πιο έντονη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, στη θερμοκρασία  $T=-100$  °C η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας μειώνεται απότομα από την τιμή 2.7 στους  $T=0$  °C, σε 2.15, χωρίς να είναι εμφανής κάποιος μετασχηματισμός φάσης (ΔΘΣ). Υστέρηση παρουσιάζεται και στο C8-BTBT εφόσον όμως πραγματοποιηθεί ψύξη κάτω από τους  $-130$  °C (Εικόνα 4.8). Αυτό υποδεικνύει αλλαγή της προσανατολιστικής τάξης των διπόλων των μορίων που επηρεάζει τον συντελεστή,  $g$ , της εξίσωσης Kirkwood-Fröhlich (Εξ. 2.8).



**Εικόνα 4.8:** Γραφική παράσταση της διηλεκτρικής διαπερατότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του C8-BTBT (αριστερά) και C8-BTBT-C8 (δεξιά) μορίου. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν υπό ισόχρονες συνθήκες ( $f=0.1$  MHz) κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης/θέρμανσης σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασιακοί κύκλοι πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο ρυθμό (2 K/min).

Πέραν της υστέρησης, οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών,  $\epsilon''$ , εμφανίζουν κάποια ασθενή διηλεκτρική ενεργότητα στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η κορυφή στους  $\sim 70$  °C του C8-BTBT (Εικόνα 4.7). Η τιμή των διηλεκτρικών απωλειών του C8-BTBT-C8 μορίου είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη του ασύμμετρου μορίου C8-BTBT στην Cr φάση, πράγμα που είναι σε συμφωνία με τη μικρή διηλεκτρική ενεργότητα του μορίου.

Σημαντική πληροφορία για τη δυναμική των μορίων μπορεί να εξαχθεί από "ισόθερμες" μετρήσεις συναρτήσεως της συχνότητας του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Στην Εικόνα 4.9 απεικονίζονται αντιπροσωπευτικές καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών των δύο ενώσεων σε ισόθερμες συνθήκες. Οι αναπαραστάσεις αυτές δεν προσδιορίζουν μόνο τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων, αλλά και τη δυναμική εντός των διαφορετικών φάσεων. Στην περίπτωση του C8-BTBT, η μετάβαση από την ιστροπική στην κρυσταλλική φάση συνοδεύεται από μια ασυνεχή μείωση της τιμής των διηλεκτρικών απωλειών σαν συνέπεια της ελάττωσης της ιοντικής αγωγιμότητας. Στο C8-BTBT-C8, οι δύο ασυνεχείς μεταβολές της  $\epsilon''$  αντιστοιχούν στις μεταβάσεις I/SmA και SmA/Cr. Η ανάλυση των φασμάτων διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσεως της συχνότητας του πολικού μορίου C8-BTBT, έγινε με τη βοήθεια δύο εξισώσεων HN (Πίνακας 2.1) μαζί με την ιοντική αγωγιμότητα. Τα αποτελέσματα για τους χρόνους χαλάρωσης θα συζητηθούν πιο κάτω σε σχέση με την Εικόνα 4.13.

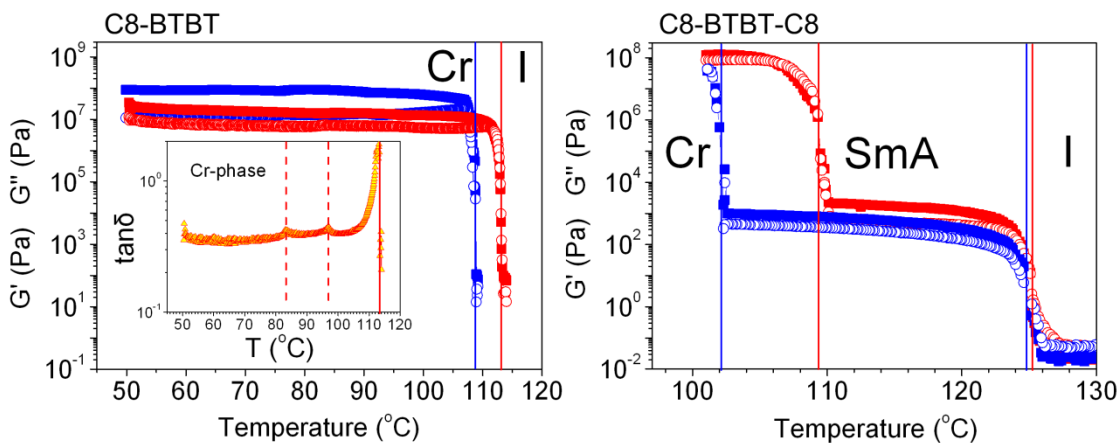


**Εικόνα 4.9:** (Αριστερά) Γραφική παράσταση των διηλεκτρικών απωλειών ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας στην περίπτωση του C8-BTBT. Το βέλος δείχνει την κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας από την ιστροπική (I) προς την κρυσταλλική (Cr) φάση. Το ένθετο απεικονίζει μια χαρακτηριστική προσομοίωση της παραγώγου του  $\epsilon''$  στη θερμοκρασία  $T=90$  °C με σύνθεση δύο συναρτήσεων Havriliak-Negami (P1 και P2). (Δεξιά) Αντίστοιχα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του C8-BTBT-C8 με ασυνεχείς μεταβολές στις αντίστοιχες μεταβάσεις.

Συμπερασματικά, η διηλεκτρική διαπερατότητα είναι ευαίσθητη στις μεταβολές φάσεων των ΒΤΒΤ μορίων. Παράλληλα, η διηλεκτρική σταθερά μόνο σαν "σταθερά" δεν συμπεριφέρεται, υπό την έννοια ότι παρουσιάζει τεράστιες μεταβολές με τη θερμοκρασία.

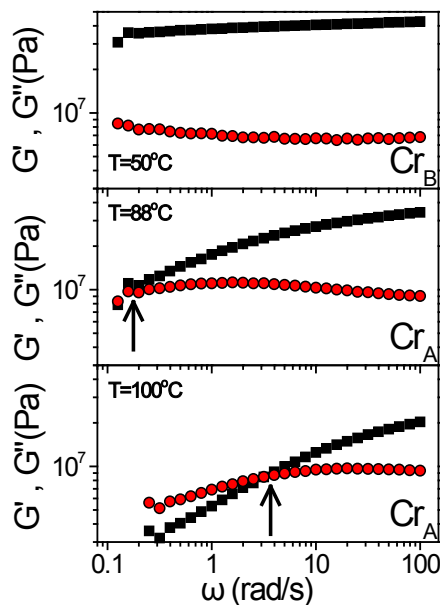
#### 4.2.2 Ιξωδοελαστικές ιδιότητες

Η εναπόθεση των ενώσεων αυτών σε υποστρώματα καθώς και η σταθερότητα των παραγόμενων υμενίων, απαιτούν λεπτομερή γνώση των ιξωδοελαστικών τους ιδιοτήτων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της συχνότητας αλλά και του πλάτους της παραμόρφωσης. Η Εικόνα 4.10 δίνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) της ενέργειας των δύο δειγμάτων κατά τον κύκλο της ψύξης καθώς και της επακόλουθης θέρμανσης υπό ισόχρονες συνθήκες. Όπως είναι αναμενόμενο, όλες οι μεταβάσεις πρώτης τάξης επηρεάζουν δραστικά την τιμή του μέτρου διάτμησης, όπως αυτό εξάγεται από τις ασυνεχείς μεταβολές των  $G'$  και  $G''$  κατά τις  $I/Cr$  και  $I/SmA$ ,  $SmA/Cr$  μεταβάσεις φάσεων των C8-BTBT και C8-BTBT-C8, αντίστοιχα. Επιπλέον, η μετάβαση  $SmA/Cr$  στο C8-BTBT-C8 εμφανίζει ισχυρή υστέρηση. Είναι ενδιαφέρον επίσης να παρατηρήσει κανείς τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετάβασης στην εφαπτομένη  $\delta$  (όπου  $\tan\delta=G''/G'$ ). Έτσι, στην περίπτωση του ασύμμετρου C8-BTBT, εντός της κρυσταλλικής φάσης παρατηρήθηκαν δύο ασθενή μέγιστα στους  $\sim 83$  °C και 96 °C, που πιθανώς αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές Cr φάσεις (ένθετο Εικόνα 4.10).



**Εικόνα 4.10:** Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (τετράγωνα) και απωλειών (κύκλοι) συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περίπτωση του C8-BTBT ( $\gamma_0=0.001$ ) (αριστερά) και C8-BTBT-C8 ( $\gamma_0(SmA)=0.01$ ;  $\gamma_0(Cr)=0.00006$ ), (δεξιά) με συχνότητα  $10 \text{ rads}^{-1}$  κατά τη διάρκεια του κύκλου της ψύξης (μπλε) και της επακόλουθης θέρμανσης (κόκκινο) με ρυθμό  $2 \text{ Kmin}^{-1}$ . Οι κόκκινες και οι μπλε κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις κύριες μεταβάσεις φάσεων κατά τη θέρμανση και ψύξη, αντίστοιχα.

Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των ενώσεων μπορούν να ληφθούν με τη μελέτη της εξάρτησης του μέτρου διάτμησης από τη συχνότητα για μικρές τιμές του πλάτους παραμόρφωσης. Είναι γνωστό ότι, σε αντίθεση με τα περισσότερα ιξωδοελαστικά υλικά [2,3], οι σημηκτικοί υγροί κρύσταλλοι, παρουσιάζουν μη γραμμική απόκριση ακόμη και για χαμηλές τιμές του πλάτους παραμόρφωσης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε όσο το δυνατόν μικρότερες τιμές παραμόρφωσης εντός της κρυσταλλικής και SmA φάσης. Επιπλέον, προκειμένου να εξαλείψουμε κάθε ιστορικό παραμόρφωσης, όλα τα δεδομένα ελήφθησαν κατά τον κύκλο της ψύξης από την ισοτροπική φάση. Η Εικόνα 4.11 δίνει το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών του C8-BTBT σε τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις δύο μονοκλινείς μοναδιαίες κυψελίδες της κρυσταλλικής φάσης (όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα των ακτίνων-X). Η απόκριση του υλικού στην Cr<sub>B</sub> φάση για  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_0=0.0001$ ) χαρακτηρίζεται ως ελαστική ( $G' \sim \omega^0$  και  $G'' \sim \omega^0$ ) σε υψηλότερες συχνότητες, ενώ υπάρχει ένδειξη για μια πολύ αργή χαλάρωση σε χαμηλότερες συχνότητες. Αυτό υποδηλώνει την περιορισμένη δυναμική των μορίων εντός της κρυσταλλικής φάσης.



*Εικόνα 4.11: Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (μαύρα τετράγωνα) και απωλειών (κόκκινοι κύκλοι) συναρτήσει της συχνότητας στην περίπτωση του C8-BTBT για διαφορετικές θερμοκρασίες:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (πάνω) ( $\gamma_0=0.0001$ ),  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  (μέση) ( $\gamma_0=0.0001$ ) και  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (κάτω) ( $\gamma_0=0.0001$ ), αντίστοιχα στην Cr<sub>B</sub> και Cr<sub>A</sub> φάση. Τα βέλη δείχνουν τη χαρακτηριστική συχνότητα,  $\omega_c$ , που αντιστοιχεί στην τομή του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών στους  $88\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .*

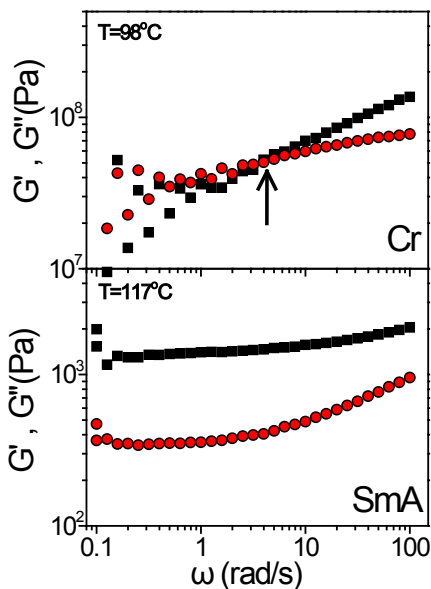
Ωστόσο, η απόκριση εντός της Cr<sub>A</sub> φάσης είναι σαφώς διαφορετική. Σε θερμοκρασία  $T=88\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_0=0.0001$ ) και  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_0=0.0001$ ) η απόκριση είναι ιξωδοελαστική και η χαρακτηριστική συχνότητα μπορεί να ληφθεί από την τομή των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στις συχνότητες 0.178 και 3.6 rad/s, αντίστοιχα. Επίσης, από την (υψηλή) τιμή του

μέτρου στο σημείο τομής, μπορεί να υπολογιστεί ένα χαρακτηριστικό μήκος δομικών ατελειών [5] μέσω της Εξ. 4.1.

$$G' = \frac{k_B T}{d^3 (\omega_c \tau)^2} \quad (4.1)$$

Σύμφωνα με τη Εξ. 4.1 το χαρακτηριστικό μήκος μεταξύ των ατελειών της δομής ανέρχεται σε 0.8 και 0.9 nm στους 88 και 100 °C, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές υποδηλώνουν ότι οι ατέλειες έχουν τοπικό χαρακτήρα εντός της  $C_{rA}$  φάσης, με χαρακτηριστικές αποστάσεις που είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες αποστάσεις εντός των κιονικών δομών των μορίων HBC. Αυτό το παράδοξο, δηλαδή η ύπαρξη περισσότερων ατελειών στην κρυσταλλική φάση των BTBT σε σχέση με τα μόρια HBC, ενώ τα πρώτα (BTBT) παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκινησία φορέων μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: στα BTBT, η κίνηση των φορέων πραγματοποιείται σε 2 διαστάσεις, ενώ αντίθετα στα HBC η παρουσία μιας ατέλειας σε κάθε κίονα είναι ικανή να μηδενίσει την κίνηση των φορέων.

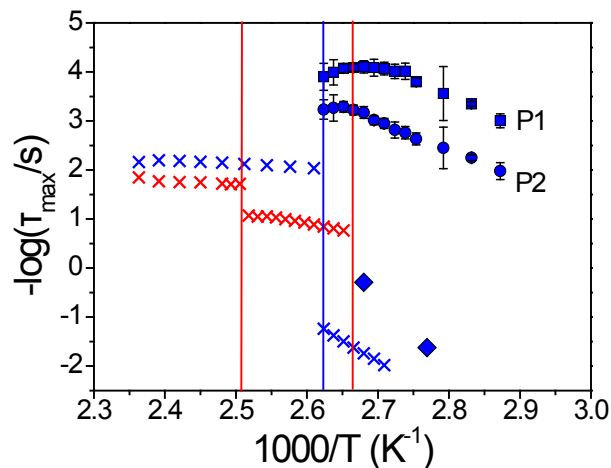
Η συμπεριφορά του C8-BTBT-C8 είναι διαφορετική (Εικόνα 4.12). Η απόκριση στους 98 °C ( $\gamma_0=0.00006$ ), εντός της κρυσταλλικής φάσης, είναι ιξωδοελαστική με χαρακτηριστικό μήκος μεταξύ των ατελειών ~0.5 nm. Ωστόσο, η απόκριση σε 117 °C ( $\gamma_0=0.01$ ), που αντιστοιχεί στη SmA φάση, είναι χαρακτηριστική ενός ιξωδοελαστικού στερεού με μέτρο  $G'=1.4 \times 10^3$  Pa.



*Εικόνα 4.12: Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (μαύρα τετράγωνα) και απωλειών (κόκκινοι κύκλοι) συναρτήσει της συχνότητας στην περίπτωση του C8-BTBT-C8 για διαφορετικές θερμοκρασίες: 98 °C (πάνω) ( $\gamma_0=0.00006$ ) και 117 °C (κάτω) ( $\gamma_0=0.01$ ), αντίστοιχα στην Cr και SmA φάση. Το βέλος δείχνει τη χαρακτηριστική συχνότητα,  $\omega_x$ , που αντιστοιχεί στην τομή του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών στους 98 °C.*

### 4.2.3 Δυναμική

Η δυναμική ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων έχει μελετηθεί εκτενώς με τη βοήθεια της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (ΔΦ), κυρίως στην περίπτωση των νηματικών φάσεων. Η δυναμική των ΡΥΚ προκύπτει από την ελευθερία των μορίων να περιστρέφονται γύρω από τον μεγάλο και μικρό άξονα συμμετρίας τους [6-8]. Έτσι, εμφανίζεται ένας "γρήγορος" μηχανισμός (που ονομάζεται  $\alpha$ -) και ένας περιορισμένος "αργός" μηχανισμός (που ονομάζεται  $\delta$ -), οι οποίοι είναι πιο ευδιάκριτοι στη νηματική φάση εξαιτίας του δυναμικού αλληλεπίδρασης που ευνοεί την περιστροφή του μορίου ως προς τον μεγάλο άξονα και τη δυσχεραίνει ως προς τον μικρό άξονα. Η ένταση των δύο μηχανισμών εξαρτάται από τον προσανατολισμό του κατευθυντή σε σχέση με τη διεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Για παράδειγμα, όταν ο κατευθυντής είναι παράλληλος (κάθετος) προς το ηλεκτρικό πεδίο, ευνοείται η χαλάρωση μέσω του αργού (γρήγορου) μηχανισμού. Το C8-BTBT αποκτά μια μικρή διπολική ροπή, λόγω της ασυμμετρίας του ( $\mu=0.99$  D υπολογισμός με χρήση MOPAC2007, μέθοδος PM6) κατά μήκος του μεγάλου άξονα που επιτρέπει τη μελέτη της δυναμικής του. Ωστόσο, εντός της ισοτροπικής φάσης η δυναμική των μορίων είναι ταχύτερη από το πειραματικά επιτρεπτό εύρος συχνοτήτων (Εικόνα 4.9). Επίσης η ιοντική αγωγιμότητα είναι σαφώς διαφορετική εντός των διαφορετικών φάσεων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως



**Εικόνα 4.13:** Γραφική παράσταση των χρόνων χαλάρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (χάρτης Arrhenius) του C8-BTBT: παρουσιάζονται δύο μηχανισμοί (P1 και P2) σε μικρή απόσταση εντός της Cr φάσης καθώς επίσης και η ιοντική αγωγιμότητα με (x). Οι κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες μετάβασης του C8-BTBT (μπλε) και του C8-BTBT-C8 (κόκκινη) μορίου όπως ελήφθησαν από τις ασυνεχείς αλλαγές της ιοντικής αγωγιμότητας κατά τις μεταβάσεις φάσεων. Ακόμη, παρουσιάζεται με σκοπό τη σύγκριση, ο αργός μηχανισμός (ρόμβοι) του C8-BTBT μορίου ως αποτέλεσμα των ρεολογικών μετρήσεων.

«αποτύπωμα» των μεταβάσεων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε ένα Arrhenius διάγραμμα (Εικόνα 4.13), όπου η ιοντική αγωγιμότητα λήφθηκε από την τομή του πραγματικού και φανταστικού μέρους του  $\epsilon^*$  (ή  $M^*$ ). Στην Εικόνα 4.13 παρατηρούμε ότι η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται ασυνεχώς με ελάττωση της θερμοκρασίας κατά τη μετάβαση από την ισοτροπική στην κρυσταλλική φάση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι οι ιοντικές προσμίξεις (ελεύθερες ρίζες, ιόντα) "ακολουθούν" τους μοριακούς μηχανισμούς.

Στο ασύμμετρο C8-BTBT παρατηρήθηκαν επιπλέον δυο μοριακοί μηχανισμοί ( $P1$ - και  $P2$ -). Οι μηχανισμοί αυτοί πιθανότατα αντιστοιχούν στα υπολείμματα του  $\delta$ -μηχανισμού, αλλά έχουν περιορισμένη ένταση, λόγω του ισχυρότερου δυναμικού εντός της κρυσταλλικής φάσης. Με τη βοήθεια της ρεολογίας παρατηρήθηκε επιπλέον, ένας πολύ-αργός μηχανισμός ιξωδοελαστικής φύσεως εντός της Cr φάσης. Όπως περιγράψαμε πιο πριν, ο μηχανισμός αυτός αντιστοιχεί στις δομικές ατέλειες εντός της κρυσταλλικής φάσης.

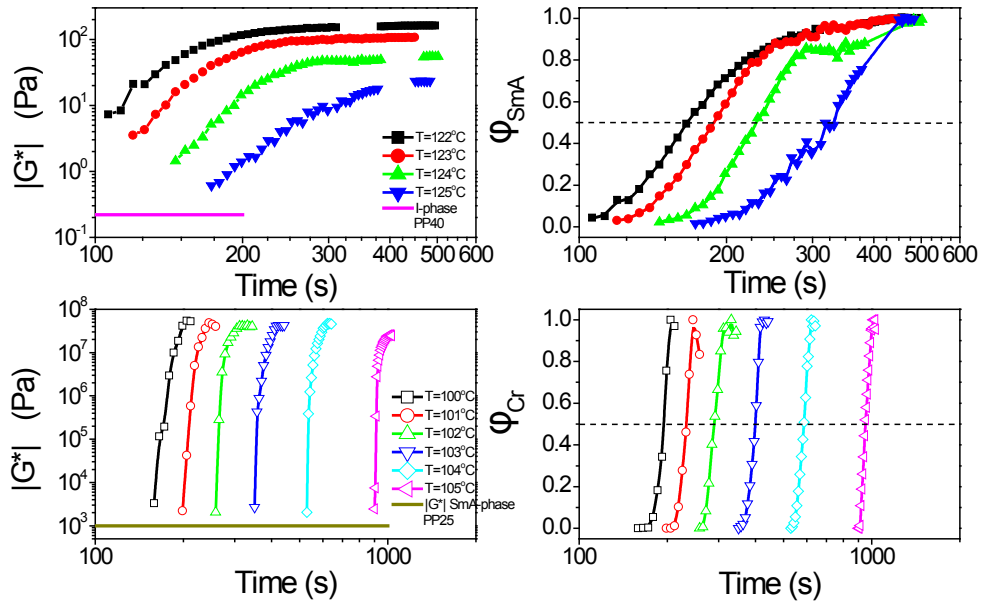
### 4.3 Μελέτη Β: Κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων

Η ιξωδοελαστική διαφοροποίηση των ιδιοτήτων εντός των I, SmA και Cr φάσεων των ΡΥΚ τύπου BTBT επιτρέπουν τη μελέτη της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων από την αρχική ισοτροπική φάση σε φάσεις μεγαλύτερης τάξης (SmA, Cr). Σε αυτά τα πειράματα παρακολουθείται η χρονική εξέλιξη του μέτρου διάτμησης αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) έπειτα από θερμοκρασιακά άλματα από μια αρχική θερμοκρασία (135 °C για την I/SmA και 120 °C για την SmA/Cr μετάβαση στην περίπτωση C8-BTBT-C8 μορίου και 130 °C για την I/Cr στην περίπτωση του C8-BTBT) σε διαφορετικές τελικές θερμοκρασίες όπου ευνοείται η καινούργια φάση (SmA και Cr στην περίπτωση C8-BTBT μορίου και Cr στην περίπτωση C8-BTBT-C8) (Εικόνα 4.14, 4.15). Αρχικά μελετήθηκε η κινητική της μετάβασης I/SmA του C8-BTBT-C8. Παρατηρήθηκε ότι το μέτρο διάτμησης εμφανίζει μια σιγμοειδή μορφή κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού από την αρχική υπο-ψυγμένη ισοτροπική φάση (εμφανίζεται ως γραμμή στην Εικόνα 4.14) στην τελική SmA.

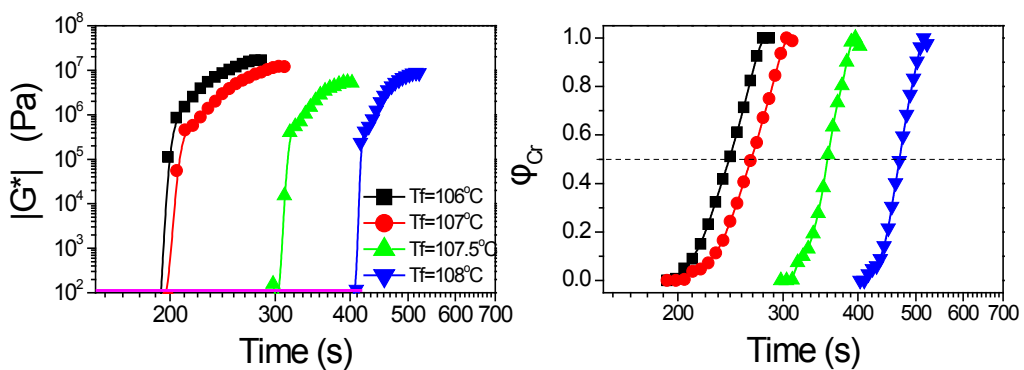
Από την άλλη, η κινητική της μετάβασης από την SmA στην Cr φάση παρουσιάζει απότομη αύξηση από την υπο-ψυγμένη SmA φάση (συνεχής γραμμή στην Εικόνα 4.14 για  $|G^*| \sim 10^3$  Pa) στην τελική κρυσταλλική φάση. Σε κάθε περίπτωση, αύξηση της τελικής θερμοκρασίας μετατοπίζει τις καμπύλες προς μεγαλύτερους χρόνους, το οποίο υποδηλώνει ότι η κινητική του μετασχηματισμού ελέγχεται από το φράγμα πυρηνογέννησης και όχι από τον



όρο της διάχυσης. Για να εξάγουμε τη χρονική εξέλιξη και τις λεπτομέρειες της μετάβασης, υποθέσαμε (όπως και στα μόρια HBC) ένα σύστημα δύο φάσεων (Α-(αρχική) και Τ-(τελική))



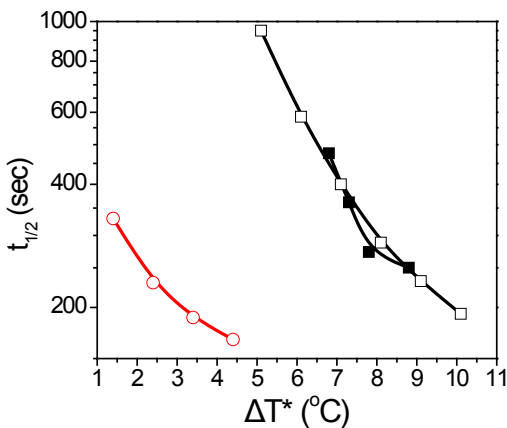
**Εικόνα 4.14:** Περίπτωση C8-BTBT-C8. (Αριστερά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου διάτμησης κατά το θερμοκρασιακό άλμα από  $T=135\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε  $T=122, 123, 124, 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τη μετάβαση I/SmA ( $\gamma_0=0.01$ ) (πάνω) και από  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε  $T=100, 101, 102, 103, 104, 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τη μετάβαση SmA/Cr ( $\gamma_0=0.00006$ ) (κάτω). (Δεξιά) Εξέλιξη του κλάσματος όγκου της SmA (πάνω) και Cr (κάτω) φάσης για την ίδια τελική θερμοκρασία, υπολογισμένη μέσω του παράλληλου μοντέλου. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στους χαρακτηριστικούς χρόνους όπου το κλάσμα όγκου των νέων φάσεων είναι 0.5.



**Εικόνα 4.15:** Περίπτωση C8-BTBT. (Αριστερά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου διάτμησης κατά το θερμοκρασιακό άλμα από  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$  σε  $T=106, 107, 107.5, 108\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τη μετάβαση I/Cr ( $\gamma_0=0.001$ ). (Δεξιά) Εξέλιξη του κλάσματος όγκου της Cr φάσης για την ίδια τελική θερμοκρασία, υπολογισμένη μέσω του παράλληλου μοντέλου. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στους χαρακτηριστικούς χρόνους όπου το κλάσμα όγκου των νέων φάσεων ισούται με 0.5.

των οποίων η σχετική συμβολή εξελίσσεται με το χρόνο (Κεφ. 3.9). Έτσι, στις Εικόνες 4.14, 4.15 απεικονίζεται η εξέλιξη του κλασματικού όγκου της τελικής φάσης (SmA και Cr στο C8-BTBT-C8 και Cr στο C8-BTBT μόριο, αντίστοιχα) όπως προκύπτει από το παράλληλο μοντέλο.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα υλικών στην περιοχή της φυσικής της εύπλαστης ύλης [9,10], όπου ο σχηματισμός μίας νέας δομής πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού της πυρηνογέννησης και της ανάπτυξης των πυρήνων. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν και οι ΔΥΚ HBC [11] που εξετάστηκαν στο Κεφ. 3. Κατά τον μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων, η χρονική εξέλιξη του κλασματικού όγκου της σχηματιζόμενης φάσης περιγράφεται συνήθως από την εξίσωση Avrami (Εξ. 3.9, Κεφ 3.5.2). Στην περίπτωση των BTBT μορίων, λόγω της απότομης αύξησης του κλασματικού όγκου της νέας φάσης (εξαιτίας της επίδρασης του πεδίου διάτμησης), επιλέχθηκε ο υπολογισμός του χαρακτηριστικού χρόνου του μετασχηματισμού των φάσεων ( $t_{1/2}$ ) να εξαχθεί στο ήμισυ της τιμής του  $\varphi_T$ . Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών χρόνων παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.16 συναρτήσει της θερμοκρασιακής διαφοράς:  $\Delta T^* = T_T - T_A$ . Από την Εικόνα 4.16 παρατηρούμε ότι η μείωση της διαφοράς θερμοκρασίας  $\Delta T^*$  οδηγεί σε αύξηση του χαρακτηριστικού χρόνου. Όπως εξηγήσαμε πιο πριν, αυτό είναι το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της πυρηνογέννησης και της ανάπτυξης των πυρήνων. Στην περίπτωση του συμμετρικού C8-BTBT-C8, η μετάβαση I/SmA πραγματοποιείται ταχύτερα από τη μετάβαση SmA/Cr για την ίδια θερμοκρασιακή διαφορά,  $\Delta T^*$ . Επίσης, είδαμε ότι η μετάβαση στην κρυσταλλική φάση, δεν διαφέρει χρονικά για το ασύμμετρο και το συμμετρικό μόριο - οι ενέργειες ενεργοποίησης των μετασχηματισμών I/Cr C8-BTBT) και SmA/Cr (C8-BTBT-C8) είναι ίσες.



**Εικόνα 4.16:** Γραφική παράσταση του χαρακτηριστικού χρόνου μετασχηματισμού των φάσεων συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας,  $\Delta T^*$ , όπως προέκυψε από τα φάσματα ρεολογίας που αντιστοιχούν στη μετάβαση I/SmA (ανοικτά μαύρα τετράγωνα) και (ανοικτοί κόκκινοι κύκλοι) στη μετάβαση SmA/Cr για το C8-BTBT-C8. Γεμάτα μαύρα τετράγωνα απεικονίζουν τη μετάβαση I/Cr στην περίπτωση του C8-BTBT.

Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων υποδεικνύουν ένα μηχανισμό του τύπου πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων με χαμηλό φράγμα ενεργοποίησης. Αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διέλευση των "συνόρων" μεταξύ διαφορετικών οργανωμένων φάσεων.

#### 4.4 Συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της συμμετρίας στις ιδιότητες ΡΥΚ

Τα κύρια αποτελέσματα από τη μελέτη των θερμοδυναμικών, δομικών, δυναμικών και ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων του συμμετρικού και του ασύμμετρου BTBT μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

α) Και τα δύο μόρια (συμμετρικό και ασύμμετρο) σχηματίζουν φυλλοειδή δομή, με τα επίπεδα που σχηματίζονται από τους πυρήνες και τις πλευρικές αλυσίδες, να εναλλάσσονται. Ωστόσο, τα μόρια C8-BTBT οργανώνονται "κεφαλή-προς-κεφαλή" με χαρακτηριστικό μήκος 4 nm, *δ.λ.δ.* διπλάσιο από το μήκος του μορίου (υπερ-μοριακή οργάνωση). Αντίθετα, στην περίπτωση του συμμετρικού C8-BTBT-C8, το αντίστοιχο μήκος είναι ίσο με το μήκος του μορίου ~2.9 nm (μοριακή οργάνωση). Η ύπαρξη ενός ευρύτερου διαστήματος στρώματος ημιαγωγού στο ασύμμετρο BTBT με το σύνολο των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων είναι σαφώς προτιμητέα για την ανάπτυξη συσκευών OFET υψηλής απόδοσης.

β) Η SmA φάση εμφανίζεται μόνο στο συμμετρικό μόριο C8-BTBT-C8. Στη φάση αυτή το υλικό εμφανίζεται ως ιξωδοελαστικό στερεό χαμηλού μέτρου. Αντίθετα στο ασύμμετρο C8-BTBT, εμφανίζονται δύο κρυσταλλικές φάσεις όμοιας δομής με μικρές μεταβολές των παραμέτρων της (μονοκλινούς) μοναδιαίας κυψελίδας. Η κρυσταλλική φάση της χαμηλότερης θερμοκρασίας παρουσιάζει ελαφρώς ελαστική συμπεριφορά, ενώ η κρυσταλλική φάση της υψηλότερης θερμοκρασίας ιξωδοελαστική. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι πρόσφατη μελέτη στο εργαστήριό μας έδειξε τη δυνατότητα σταθεροποίησης των δύο κρυσταλλικών φάσεων των BTBT σε περιορισμένο χώρο (νανοπορώδης- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [12].

γ) Και στα δύο μόρια, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς μεταβάλλεται ισχυρά στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (με απότομη μείωση της τιμής του  $\epsilon'$ ). Το φαινόμενο αυτό, είναι πιο έντονο στην περίπτωση του συμμετρικού μορίου και αναμένουμε να έχει σημαντικές επιπτώσεις στον αριθμό των φορέων και την ευκινησία τους.

δ) Στην κρυσταλλική φάση υψηλής θερμοκρασίας του ασύμμετρου μορίου C<sub>8</sub>-BTBT, παρατηρήθηκε ασθενής μοριακή δυναμική σε ευρύ φάσμα συχνοτήτων (0.1-10<sup>6</sup> Hz) η οποία

συνδέεται με τον περιορισμό της κίνησης των μορίων ( $\Delta\Phi$ ) και την κίνηση των ατελειών (ρεολογία).

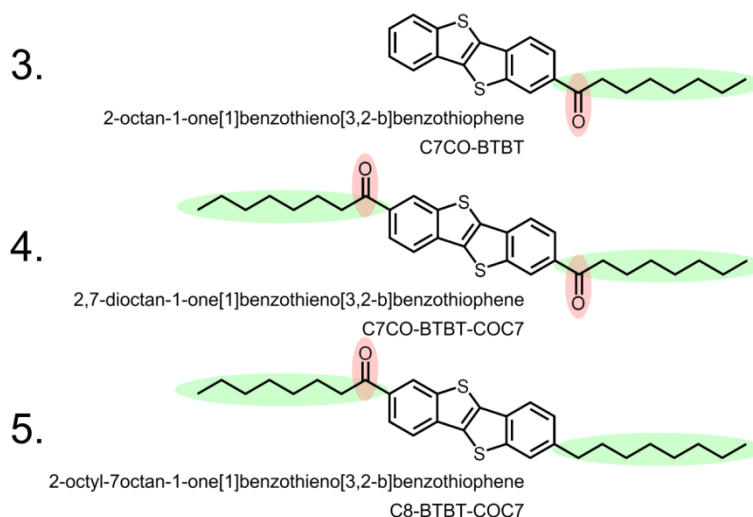
ε) Η κινητική του μετασχηματισμού των I/SmA και SmA/Cr φάσεων ακολουθεί τον μηχανισμό της πυρινογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων. Κατά τον μετασχηματισμό, ο ρυθμός ανάπτυξης καθορίζεται από το (χαμηλό) φράγμα ενεργοποίησης (όπως και κατά την μετάβαση LC/Cr των ΔΥΚ του τύπου HBC).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η μορφολογία, οι διηλεκτρικές αλλά και οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των BTBT μορίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επεξεργασίας/παρασκευής τους. Για παράδειγμα, η ψύξη κάτω από 0 °C μεταβάλλει απότομα τη διηλεκτρική διαπερατότητα του συμμετρικού μορίου ως συνέπεια της αλλαγής των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διπόλων (συντελεστής  $g$  Kirkwood-Fröhlich). Αυτοί οι παράμετροι θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη χρήση των ΡΥΚ τύπου BTBT σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

#### 4.5 Μελέτη Γ: Επίδραση της διπολικής ροπής στις ιδιότητες των ΡΥΚ

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της διπολικής ροπής έγινε η σύνθεση μιας σειράς κατάλληλα τροποποιημένων με πλευρικούς πολικούς υποκαταστάτες ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων από την ίδια ομάδα (Ερευνητική Ομάδα του καθ. Yves H. Geerts, Laboratoire de Chimie des Polymères, Brussels, Belgium) (Εικόνα 4.17) κατόπιν εκτενούς συζητήσης. Η ύπαρξη της καρβονυλομάδας ως συνδετικού κρίκου μεταξύ του BTBT πυρήνα και της αλειφατικής ομάδας, προσδίδει διπολική ροπή στο μόριο και πιθανώς να σταθεροποιεί την κρυσταλλική φάση (αυτό τουλάχιστον είχε παρατηρήσει ο Kosata και η ομάδα του). Παρόλα αυτά, δεν έχει γίνει μια συστηματική μελέτη ως προς την επίδραση των διπόλων στις μεσοφάσεις ΡΥΚ του τύπου BTBT.

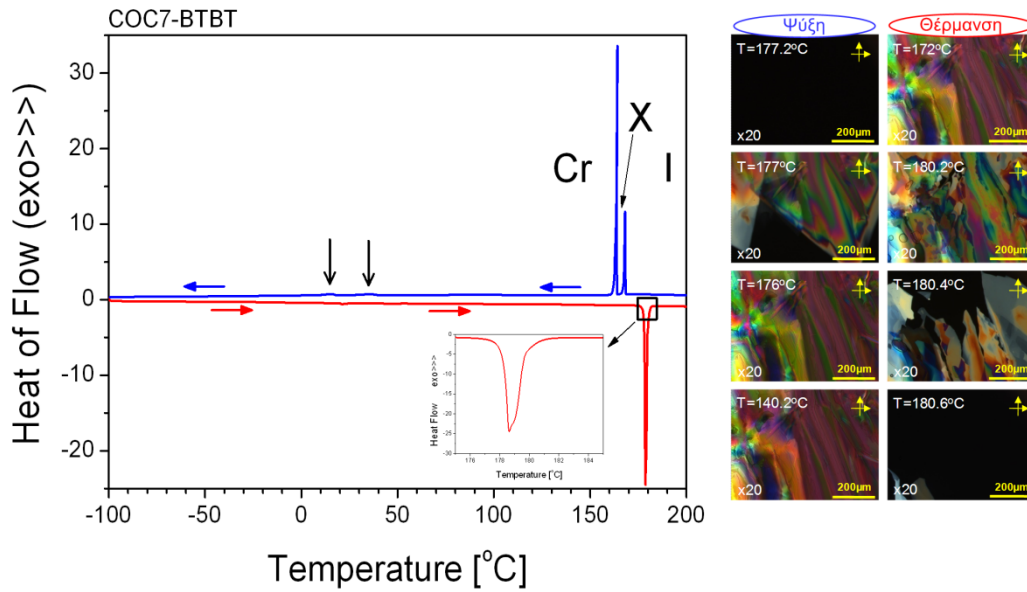
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.17, τα μόρια αποτελούνται από το ασύμμετρο C7CO-BTBT, το συμμετρικό C7CO-BTBT-COC7 με διπλή υποκατάσταση καρβονυλομάδας και το συμμετρικό C8-BTBT-COC7 με μια καρβονυλομάδα.



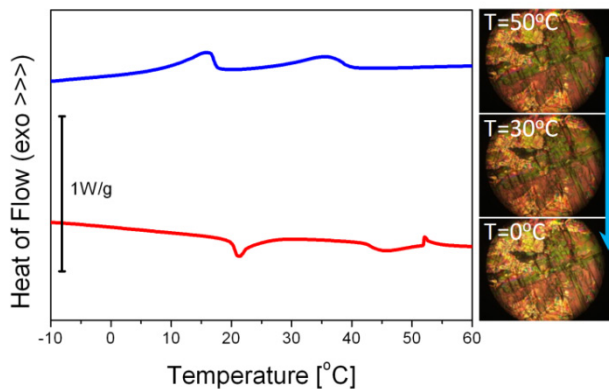
Εικόνα 4.17: Χημική δομή των μορίων C7CO-BTBT, C7CO-BTBT-COC7 και C8-BTBT-COC7.

#### 4.5.1 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και αυτο-οργάνωση των τροποποιημένων ΡΥΚ

Οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις των τροποποιημένων ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων διερευνήθηκαν με ΔΘΣ και ο αρχικός χαρακτηρισμός των μεσοφάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ΠΟΜ. Στην περίπτωση του ασύμμετρου C7CO-BTBT, με τη βοήθεια του θερμοδιαγράμματος της Εικόνας 4.18, παρατηρούμε την εμφάνιση μιας μεσοφάσης-X μεταξύ των Cr και I κατά την ψύξη. Η ύπαρξη της μεσοφάσης-X επαληθεύεται και από την ασύμμετρη μορφή της ισχυρής ενδόθερμης κορυφής που σχετίζεται με την μετάβαση από τη κρυσταλλική (Cr) στην ισοτροπική (I) φάση στους 178.6 °C. Παρόλα αυτά η φάση αυτή δεν επιφέρει ουσιώδεις μεταβολές στην ΠΟΜ, με αποτέλεσμα να αντιστοιχεί σε δομές μικρής εμβέλειας. Υπενθυμίζουμε εδώ, ότι στην περίπτωση του C8-BTBT, *δ.λδ.* απουσία διπλόλου, δεν παρατηρήθηκε η ίδια μεσοφάση (Εικόνα 4.2). Επίσης, όπως στο ασύμμετρο C8-BTBT μόριο έτσι και στην περίπτωση του C7CO-BTBT παρατηρούνται ασθενείς εξώθερμες/ενδόθερμες κορυφές αντίστοιχα κατά τη ψύξη/θέρμανση (Εικόνα 4.19) σε χαμηλές θερμοκρασίες εντός της Cr φάσης (~45 °C κατά τη θέρμανση). Είναι πιθανό αυτές να συνδέονται με ένα δομικό μετασχηματισμό μεταξύ δύο διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων, όπως και στην περίπτωση του C8-BTBT.

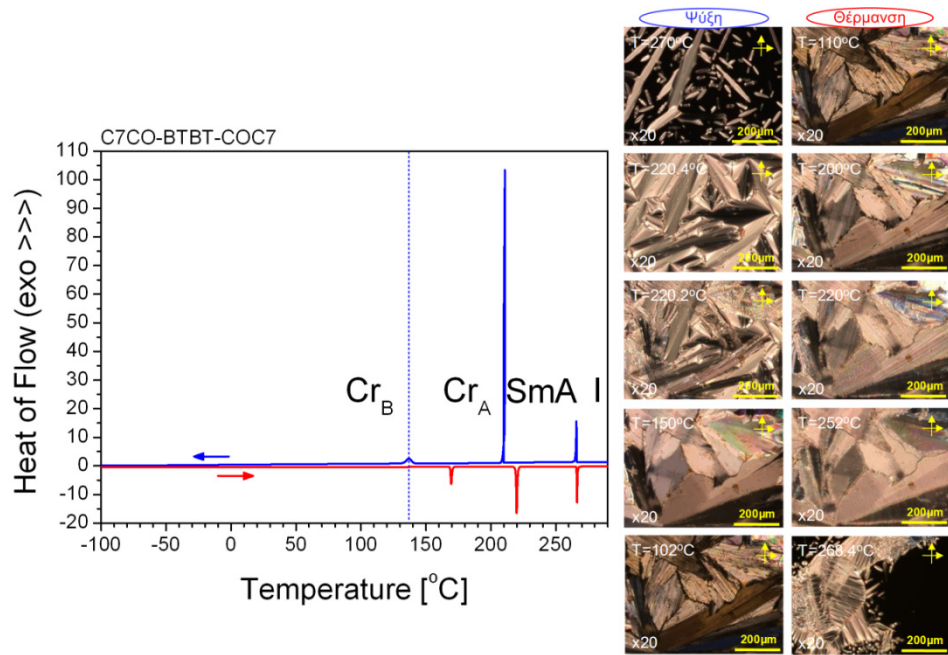


**Εικόνα 4.18:** Καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min, για το μόριο C7CO-BTBT. Τα οριζόντια βέλη δείχνουν την κατεύθυνση μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα κατακόρυφα βέλη, υποδεικνύουν μικρές μεταβάσεις εντός της κρυσταλλικής φάσης. Οι εικόνες από το ΠΟΜ που παρουσιάζονται δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξέλιξη των φάσεων κατά τον κύκλο θέρμανσης και ψύξης με ρυθμό 2 K/min.



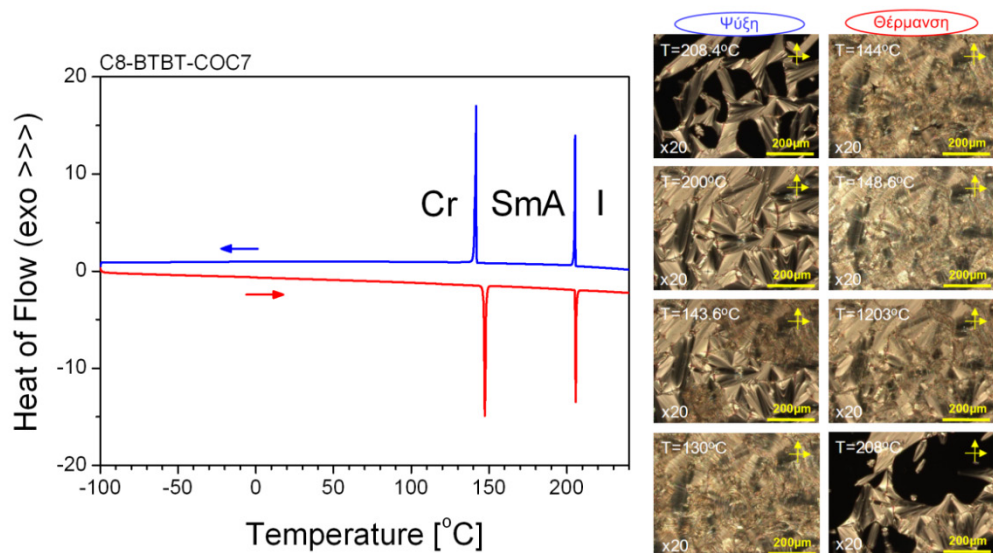
**Εικόνα 4.19:** (Αριστερά) Θερμογράφημα του C7CO-BTBT σε μεγέθυνση κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min. (Δεξιά) Εικόνες ΠΟΜ κατά το κύκλο της ψύξης στις οποίες δεν παρατηρείται καμία ουσιώδης μεταβολή.

Η διπλή διπολική υποκατάσταση (C7CO-BTBT-COC7) επιφέρει σημαντικές αλλαγές. Πρώτα, η ισοτροπική φάση μετατοπίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και δεύτερον, σχηματίζεται μια SmA μεσοφάση μεταξύ της κρυσταλλικής και ισοτροπικής φάσης όπως προέκυψε από τις εικόνες ΠΟΜ (Εικόνα 4.20).



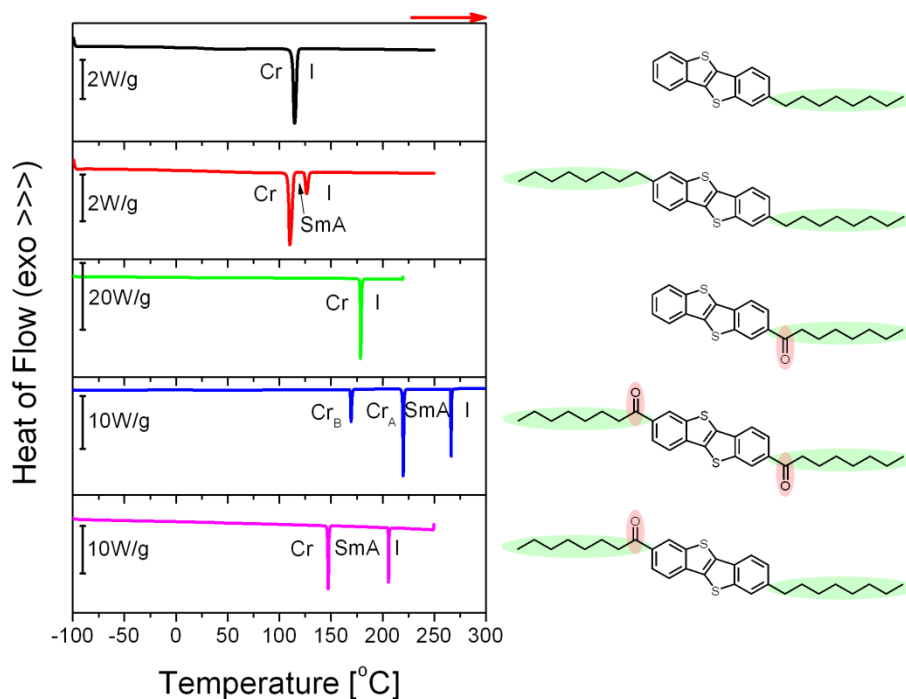
**Εικόνα 4.20:** Καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min, για το μόριο C7CO-BTBT-COC7. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση μεταβολής της θερμοκρασίας. Οι εικόνες από το POM που παρουσιάζονται δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξέλιξη των φάσεων κατά τον κύκλο θέρμανσης/ψύξης με ρυθμό 2 K/min.

Στο συμμετρικό μόριο με ένα διπολικό υποκαταστάτη, C8-BTBT-COC7, η σχηματιζόμενη μεσοφάση είναι επίσης SmA. Η SmA φάση τώρα σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (I/SmA μετάβαση ~205 °C), αλλά εμφανίζεται σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών (~60 °C) σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις (Εικόνα 4.21).



**Εικόνα 4.21:** Καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και ψύξη (μπλε γραμμή) με ρυθμό 10 K/min, για το μόριο C8-BTBT-COC7. Τα οριζόντια βέλη δείχνουν την κατεύθυνση μεταβολής της θερμοκρασίας. Οι εικόνες από το POM που παρουσιάζονται δείχνουν τη θερμοκρασιακή εξέλιξη των φάσεων κατά τον κύκλο θέρμανσης/ψύξης με ρυθμό 2 K/min.

Για μεγαλύτερη κατανόηση και σύγκριση των ιδιοτήτων μεταξύ των μορίων τα αποτελέσματα της ΔΘΣ παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στην Εικόνα 4.22 ενώ τα αποτελέσματα του κύκλου της θέρμανσης παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.2.



**Εικόνα 4.22:** (Αριστερά) καμπύλες ΔΘΣ κατά τη θέρμανση με ρυθμό 10 K/min, για τα μόρια: C8-BTBT (μάρνη-γραμμή), C8-BTBT-C8 (κόκκινη-γραμμή), C7CO-BTBT (πράσινη-γραμμή), C7CO-BTBT-COC7 (μπλε-γραμμή) και C8-BTBT-COC7 (ρόζ-γραμμή). (Δεξιά) Χημική δομή των μορίων.

**Πίνακας 4.2:** Θερμοδυναμικές ιδιότητες και θερμοκρασίες μετάβασης κατά τον κύκλο θέρμανσης με ρυθμό 10 K/min

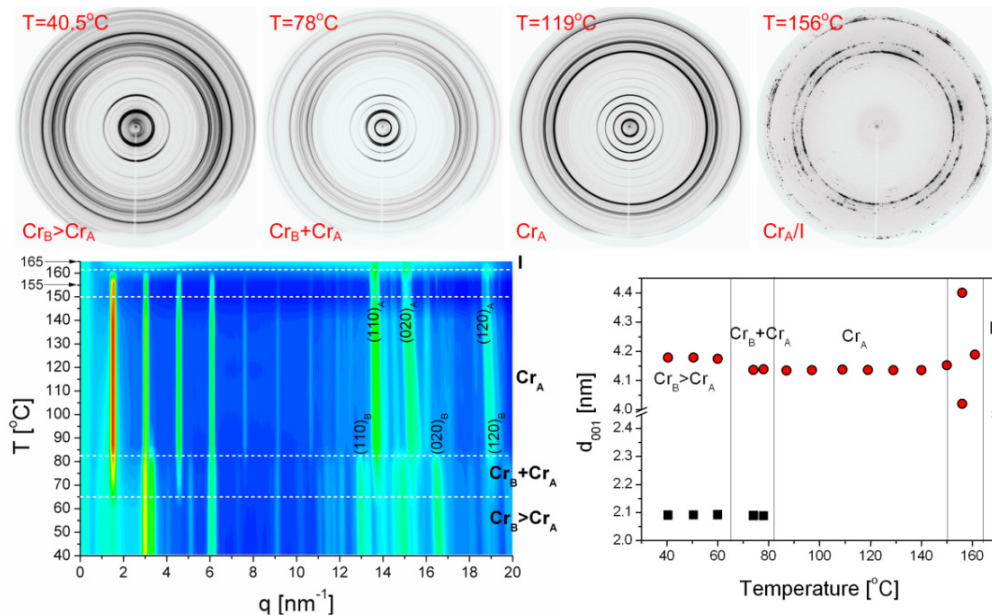
Μόριο	Μετασηματισμός φάσεων	Θερμοκρασία της μετάβασης $T [^{\circ}\text{C}]$	Μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H [\text{Jg}^{-1}]$	Μεταβολή της εντροπίας στη μετάβαση $\Delta S [\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}]$
<b>C8-BTBT</b>	$\text{Cr}_B \rightarrow \text{Cr}_A$	~55.0	19.0	0.058
	$\text{Cr}_A \rightarrow \text{I}$	114.8	82.6	0.213
<b>C8-BTBT-C8</b>	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmA}$	110.1	67.8	0.177
	$\text{SmA} \rightarrow \text{I}$	126.4	16.1	0.040
<b>C7CO-BTBT</b>	$\text{Cr}_B \rightarrow \text{Cr}_A^{(*)}$	~85.0	-	-
	$\text{Cr} \rightarrow \text{I}$	178.6	92.3	0.204
<b>C7CO-BTBT-COC7</b>	$\text{Cr}_B \rightarrow \text{Cr}_A$	169.5	20.9	0.047
	$\text{Cr}_A \rightarrow \text{SmA}$	219.8	60.8	0.123
	$\text{SmA} \rightarrow \text{I}$	266.3	28.7	0.053
<b>C8-BTBT-COC7</b>	$\text{Cr} \rightarrow \text{SmA}$	147.3	45.7	0.109
	$\text{SmA} \rightarrow \text{I}$	205.7	23.0	0.048

(\*) Έχει παρατηρηθεί με τη βοήθεια ακτίνων-Χ



Για την καλύτερη εξέταση της μορφολογίας χρησιμοποιήθηκε WAXS από εφελκυσμένες ίνες. Οι εικόνες 2D-WAXS έδειξαν μια σειρά ισχυρών ανακλάσεων για μικρές τιμές του  $q$  και ασθενέστερες για μεγαλύτερες. Σε κάθε περίπτωση οι πρώτες ανακλάσεις (001) αντιστοιχούν σε φυλλοειδή οργάνωση των μορίων, ενώ οι επόμενες ((110), (020) και (120)) στην ενδομοριακή οργάνωση των μορίων σε μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με δομή "ψαροκόκαλου" [3,4,13]. Από το εύρος της (001) ανάκλασης, αρχικά εκτιμήθηκε το μέγεθος των κόκκων που ανέρχεται σε ~37 nm σε όλα τα μόρια.

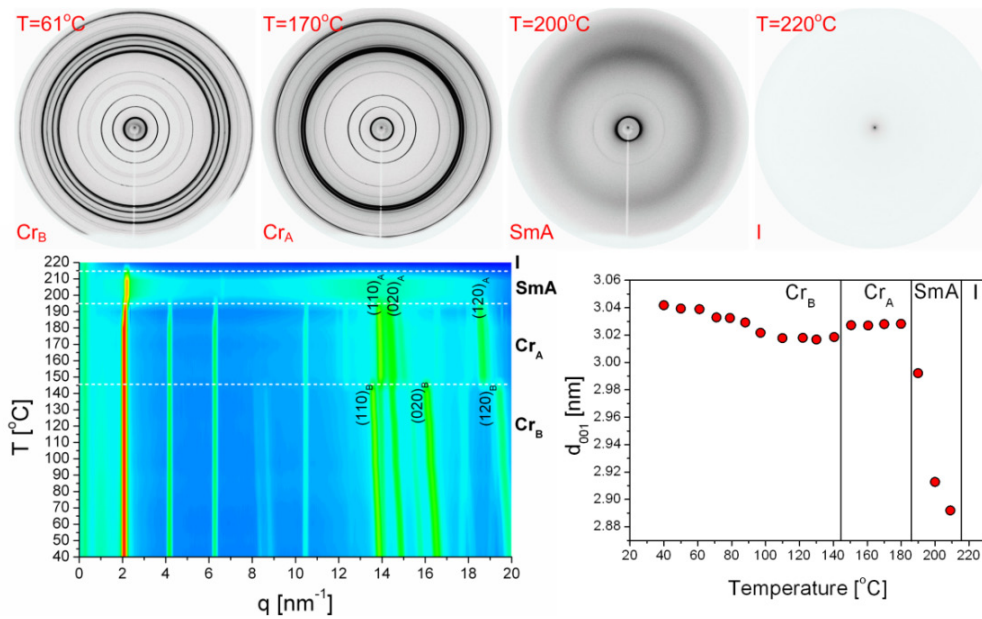
Στο ασύμμετρο μόριο C7CO-BTBT (Εικόνα 4.23), παρατηρήθηκαν η ισοτροπική και η κρυσταλλική φάση με την τελευταία να διαχωρίζεται στην  $Cr_A$  και  $Cr_B$  σε υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες, αντίστοιχα, σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της ΔΘΣ. Από τις ανακλάσεις (001) παρατηρούμε ότι οι δύο κρυσταλλικές φάσεις συνυπάρχουν σε ένα



**Εικόνα 4.23:** (Πάνω) Διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-Χ από εφελκυσμένη ίνα του ασύμμετρου C7CO-BTBT για  $T=40.5, 78, 119,$  και  $156\text{ }^\circ\text{C}$  κατά τη θέρμανση, που αντιστοιχούν στην  $Cr_B$ , συνύπαρξη  $Cr_B$  και  $Cr_A$ ,  $Cr_A$  και στη μετάβαση από την  $Cr_A$  στην ισοτροπική φάση. (Κάτω-αριστερά) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ που αντιστοιχούν στις διαφορετικές φάσεις του μορίου. Οι οριζόντιες λευκές διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες των μεταβάσεων. (Κάτω-δεξιά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κύριων ενδο-μοριακών ( $d_{001}$ ) αποστάσεων των  $Cr_B$  (μαύρα-τετράγωνα) και  $Cr_A$  (κόκκινοι-κύκλοι) μεσοφάσεων, με τις μαύρες κατακόρυφες γραμμές να υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων.

εύρος θερμοκρασιών (από 40 έως ~83 °C). Η  $Cr_B$  είναι η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αποτελείται από μία μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους  $a=0.659\text{ nm}$ ,  $b=0.758\text{ nm}$ ,  $c=2.08\text{ nm}$ ,  $\beta=91.7^\circ$  και παρουσιάζει μοριακή

οργάνωση των πυρήνων με ενδοστρωματική απόσταση  $\sim 2.1$  nm. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, στην  $Cr_A$  φάση, τα μόρια C7CO-BTBT βρίσκονται επίσης σε μία μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους  $a=0.56$  nm,  $b=0.826$  nm,  $c=4.13$  nm και  $\beta=92.7^\circ$ , έως περίπου τους  $150^\circ\text{C}$ . Σε σύγκριση με την  $Cr_B$ , η  $Cr_A$  παρουσιάζει υπερμοριακή οργάνωση "κεφαλή-προς-κεφαλή" με ενδοστρωματική απόσταση  $\sim 4.15$  nm (διπλάσια του μήκους του μορίου). Παρότι η μετάβαση  $Cr_B/Cr_A$  χαρακτηρίζεται από έντονες αλλαγές των ενδομοριακών αποστάσεων και των παραμέτρων της μονοκλινούς κυψελίδας, παρουσιάζεται μόνο στα φάσματα WAXS (δεν παρατηρήθηκε με ΔΘΣ). Σε  $T \geq 150^\circ\text{C}$  παρατηρείται αρχικά μείωση της έντασης των ανακλάσεων (001) και κάποιο είδος αναδιοργάνωσης των ενδομοριακών αποστάσεων και στη συνέχεια ακολουθεί η μετάβαση στην ισοτροπική φάση (στους  $\sim 163^\circ\text{C}$ ). Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως στην περίπτωση του C7CO-BTBT παρατηρήθηκε ότι τα στρώματα της φυλλοειδούς οργάνωσης είχαν προσανατολισμό κατά τον άξονα της εφελκυσμένης ίνας (δ.λ.δ. το κάθετο διάνυσμα στη φυλλοειδή μορφολογία ήταν παράλληλο

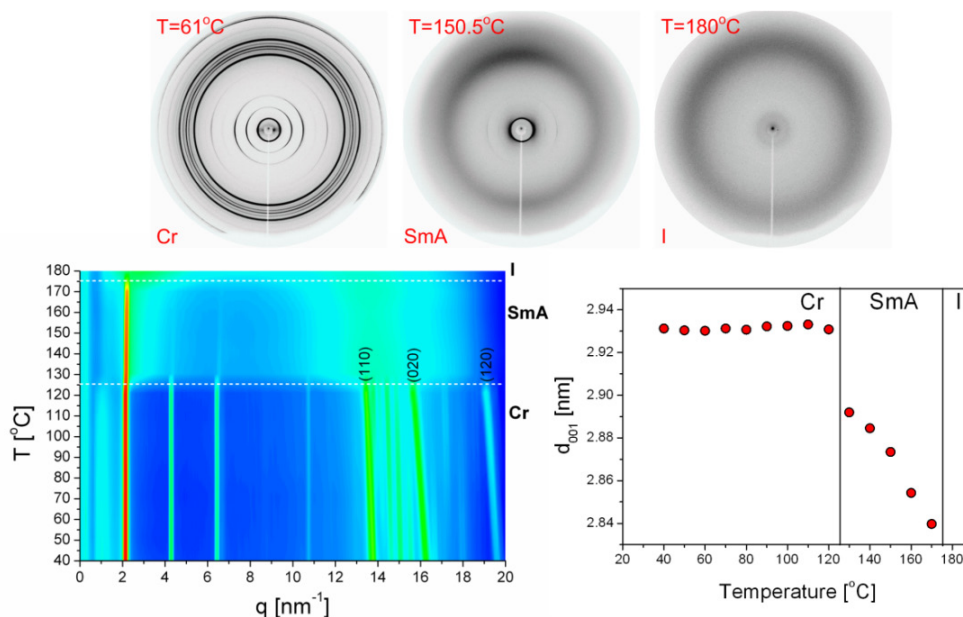


**Εικόνα 4.24:** (Πάνω) Διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-Χ από εφελκυσμένη ίνα για  $T=61, 170, 200,$  και  $220^\circ\text{C}$  κατά τη θέρμανση, που αντιστοιχούν στις  $Cr_B, Cr_A, SmA$  και  $I$  φάσεις του C7CO-BTBT-COC7. (Κάτω-αριστερά) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ που αντιστοιχούν στις διαφορετικές φάσεις του μορίου. Οι οριζόντιες λευκές διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης. (Κάτω - δεξιά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κυρίαρχων ενδομοριακών  $d_{001}$  αποστάσεων της  $Cr$  και  $SmA$  φάσης (κόκκινοι-κύκλοι), με τις μαύρες κατακόρυφες γραμμές να υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων.

προς τον άξονα της ίνας με τις ανακλάσεις των δια-μοριακών αποστάσεων να εμφανίζονται στο μεσημβρινό άξονα). Αυτό δείχνει την ευαισθησία του προσανατολισμού των νανοδομών προς τη διεύθυνση του εφελκυσμού.

Στο συμμετρικό μόριο με διπλή διπολική υποκατάσταση, C7CO-BTBT-COC7, οι εικόνες 2D-WAXS εντόπισαν μια πληθώρα φάσεων: I, SmA, Cr<sub>A</sub> και Cr<sub>B</sub> οι οποίες είχαν μετατοπισθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες (σταθερότερες φάσεις) (Εικόνα 4.24). Οι μεταβάσεις Cr<sub>B</sub>/Cr<sub>A</sub>, Cr<sub>A</sub>/SmA και SmA/I τώρα παρατηρούνται στους ~145, ~190 και ~215 °C, αντίστοιχα. Η κρυσταλλική δομή χαμηλών θερμοκρασιών (έως ~145 °C) αντιστοιχεί σε μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους  $a=0.539$  nm,  $b=0.873$  nm,  $c=3.005$  nm και  $\beta=92.0^\circ$ . Η κρυσταλλική δομή των υψηλότερων θερμοκρασιών αντιστοιχεί και πάλι σε μονοκλινή κυψελίδα αλλά με παραμέτρους  $a=0.581$  nm,  $b=0.764$  nm,  $c=3.005$  nm και  $\beta=92.4^\circ$ . Τέλος, στη SmA φάση η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων ανέρχεται σε 2.85 nm.

Στο συμμετρικό μόριο με μονή διπολική υποκατάσταση, C8-BTBT-COC7, οι μεταβάσεις Cr/SmA και SmA/I παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες ~125 και ~175 °C, αντίστοιχα (Εικόνα 4.25).



**Εικόνα 4.25:** (Πάνω) Διδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-X από εφελκυσμένη ίνα για  $T=61$ ,  $150.5$ , και  $180$  °C κατά τον κύκλο θέρμανσης, που αντιστοιχούν στις Cr<sub>A</sub>, SmA και I φάσεις του C8-BTBT-COC7. (Κάτω-αριστερά) Διδιάστατη απεικόνιση φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X που αντιστοιχούν στις διαφορετικές φάσεις. Οι οριζόντιες λευκές διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης. (Κάτω-δεξιά) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κυρίαρχων ενδο-μοριακών  $d_{001}$  αποστάσεων της Cr και SmA φάσης (κόκκινοι-κύκλοι), με της μαύρες κατακόρυφες γραμμές να υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων.

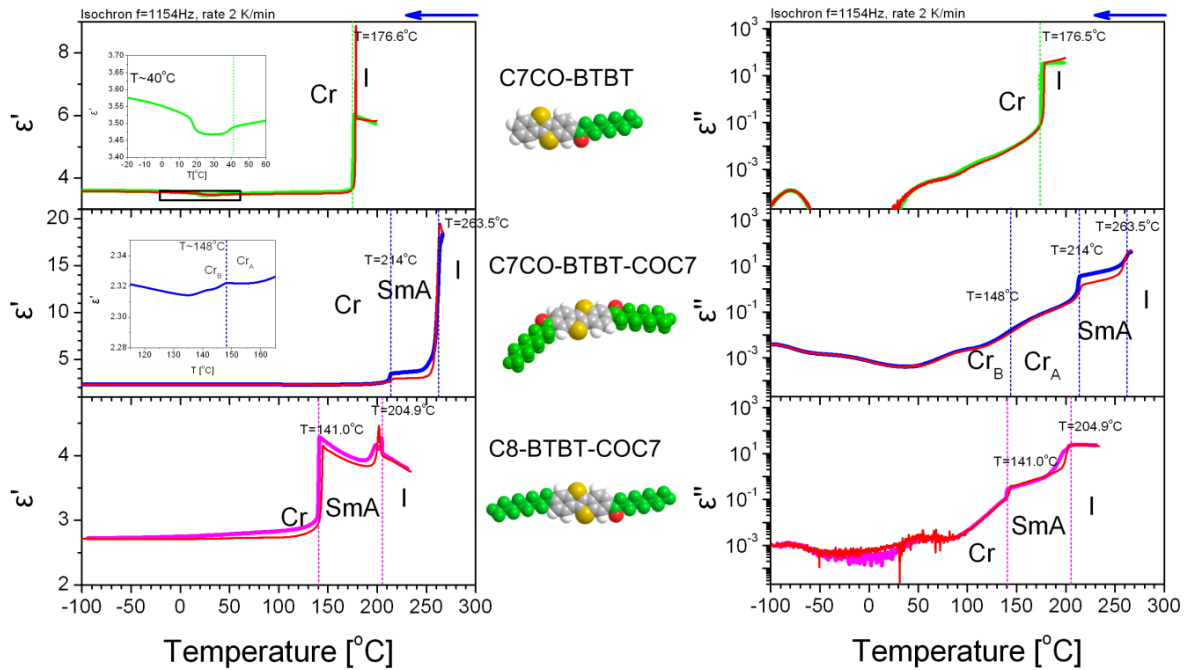
Η κρυσταλλική δομή του C8-BTBT-COC7 χαρακτηρίζεται από μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με παραμέτρους  $a=0.577$  nm,  $b=0.780$  nm,  $c=2.905$  nm και  $\beta=90.4^\circ$  ενώ στη SmA η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι 2.85 nm. Οι πλεγματικές παράμετροι όλων των μορίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.

**Πίνακας 4.3:** Ανάλυση της δομής από πειράματα WAXS.

Μόριο	T [°C]	Φάση	Μοναδιαία κυψελίδα	Πλεγματικές παράμετροι				Ποκνότητα $\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]
				a [nm]	b [nm]	c [nm]	$\beta$ [°]	
C8-BTBT	60	Cr <sub>B</sub>	μονοκλινής	0.588	0.785	4.010	92.5	
	110	Cr <sub>A</sub>	μονοκλινής	0.578	0.825	4.060	94.0	
C8-BTBT-C8	60	Cr	μονοκλινής	0.585	0.789	2.870	91.4	
	110	SmA	-	-	-	2.900	5	
							-	
C7CO-BTBT	40.5	Cr <sub>B</sub>	μονοκλινής	0.659	0.758	2.080	91.7	1.169
	119	Cr <sub>A</sub>	μονοκλινής	0.560	0.826	4.130	92.7	1.276
C7CO-BTBT-COC7	61	Cr <sub>B</sub>	μονοκλινής	0.539	0.873	3.005	92.0	1.191
	170	Cr <sub>A</sub>	μονοκλινής	0.581	0.764	3.005	92.4	1.263
	200	SmA	-	-	-	2.850	-	
C8-BTBT-COC7	61	Cr	μονοκλινής	0.577	0.780	2.905	90.4	1.216
	150.5	SmA	-	-	-	2.850	-	

Σύμφωνα με τους Πίνακες 4.2, 4.3 η παρουσία των διπόλων στην ομάδα υποκατάστασης των πυρήνων BTBT επηρεάζει ισχυρά τη σταθερότητα των φάσεων. Συγκεκριμένα, η Cr φάση σταθεροποιείται κατά ~65 °C (στην περίπτωση του ασύμμετρου μορίου C7CO-BTBT σε σχέση με το C8-BTBT, ενώ παρουσιάζει παρόμοια οργάνωση (Cr/I)). Μεγαλύτερη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης παρουσιάζουν τα συμμετρικά μόρια με μονή και διπλή διπολική υποκατάσταση. Συγκεκριμένα, η Cr φάση σταθεροποιείται κατά ~100 °C στην περίπτωση των C8-BTBT-COC7 και C7CO-BTBT-COC7, σε σύγκριση με το C8-BTBT-C8. Παράλληλα, η διπολική υποκατάσταση των συμμετρικών μορίων σταθεροποιεί και διευρύνει την SmA φάση με το C8-BTBT-COC7 να παρουσιάζει το μεγαλύτερο εύρος ~60 °C. Γενικά, τα δίπολα σταθεροποιούν τόσο τις κρυσταλλικές φάσεις όσο και την SmA φάση.

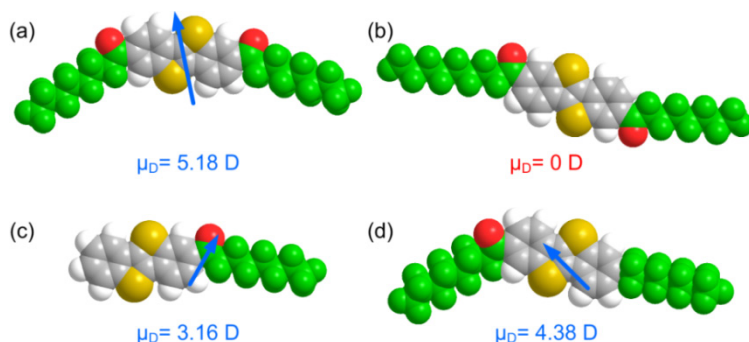
Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε τη διηλεκτρική φασματοσκοπία μαζί με τα αποτελέσματα πειραμάτων εξέτασης της δομής (WAXS, Πίνακας 4.3), ως ένα μέτρο για την εύρεση του προσανατολισμού των διπόλων εντός των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων (κάτι αντίστοιχο είχε επιχειρήσει ο P. Debye αλλά σε απλούστερα μόρια). Στην Εικόνα 4.26, παρίσταται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ) και των διηλεκτρικών απωλειών ( $\epsilon''$ ) για τα μόρια της Εικόνας 4.17, σε ισόχρονες συνθήκες.



**Εικόνα 4.26:** Γραφική παράσταση της διηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon'$  (αριστερά) και απωλειών  $\epsilon''$  (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας των C7CO-BTBT (πράσινη-γραμμή), C7CO-BTBT-COC7 (μπλε-γραμμή) και C8-BTBT-COC7 (ρόζ-γραμμή). Τα αποτελέσματα ελήφθησαν υπό ισόχρονες συνθήκες ( $f=1156$  Hz) κατά τη διάρκεια του κύκλου ψύξης και θέρμανσης (κόκκινη γραμμή) με ρυθμό 2 K/min. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν τις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης κατά τη ψύξη.

Σε κάθε περίπτωση όμως, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς είναι ευαίσθητη στις μεταβολές των φάσεων όπως π.χ. κατά την Cr/I μετάβαση του C7CO-BTBT. Στο παράδειγμα αυτό η διηλεκτρική διαπερατότητα απειρίζεται πάνω στη μετάβαση, όπως αναμένεται για μεταβάσεις 1<sup>ης</sup> τάξης υπό ημι-στατικές συνθήκες (το  $\epsilon'$ , έχει ανάλογη συμπεριφορά με το  $C_p$ ). Ακόμη, το  $\epsilon'$  μεταβάλλεται απότομα και σε ασθενέστερες μεταβάσεις, όπως στην περίπτωση του C7CO-BTBT-COC7 κατά τη μετάβαση Cr<sub>A</sub>/Cr<sub>B</sub> αλλά και στους ~40 °C στην περίπτωση του C7CO-BTBT (όπως και στη ΔΘΣ).

Σε αντίθεση με τα λιγότερα πολικά C8-BTBT και C8-BTBT-C8, τα μόρια της Εικόνας 4.27 δεν εμφανίζουν μεγάλη υστέρηση στις ισόχρονες καμπύλες  $\epsilon'(T)$ . Στην περίπτωση του συμμετρικού C7CO-BTBT-COC7 μορίου, η υψηλή τιμή του  $\epsilon'$  (~18) στην ισοτροπική φάση συνδέεται άμεσα με την ύπαρξη ισχυρών διπολικών ροπών [14,15]. Επομένως, η διαμόρφωση του μορίου C7CO-BTBT-COC7 πρέπει να αντιστοιχεί στην Εικόνα 4.27a, σε αντίθεση με τη διαμόρφωση της 4.27b η οποία παρουσιάζει μηδενική διπολική ροπή (πακέτο προσομοίωσης Spartan 10, MOPAC 2007, μέθοδος PM6).



**Εικόνα 4.27:** Σχηματική παράσταση (πάνω) των πιθανών διαμορφώσεων (α) του συμμετρικού C7CO-BTBT-COC7 μορίου με διπολική ροπή  $\mu_D=5.18$  D, (β) του ίδιου μορίου με  $\mu_D=0$  D, (κάτω) (γ) C7CO-BTBT με  $\mu_D=3.16$  D και (δ) C8-BTBT-COC7 με  $\mu_D=4.38$  D (Spartan 10, MOPAC 2007, μέθοδος PM6).

Στη συνέχεια υπολογίζουμε την ενεργό διπολική ροπή,  $\mu_{eff}$ , μέσω της Εξ. 2.12, αντλώντας τα απαιτούμενα για τον υπολογισμό δεδομένα από τις ισόχρονες μετρήσεις της  $\Delta\Phi$ , από μετρήσεις ακτίνων-Χ της μοναδιαίας κυψελίδας (υπολογισμός της πυκνότητας) καθώς και υπολογισμών της μοριακής διπολικής ροπής με τη βοήθεια προγραμμάτων προσομοίωσης. Τα απαιτούμενα στοιχεία και τα αποτελέσματα του υπολογισμού της  $\mu_{eff}$  συμπεριλαμβάνονται στους Πίνακες 4.4 και 4.5, αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.4:** Απαιτούμενα στοιχεία για τον υπολογισμό της ενεργού διπολικής ροπής.

Μόριο	T (°C)	Φάση	$\epsilon'_S$	$\epsilon'_{\infty}$ *	$\mu$ (D)**	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )
C7CO-BTBT	119	Cr <sub>A</sub>	3.50	2.60	3.16	366.54	1.276
C7CO-BTBT	41	Cr <sub>B</sub>	3.49	2.60	3.16	366.54	1.169
C7CO-BTBT-COC7	170	Cr <sub>A</sub>	2.87	2.60	5.18	506.76	1.263
C7CO-BTBT-COC7	61	Cr <sub>B</sub>	2.75	2.60	5.18	506.76	1.191
C8-BTBT-COC7	61	Cr	2.73	2.60	4.38	478.75	1.216

\* Το  $\epsilon'_{\infty}$  ελήφθη από το [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com) και αναφέρεται στην περίπτωση του C8-BTBT-C8.

\*\* Οι τιμές  $\mu$ (D) ελήφθησαν με τη βοήθεια πακέτου προσομοίωσης Spartan 10, MOPAC 2007, μέθοδος PM6.

**Πίνακας 4.5:** Αποτελέσματα υπολογισμών μέσω των εξισώσεων 2.8 και 2.9.

Μόριο	T [°C]	Φάση	$\mu$ [D]	Παράγοντας F (Εξ. 2.9)	$\mu_{eff}$ [D]
C7CO-BTBT	119	Cr <sub>A</sub>	3.16	2.573	<b>1.467</b>
C7CO-BTBT	41	Cr <sub>B</sub>	3.16	2.571	<b>1.365</b>
C7CO-BTBT-COC7	170	Cr <sub>A</sub>	5.18	2.429	<b>1.036</b>
C7CO-BTBT-COC7	61	Cr <sub>B</sub>	5.18	2.396	<b>0.690</b>
C8-BTBT-COC7	61	Cr	4.38	2.391	<b>0.621</b>

Με τη βοήθεια του Πίνακα 4.5, παρατηρούμε ότι η ενεργός διπολική ροπή,  $\mu_{eff}$ , που προέκυψε από τα πειράματα  $\Delta\Phi$  παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή σε σχέση με την υπολογιζόμενη μέσω του πακέτου προσομοίωσης Spartan (4<sup>th</sup> στήλη Πίνακας 4.5). Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει την παρουσία καταστρεπτικής συμβολής των αλληλεπιδράσεων των διπόλων εντός των κρυσταλλικών δομών. Επίσης, υπολογίστηκε η μέση γωνία,  $\gamma$ , μεταξύ των γειτόνων μέσω της:

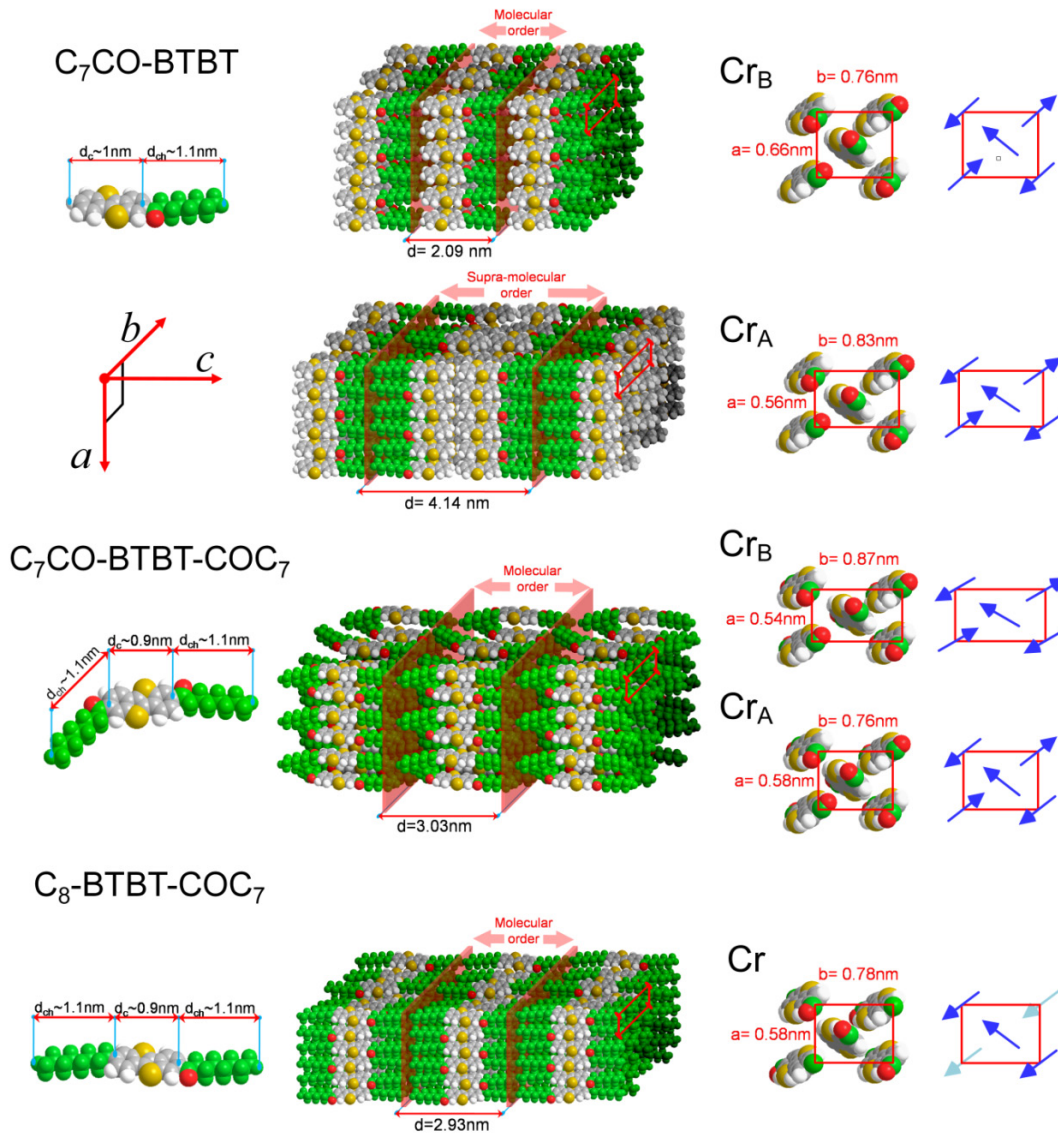
$$\gamma = \arccos\left(\frac{g-1}{z}\right) \left(g = \frac{\mu_{eff}^2}{\mu^2}, \text{ με } z=2 \text{ λαμβάνονται υπόψη μόνο οι πλησιέστεροι γείτονες κατά}$$

μήκος του πλεγματοειδούς άξονα  $a$  της μοναδιαίας κυψελίδας ενώ για  $z=6$  λαμβάνονται υπόψη οι πλησιέστεροι γείτονες του μορίου στο επίπεδο  $ab$ ) (Πίνακας 4.6).

**Πίνακας 4.6:** Αποτελέσματα υπολογισμών μέσω των εξισώσεων 2.11,2.12.

Μόριο	T [°C]	Φάση	$\mu$ [D]	$g$	$z$	$\gamma$ [°]	$z$	$\gamma$ [°]
C7CO-BTBT	119	C <sub>T<sub>A</sub></sub>	3.16	0.215	2	113.10	6	97.51
C7CO-BTBT	41	C <sub>T<sub>B</sub></sub>	3.16	0.186	2	114.00	6	97.79
C7CO-BTBT-COC7	170	C <sub>T<sub>A</sub></sub>	5.18	0.040	2	118.69	6	99.20
C7CO-BTBT-COC7	61	C <sub>T<sub>B</sub></sub>	5.18	0.018	2	119.41	6	99.42
C8-BTBT-COC7	61	Cr	4.38	0.020	2	119.34	6	99.40

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.6, η μέση γωνία,  $\gamma$ , μεταξύ των πλησιέστερων γειτόνων ανέρχεται από 97° έως 120°, ανάλογα με τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων. Αυτή η παρατήρηση, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μόρια οργανώνονται με αντίθετες φορές των διπολικών ροπών (συμμετρικά ως προς το πλεγματοειδές άξονα  $c$  στην περίπτωση του ασύμμετρου C7CO-BTBT και του  $b$  των συμμετρικών μορίων) κατά το μήκος των πλεγματοειδών αξόνων  $a$  και  $b$  της μονοκλινούς μοναδιαίας κυψελίδας. Τα αποτελέσματα από την οργάνωση των μορίων παρουσιάζονται με σχηματικό τρόπο στην Εικόνα 4.28. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται φυλλοειδής δομή με εναλλασσόμενα επίπεδα κατά μήκος του άξονα  $c$ , που αποτελούνται από τους πυρήνες και τις πλευρικές αλυσίδες. Στο  $ab$  επίπεδο η οργάνωση εντός του στρώματος των πυρήνων έχει τη μορφή ψαροκόκαλου όπως και στην περίπτωση των C8-BTBT και C8-BTBT-C8 [13]. Όπως και στα μόρια BTBT χωρίς πολικούς υποκαταστάτες, το μόνο μόριο με δυνατότητα υπερ-μοριακής δομής είναι το C7CO-BTBT με ασύμμετρη υποκατάσταση, και αυτό σε μια από τις κρυσταλλικές του φάσεις.



**Εικόνα 4.28:** (Αριστερά) Σχηματική παράσταση των μορίων  $C_7CO-BTBT$ ,  $C_7CO-BTBT-COC_7$  και  $C_8-BTBT-COC_7$ , (μέση) της φυλλοειδούς οργάνωσης στις αντίστοιχες φάσεις και (δεξιά) της δια-μοριακής οργάνωσης των πυρήνων. Σε όλες τις περιπτώσεις η φυλλοειδής οργάνωση χαρακτηρίζεται από τη δομή "στρώμα-προς-στρώμα", εκτός της περίπτωσης του  $C_7CO-BTBT$  στην  $Cr_A$  φάση το οποίο παρουσιάζει τη δομή "κεφαλή-προς-κεφαλή".

Συμπερασματικά, η συστηματική μελέτη της επίδρασης της διπολικής ροπής στην αυτο-οργάνωση μορίων τύπου BTBT μέσω ΠΟΜ, σκέδασης ακτίνων-Χ και - για πρώτη φορά - διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, επέτρεψε τον πλήρη χαρακτηρισμό των σημκτικών και κρυσταλλικών φάσεων.

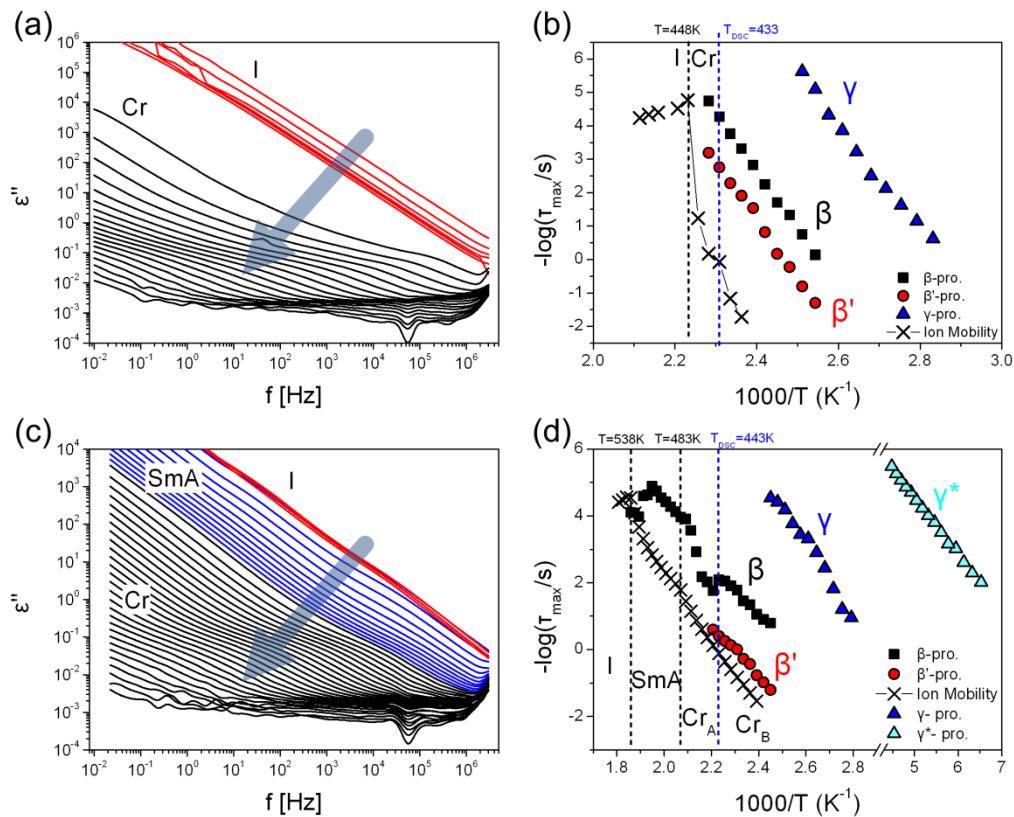
#### 4.5.2 Δυναμική των τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα μορίων BTBT

Πέρα από την αυτο-οργάνωση των μορίων, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εξέταση της δυναμικής των διπόλων εντός των διαφορετικών φάσεων. Στην Εικόνα 4.29 απεικονίζονται οι αντιπροσωπευτικές καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών των  $C_7CO-BTBT$  και  $C_7CO-$



BTBT-COC7. Όπως έχουμε αναφέρει, οι αναπαραστάσεις αυτές δεν προσδιορίζουν μόνο τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων, αλλά και τη δυναμική εντός κάθε μιας των φάσεων.

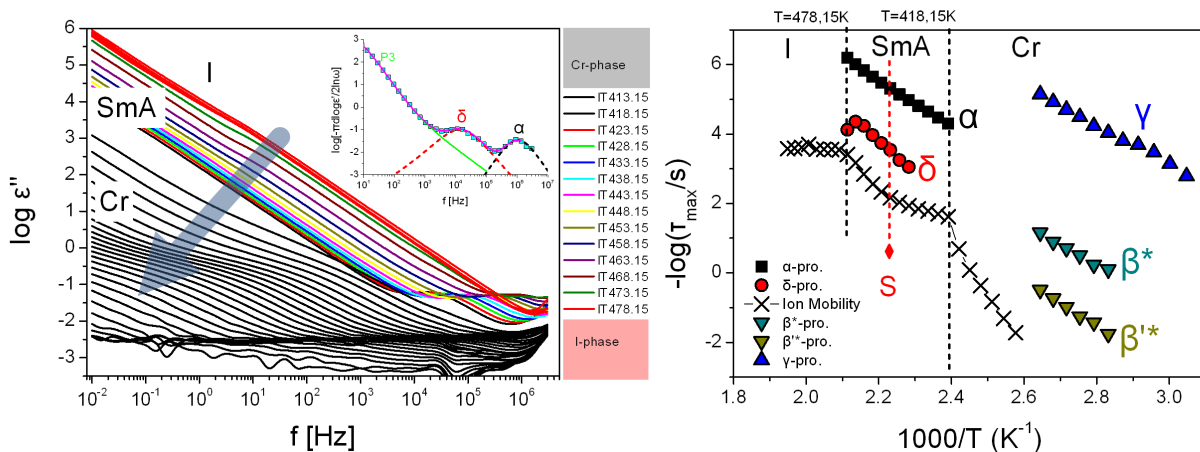
Στο μόριο C7CO-BTBT, η μετάβαση από την I στην Cr φάση συνοδεύεται από μια απότομη μείωση της τιμής των διηλεκτρικών απωλειών, αντανακλώντας κυρίως τη μείωση της ευκινησίας των ιόντων (ιοντική αγωγιμότητα - ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ιόντων ορίζεται από τη συχνότητα τομής,  $f_x$ , του πραγματικού ( $\epsilon'$ ) και φανταστικού ( $\epsilon''$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ως  $\tau_{ion}=1/f_x$ ). Στην περίπτωση του C7CO-BTBT-COC7, οι δύο ασυνεχείς μεταβολές στα φάσματα των διηλεκτρικών απωλειών - οι οποίες είναι κατά πολύ μικρότερες σε σύγκριση με του ασύμμετρου μορίου - αντιστοιχούν στις I/SmA και SmA/Cr μεταβάσεις φάσεων. Η ιοντική αγωγιμότητα παρουσιάζει ασυνέχεια στα όρια των μεσοφάσεων, αποτελώντας έτσι τον προάγγελο των μεταβάσεων αυτών.



**Εικόνα 4.29:** (a), (c) Γραφική παράσταση διηλεκτρικών απωλειών ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για τα μόρια C7CO-BTBT (πάνω) και C7CO-BTBT-COC7 (κάτω). Τα φάσματα ελήφθησαν κατά την ψύξη από την ιστροπική φάση, υποδεικνύοντας μια ισχυρή αλλαγή των ιοντικών και διπολικών μηχανισμών στην περίπτωση του ασύμμετρου μορίου (a) και ομαλές μεταβάσεις για τα μόρια με διπλή διπολική υποκατάσταση του πυρήνα (c). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται ασθενείς μηχανισμοί εντός της Cr φάσης. Το βέλος δείχνει την κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας από την ιστροπική (I) προς την κρυσταλλική (Cr) φάση. (b), (d) Χρόνοι χαλάρωσης των διαφορετικών μηχανισμών συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προκύπτει με προσομοίωση των φασμάτων  $\epsilon''$  μέσω συναρτήσεων Havriliak-Negami (HN) για τα μόρια C7CO-BTBT και C7CO-BTBT-COC7.

Επίσης, παρατηρείται ασθενής διπολική δραστηριότητα εντός των κρυσταλλικών φάσεων και των δύο μορίων. Οι μηχανισμοί  $\beta$ - και  $\beta'$ - παρατηρούνται για μεγάλο εύρος χρόνων χαλάρωσης ( $10^4$  έως  $10^{-2}$  s) και πιθανόν υποδεικνύουν τον περιορισμό των κινήσεων του μορίου εξαιτίας της δομής αλλά και της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διπόλων. Το εύρος των μηχανισμών (C7CO-BTBT:  $\beta$ -μηχανισμός με  $m=1$ ,  $n\sim 0.5$  και  $\beta'$ -μηχανισμός με  $m\sim 0.48$ ,  $n=1$ ) υποδηλώνει την ύπαρξη συνεργατικών κινήσεων εντός του στρώματος των πυρήνων BTBT. Οι μηχανισμοί των χαμηλότερων θερμοκρασιών, όπως ο  $\gamma$ - στην περίπτωση του C7CO-BTBT και αντίστοιχα οι  $\gamma$ - και  $\gamma^*$ - στο C7CO-BTBT-COC7, παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική  $\tau(T)$  εξάρτηση Arrhenius και αντιστοιχούν σε κινήσεις τοπικού χαρακτήρα με ενέργειες ενεργοποίησης  $E_{\gamma}\sim 300$  kJ/mol καθώς και  $E_{\gamma'}\sim 210$  και  $E_{\gamma^*}\sim 32$  kJ/mol, αντίστοιχα.

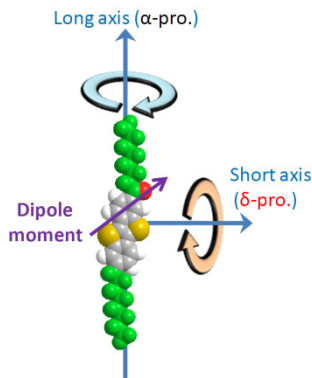
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυναμική του συμμετρικού μορίου C8-BTBT-COC7 με τη μονή διπολική υποκατάσταση (Εικόνα 4.30) και τη μεγαλύτερη διπολική ροπή.



**Εικόνα 4.30:** (Αριστερά) Γραφική παράσταση των διηλεκτρικών απωλειών ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας του C8-BTBT-COC7. Τα φάσματα ελήφθησαν κατά την ψύξη από την ισοτροπική φάση υποδεικνύοντας μια ισχυρή αλλαγή των ιοντικών και διπολικών μηχανισμών. Το βέλος δείχνει την κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας από την ισοτροπική (I) προς την κρυσταλλική (Cr) φάση. Το ένθετο απεικονίζει μια χαρακτηριστική προσομοίωση της παραγώγου της  $\epsilon'$  στη θερμοκρασία  $T=473.15$  K με σύνθεση δύο συναρτήσεων Havriliak-Negami που αντιστοιχούν στους μηχανισμούς  $\alpha$ - και  $\delta$ -. (Δεξιά) Γραφική παράσταση των χρόνων χαλάρωσης των μηχανισμών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι κατακόρυφες διακεκομμένες μαύρες γραμμές υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες μετάβασης ενώ η κόκκινη γραμμή προσδιορίζει το ζεύγος χρόνων για το οποίο πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του δυναμικού παραμέτρου τάξης, S.

Στη σμηκτική φάση (Εικόνα 4.30) παρατηρήθηκαν δύο ισχυροί μηχανισμοί ( $\alpha$ - και  $\delta$ -) (Πίνακας 2.1) με Arrhenius  $\tau(T)$  εξάρτηση ( $E_{\alpha}\sim 130$  και  $E_{\delta}\sim 190$  kJ/mol, αντίστοιχα) οι οποίοι παρουσιάζονται μαζί με την ιοντική αγωγιμότητα στην Εικόνα 4.30-δεξιά.

Είναι γνωστό ότι η δυναμική των δύο μηχανισμών που αντιστοιχούν στην περιστροφή των μορίων γύρω από τους μοριακούς άξονες, εμπεριέχει πληροφορία σχετική με την οργάνωση



*Εικόνα 4.31: Σχηματική παράσταση του C8-BTBT-COC7 μορίου με το διάνυσμα της διπολικής ροπής και των τρόπων κίνησής του.*

τους εντός της νηματικής φάσης [16]. Για νηματικούς ΥΚ, η παράμετρος συσχέτισης,  $g(S)$ , δίνεται από την Εξίσωση 4.4:

$$\log\left(\frac{f_a}{f_\delta}\right) \approx g(S) \quad (4.4)$$

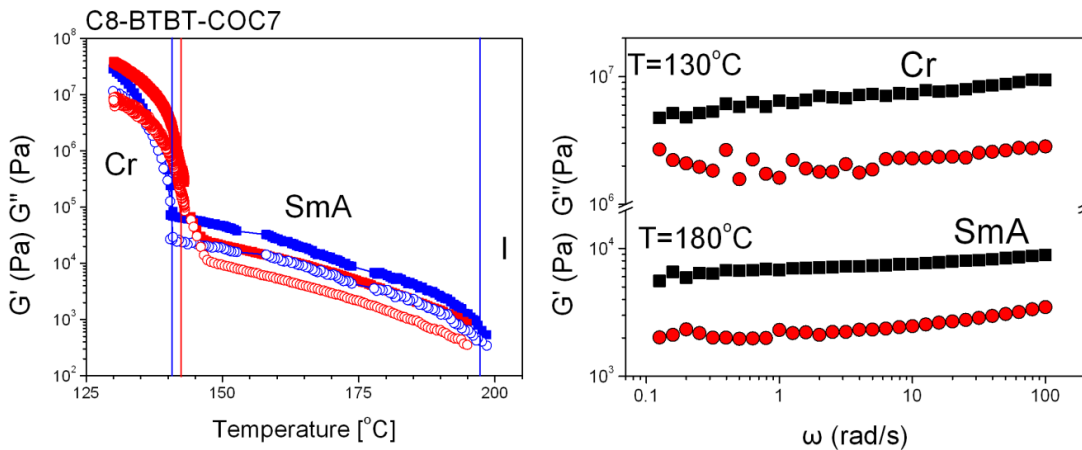
όπου  $f_a$ ,  $f_\delta$  είναι οι συχνότητες χαλάρωσης των μηχανισμών που αντιστοιχούν στην περιστροφή γύρω από το μεγάλο και μικρό άξονα συμμετρίας των μορίων, αντίστοιχα. Με τη βοήθεια της παραμέτρου συσχέτισης, υπολογίζουμε τη δυναμική παράμετρο τάξης,  $S$ , (δυναμική- εφόσον προκύπτει από τη μελέτη της δυναμικής) μέσω της Εξίσωσης 4.5:

$$\log(g(S)) = 1.069 \cdot S + \frac{0.113}{(1-S)^{1.609}} - 0.106 \quad (4.5)$$

Όταν η παράμετρος  $S \sim 0$ , τα μόρια παρουσιάζουν αταξία, ενώ για τιμές  $S \sim 1$  η φάση παρουσιάζει υψηλή οργάνωση. Στην περίπτωση του μορίου C8-BTBT-COC7,  $g(S) \sim 1.77$  σε  $T=443$  K (Εικόνα 4.30-δεξιά) και η παράμετρος τάξης αντιστοιχεί σε  $S=0.753$ . Η υψηλή τιμή της παραμέτρου τάξης πιστοποιεί ότι η SmA φάση εμφανίζει ισχυρή οργάνωση όπως προέκυψε και από τα φάσματα WAXS. (Εικόνα 4.25). Ακόμη, εντός της κρυσταλλικής φάσης, παρατηρούνται δύο αργοί και ασθενείς μηχανισμοί ( $\beta^*$ - και  $\beta'^*$ -) που είναι πιθανό να οφείλονται σε περιορισμένου πλάτους κινήσεις των διπόλων εντός της κρυσταλλικής φάσης. Επίσης, παρατηρείται σε μεγάλο εύρος χρόνων ένας «γρήγορος» μηχανισμός ( $\gamma$ -) χαμηλής έντασης ο οποίος αντιστοιχεί σε λιγότερο συνεργατικές κινήσεις τοπικού χαρακτήρα.

### 4.5.3 Ιξωδοελαστικές ιδιότητες των τροποποιημένων ΡΥΚ

Όπως έχουμε αναφέρει στην παράγραφο 4.2.2, η γνώση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων είναι χρήσιμη για τη σταθερότητα λεπτών υμενίων. Εδώ μελετάμε τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του C8-BTBT-COC7 συναρτήσει της θερμοκρασίας, του πλάτους παραμόρφωσης και της συχνότητας (Εικόνα 4.31).



**Εικόνα 4.31:** Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης (τετράγωνα) και απωλειών (κύκλοι) του C8-BTBT-COC7 συναρτήσει (αριστερά) της θερμοκρασίας ( $\gamma_0(\text{SmA})=0.001$ ;  $\gamma_0(\text{Cr})=0.00004$ ), με συχνότητα  $10 \text{ rads}^{-1}$  κατά τη διάρκεια του κύκλου της ψύξης (μπλε) και της επακόλουθης θέρμανσης (κόκκινο) με ρυθμό  $5 \text{ Kmin}^{-1}$  και Οι κόκκινες και οι μπλε κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις κύριες μεταβάσεις φάσεων κατά τη θέρμανση και ψύξη, αντίστοιχα. (Δεξιά) Γραφική παράσταση του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες:  $130^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_0=0.00008$ ) και  $180^{\circ}\text{C}$  (κάτω) ( $\gamma_0=0.006$ ), αντίστοιχα στην Cr και SmA φάση.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των  $G'$  και  $G''$  δίνεται στην Εικόνα 4.31-αριστερά με τις τιμές τους να μεταβάλλονται ασυνεχώς κατά τις I/SmA και SmA/Cr μεταβάσεις ( $1^{15}$  τάξης). Επίσης, η μετάβαση SmA/Cr δεν εμφανίζει ισχυρή υστέρηση σε συμφωνία με τις μετρήσεις  $\Delta\Phi$  και σε αντίθεση με τα λιγότερα πολικά μόρια (C8-BTBT και C8-BTBT-C8) που μελετήθηκαν προηγούμενα. Η Εικόνα 4.31-δεξιά δίνει το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών του C8-BTBT-COC7 σε 2 επιλεγμένες θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην SmA και στην Cr φάση. Η απόκριση του υλικού στην Cr φάση για  $T=130^{\circ}\text{C}$  ( $\gamma_0=0.0004$ ) χαρακτηρίζεται ως ελαστική ( $G' \sim \omega^0$  και  $G'' \sim \omega^0$ ) σε υψηλές συχνότητες ενώ υπάρχει ένδειξη αργής χαλάρωσης σε χαμηλότερες συχνότητες (παρόμοια ιξωδοελαστική συμπεριφορά με την  $\text{Cr}_B$  στην περίπτωση του ασύμμετρου μορίου C8-BTBT). Σε  $T=180^{\circ}\text{C}$  το υλικό βρίσκεται στην SmA φάση και εμφανίζει χαρακτηριστική συμπεριφορά ενός ελαστικού στερεού χαμηλού μέτρου  $G'=7 \times 10^4 \text{ Pa}$ . Είναι ενδιαφέρον ότι η ιξωδοελαστική απόκριση της SmA φάσης του C8-BTBT-COC7 προσομοιάζει με αυτή τροποποιημένων πολυμερών (Bottlebrush polymers - soft elastomers) [17]

#### 4.6 Συμπεράσματα της μελέτης της επίδρασης της διπολικής ροπής στις ιδιότητες ΡΥΚ

Τα κύρια αποτελέσματα από τη μελέτη των θερμοδυναμικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων των ειδικά τροποποιημένων με δίπολα μορίων του τύπου BTBT παρουσιάζονται παρακάτω:

α) Η διπολική υποκατάσταση του πυρήνα έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Συγκεκριμένα, μεγαλύτερη σταθεροποίηση της Cr φάσης επιτυγχάνεται με τη *διπλή διπολική* υποκατάσταση του πυρήνα BTBT (C7CO-BTBT-COC7).

β) Η διπλή υποκατάσταση του πυρήνα έχει ως αποτέλεσμα και την εμφάνιση μιας SmA μεσοφάσης (όπως και στο μη-πολικό συμμετρικό μόριο C8-BTBT-C8). Επίσης, η SmA φάση εμφανίζει υψηλότερη σταθερότητα στα πολικά C8-BTBT-COC7 και C7CO-BTBT-COC7 μόρια με το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος της να παρατηρείται στα μόρια με *διπλή* αλλά με *μονή διπολική* υποκατάσταση (C8-BTBT-COC7). Με χρήση ΔΦ υπολογίστηκε η τιμή της δυναμικής παραμέτρου τάξης εντός της SmA φάσης του C8-BTBT-COC7. Η υψηλή τιμή της παραμέτρου τάξης ( $S \sim 0.753$ ) χαρακτηρίζει την SmA φάση ως φάση υψηλής τάξης.

γ) Σε κάθε περίπτωση, τα μόρια αυτο-οργανώνονται σε μια μοριακή ή υπερ-μοριακή φυλλοειδή δομή με εναλλασσόμενα επίπεδα πυρήνων και πλευρικών ομάδων. Η οργάνωση εντός του στρώματος των πυρήνων έχει τη μορφή "ψαροκόκαλου" σε μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα. Ωστόσο, μόνο στην περίπτωση του ασύμμετρου μορίου C7CO-BTBT παρατηρήθηκε υπερ-μοριακή οργάνωση εντός της κρυσταλλικής φάσης υψηλής θερμοκρασίας ( $Cr_A$ ), με τα μόρια να εμφανίζονται "κεφαλή-προς-κεφαλή" (όπως είχε προταθεί και για το C8-BTBT). Παράλληλα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων σκέδασης συνδυάστηκαν με μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας από τις οποίες προέκυψε ο προσανατολισμός των διπόλων εντός του στρώματος των πυρήνων BTBT. Η χαμηλή και σταθερή τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας υπέδειξε μια διάταξη διπόλων με καταστρεπτική συμβολή των διπολικών ροπών εντός των κρυσταλλικών φάσεων σε αντίθεση με τα μη πολικά BTBT μόρια. Η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική κατά τη χρήση των παραπάνω μορίων σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται μια σταθερή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς σε ένα εύρος θερμοκρασιών.

δ) Εντός της κρυσταλλικής φάσης υψηλής θερμοκρασίας, παρατηρήθηκαν μοριακοί μηχανισμοί σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων ( $0.01-10^5$  Hz), οι οποίοι συνδέονται με την

περιορισμένη μοριακή δυναμική των διπόλων ( $\Delta\Phi$ ). Τέλος, η ιξωδοελαστική μελέτη έδειξε ότι η SmA φάση του C8-BTBT-COC7 έχει χαρακτηριστικά ελαστικού στερεού με χαμηλό μέτρο παρόμοιο με αυτό των τροποποιημένων πολυμερών (bottlebrush).

## 4.7 Αναφορές

- [1] Minder, N.A.; Ono, S.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, A.F., *Adv. Mater.* **24**, 503 (2012).
- [2] Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15732 (2007).
- [3] Amin, A.Y.; Khassanov, A.; Reuter, K.; Meyer-Friedrichsen, T.; Halik, M., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16548 (2012).
- [4] Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., *Adv. Mater.* **20**, 3388 (2008).
- [5] Colby, R.H.; Ober, C.K.; Gillmor, J.R.; Connelly, R.W.; Duong, T.; Galli, G.; Laus, M., *Rheol. Acta.* **36**, 498 (1997).
- [6] Attard, G. S.; Araki, K.; Moura-Ramos, J. J.; Williams, G., *Liq Cryst.* **3**, 861 (1988).
- [7] Bras, A.R.; Dionisio, M.; Huth, H.; Schick, Cr.; Schönhals, A., *Phys. Rev. E.* **75**, 061708 (2007).
- [8] Grigoriadis, C.; Duran, H.; Steinhart, M.; Kappl, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G., *ACS Nano* **11**, 9208 (2011).
- [9] (a) Floudas, G.; Pakula, T.; Fischer, E.W.; Hadjichristidis, N.; Pispas, S., *Acta Polymer.* **45**, 176 (1994). (b) Floudas, G.; Ulrich, R.; Wiesner, U., *J. Chem. Phys.* **110**, 652-663 (1999). (c) Floudas, G.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Chu, B., *Europhysics Letters* **50**, 182 (2000).
- [10] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G., *Macromolecules*, **47**, 1793 (2014).
- [11] Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., *Soft Matter* **7**, 4680 (2011).
- [12] Iosifidis, A.; Alexandris, S.; Steinhart, M.; Geerts, Y.; Floudas, G., in preparation.
- [13] Gbabode, G.; Dohr, M.; Niebel, C.; Balandier, J.-Y.; Ruzié, C.; Négrier, P.; Mondieig, D.; Geerts, Y. H.; Resel, R.; Sferrazza, M., *ACS Applied Materials & Interfaces*, in press.

- [14] (a) Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **58**, 911 (1939). (b) Kirkwood, J. G., *Ann. NY Acad. Sci.* **40**, 315 (1940). (c) Kirkwood, J. G., *Trans. Faraday Soc.* *42A*, 7, (1946). (d) Fröhlich, H., “*Theory of Dielectrics*”, Oxford University Press, London, (1958).
- [15] Kohlrausch, R., *Pogg. Ann. Phys.* **12**, 393 (1847). (b) Williams, G.; Watts, D. C., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970). (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1323 (1971).
- [16] Seiberle, H.; Stille, W.; Strobl, G., *Macromolecules* **23**, 2008 (1990).
- [17] Zhang, Y.; Costantini, N.; Mierzwa, M.; Pakula, T.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K., *Polymer*, **45**, 6333 (2004).

## 5<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### Γενικά Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η αυτο-οργάνωση, η δυναμική καθώς και η κινητική μετασηματισμού των φάσεων σε μια σειρά νέων δισκόμορφων (HBC) και ραβδόμορφων (BTBT) υγρών κρυστάλλων, κατάλληλα τροποποιημένων με ηλεκτρικά δίπολα. Η σύνθεση αυτών των μορίων πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά για τη μελέτη αυτή στα εργαστήρια των K. Müllen (MPI-P) και Y. Geerts (ULB), αντίστοιχα.

Στην περίπτωση των ΔΥΚ του τύπου HBC, η μελέτη της δομής έδειξε δύο κιονικές φάσεις: την κρυσταλλική φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες και την υγροκρυσταλλική φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εντός των φάσεων αυτών, τα μόρια στοιβάζονται σε κίονες και οργανώνονται σε μια μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα εντός της κρυσταλλικής φάσης και σε μια εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα στην υγροκρυσταλλική φάση. Ένα αποτέλεσμα της παρούσας μελέτης είναι ότι εντός της κρυσταλλικής φάσης όλοι οι ΔΥΚ παρουσιάζουν αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής. Η διαπίστωση αυτή είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία της μετάβασης καθώς και από τη θερμική ιστορία των δειγμάτων. Επιπλέον, για το μόριο HBC-I, με τη μεγαλύτερη οργάνωση των φάσεων, εντοπίστηκε αρνητικός συντελεστής θερμικής διαστολής όγκου στην κρυσταλλική φάση με τιμή μεγαλύτερη της αντίστοιχης του γραφενίου. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στη βελτίωση του "πακεταρίσματος" των δίσκων με αύξηση της θερμοκρασίας (γνωστό και σαν "membare effect" από τον Lifshitz, για το γραφένιο) με επιπτώσεις στο σχεδιασμό οργανικών ηλεκτρικών συσκευών καθώς και νανοσύνθετων υλικών.

Η μελέτη της επίδρασης του διπόλου στη θερμοδυναμική σταθερότητα των φάσεων των ΔΥΚ έδειξε ότι η θερμοκρασία της μετάβασης από την υγροκρυσταλλική στην κρυσταλλική φάση μειώνεται με την παρουσία ισχυρότερου διπόλου. Όμως η ενέργεια αλληλεπίδρασης διπόλου-διπόλου ( $\Delta U_{d-d}$ ) ανέρχεται μόνο σε 8% και 3% της συνολικής ενέργειας ( $\Delta U$ ) κατά τη μετάβαση για τις περιπτώσεις των HBC-CF<sub>3</sub> και HBC-Cl, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου αποτελούν μόνο ένα μέρος της συνολικής ενέργειας. Επομένως, το σύνολο των αλληλεπιδράσεων (π.χ. αλληλεπιδράσεις van der Waals όλων των ατόμων συμπεριλαμβανομένων και των πλευρικών ομάδων) ελέγχουν τη θερμοκρασία της μετάβασης και συνεισφέρουν στην αυξημένη σταθερότητα της υγροκρυσταλλικής φάσης.



Η μελέτη της δυναμικής με διηλεκτρική φασματοσκοπία (ΔΦ) και ρεολογία έδειξε μια ιεραρχία κλιμάκων χρόνου στην υγροκρυσταλλική και κρυσταλλική φάση. Στην υγροκρυσταλλική φάση, η ΔΦ έδειξε την ύπαρξη δύο μηχανισμών. Ο γρήγορος μηχανισμός, που σχετίζεται με την περιστροφική κίνηση των δίσκων γύρω από τον κιονικό άξονα, δεν διαφέρει σημαντικά για τους τροποποιημένους ΔΥΚ με τα διαφορετικά δίπολα. Αυτό υποδεικνύει ότι η θερμοδυναμική κατάσταση (δ.λ.δ. η φάση) ελέγχει το γρήγορο μηχανισμό. Ο αργότερος μηχανισμός σχετίζεται με τη συλλογική αναδιοργάνωση των δίσκων που χαλαρώνει πλήρως τη διπολική ροπή. Η μελέτη της υπερμοριακής δυναμικής με ρεολογικές μεθόδους, έδειξε την ύπαρξη μεγάλης υστέρησης κατά τη LC/Cr μετάβαση καθώς και «αργής» κίνησης ατελειών κατά μήκος των κίωνων ή ακόμη και την ανταλλαγή συσσωματωμάτων των δίσκων μεταξύ γειτονικών κίωνων. Στην κρυσταλλική φάση βρέθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης που σχετίζονται με τους διαφορετικούς τρόπους προσανατολισμού των διπόλων ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Επίσης μελετήθηκε η διπολική ροπή σε διαλύματα ΔΥΚ/τολουολίου. Βρέθηκε ότι η ενεργός διπολική ροπή μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης συνεπεία της καταστρεπτικής συμβολής των αλληλεπιδράσεων των διπόλων εντός των κίωνων.

Η μελέτη του θερμοδυναμικού διαγράμματος ισορροπίας φάσεων έδειξε ότι η αύξηση της πίεσης έχει ως συνέπεια την αύξηση του εύρους σταθερότητας της κρυσταλλικής φάσης (~60 K), αποτέλεσμα της θετικής μεταβολής του όγκου κατά τη μετάβαση. Αυτή είναι μια σημαντική παρατήρηση μιας και η κρυσταλλική φάση είναι αυτή που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές στα ηλεκτρονικά (ως μοριακά σύρματα).

Η μελέτη της κινητικής της δημιουργίας της κρυσταλλικής φάσης έδειξε ότι ο σχηματισμός της κρυσταλλικής από την υγροκρυσταλλική φάση γίνεται με την πυρηνογέννηση και ανάπτυξη των πυρήνων. Βρέθηκε ότι η μετάβαση μπορεί να περιγραφεί ως ένας μετασχηματισμός από μια *δομικά ασθενώς-οργανωμένη αλλά ηλεκτρικά καλά-οργανωμένη* υγροκρυσταλλική φάση σε μία *δομικά καλά-οργανωμένη αλλά ηλεκτρικά αποδιοργανωμένη* κρυσταλλική φάση. Η μελέτη της κινητικής έδειξε μια αύξηση του υφράγματος της πυρηνογέννησης (κατά 12 και 21% στη διηλεκτρική φασματοσκοπία και ρεολογία, αντίστοιχα), αντανακλώντας τη διαφορετική σύζευξη των υπερμοριακών προσανατολισμών και μορφών στο εξωτερικό ηλεκτρικό και μηχανικό πεδίο, αντίστοιχα. Ένα βασικό ερώτημα, δ.λ.δ. το κατά πόσον η κλίση των δίσκων ή η αλλαγή των διαμορφώσεων των αλκυλομάδων είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία της κρυσταλλικής φάσης απαντήθηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας FT-IR. Βρέθηκε ότι οι δύο διαδικασίες (κλίση των δίσκων

εντός των κίωνων και αλλαγή των διαμορφώσεων των αλκυλομάδων από *gauche* σε *trans*) γίνονται *ταυτόχρονα* και οδηγούν στο σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης.

Στην περίπτωση των ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ η εικόνα της αυτο-οργάνωσης είναι διαφορετική. Η μελέτη έδειξε ότι οι ΡΥΚ μπορούν να βρίσκονται σε μια εκ των φάσεων: ισοτροπική (I), σμηκτική Α (SmA) και κρυσταλλική (Cr). Η διπολική υποκατάσταση του πυρήνα είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των κρυσταλλικών φάσεων σε αντίθεση με τους ΔΥΚ. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής φάσης παρατηρήθηκε κατά τη *διπλή διπολική* υποκατάσταση του πυρήνα ΒΤΒΤ. Επιπλέον, η *διπλή* υποκατάσταση των πυρήνων (συμμετρικά μόρια) είχε επίσης ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας σμηκτικής φάσης (SmA) υψηλής οργάνωσης. Εντός των παραπάνω φάσεων τα μόρια σχηματίζουν μια φυλλοειδή δομή με συστάδες αποτελούμενες από τους πυρήνες και από τις πλευρικές ομάδες. Ωστόσο, μόνο στην περίπτωση των ασύμμετρων μορίων παρατηρήθηκε υπερ-μοριακή οργάνωση, με τα μόρια να εμφανίζονται "*κεφαλή-προς-κεφαλή*". Η παραπάνω δομή επιτρέπει τη διδιάστατη μεταφορά φορέων σε αντίθεση με τη μονοδιάστατη (ενδοκιονική) μεταφορά των ΔΥΚ. Συνεπώς η έρευνα σε ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ πρέπει να επικεντρωθεί σε ασύμμετρα μόρια που εμφανίζουν οργάνωση των πυρήνων *κεφαλή-προς-κεφαλή*.

Η ιξωδοελαστική μελέτη έδειξε ότι οι αποστάσεις των ατελειών εντός της κρυσταλλικής φάσης είναι μικρότερες σε σύγκριση με των αντίστοιχων αποστάσεων των ΔΥΚ. Αυτό το παράδοξο, δηλαδή η ύπαρξη περισσότερων ατελειών στην κρυσταλλική φάση των ΒΤΒΤ σε σχέση με τα μόρια ΗΒC - ενώ τα πρώτα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκινησία φορέων - μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: στα ΒΤΒΤ, η κίνηση των φορέων πραγματοποιείται σε δύο διαστάσεις, ενώ αντίθετα στα ΗΒC η παρουσία μιας ατέλειας σε κάθε κίονα είναι ικανή να μηδενίσει την κίνηση των φορέων.

Η διηλεκτρική μελέτη των *λιγότερο πολικών* μορίων ΒΤΒΤ έδειξε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας μεταβάλλεται ισχυρά στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (με απότομη μείωση). Αντίθετα, στα *πολικά* μόρια ΒΤΒΤ, όπως και στους τροποποιημένους ΔΥΚ, η χαμηλή και σταθερή τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας υπέδειξε μία διάταξη διπόλων με καταστρεπτική συμβολή των διπολικών ροπών εντός των κρυσταλλικών φάσεων. Η παρατήρηση αυτή ίσως αποβεί χρήσιμη σε εφαρμογές στις οποίες απαιτείται μια σταθερή τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας για ένα εύρος θερμοκρασιών.

Όπως και στους ΔΥΚ, έτσι και στους ΡΥΚ, παρατηρήθηκαν μοριακοί μηχανισμοί σε ευρύ φάσμα συχνοτήτων ( $0.01-10^5$  Hz), οι οποίοι συνδέονται με την περιορισμένη μοριακή δυναμική ( $\Delta\Phi$ ) των διπόλων και την κίνηση των ατελειών (ρεολογία).

Τέλος, η κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων των ΡΥΚ του τύπου ΒΤΒΤ ακολουθεί τον μηχανισμό της πυρηνογέννησης και ανάπτυξης των πυρήνων με χαμηλά φράγματα ενεργοποίησης όπως και στους ΔΥΚ του τύπου ΗΒC. Η «αργή» κινητική του μετασχηματισμού των φάσεων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διέλευση των "συνόρων" μεταξύ διαφορετικών φάσεων, όπως π.χ. κατά τη διαδικασία σχηματισμού υμενίων για ηλεκτρικές εφαρμογές.

Σήμερα, οι μετρήσεις ευκινησίας των φορέων πραγματοποιούνται σε υμένα οργανικών ημιαγώγιμων υλικών που έχουν παραχθεί σε συνθήκες εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας (π.χ. με την ταχεία εξάτμιση διαλύτη). Έτσι παραμένει ακόμη άγνωστο το κατά πόσο αυτές οι τιμές αναφέρονται σε καταστατικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Η παρούσα μελέτη υπέδειξε:

- (α) τρόπους έλεγχου της αυτο-οργάνωσης με έμφαση στη σταθερότητα της κρυσταλλικής φάσης (της φάσης με τη μεγαλύτερη ευκινησία των φορέων),
- (β) τις θερμοδυναμικές ιδιότητες αλλά και την ανισοτροπία των θερμοδυναμικών παραμέτρων (ΔΥΚ)
- (γ) τις κλίμακες χρόνου και τη «γεωμετρία» των μοριακών κινήσεων
- (δ) το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων
- (ε) τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες καθώς και την ύπαρξη ατελειών
- (στ) την ύπαρξη μετασταθών καταστάσεων και τρόπους αποφυγής τους.

Θα ήταν χρήσιμο μια μελλοντική μελέτη της ευκινησίας των φορέων να γίνει υπό το πρίσμα των νέων δεδομένων που έχουν προκύψει.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής δημοσιεύτηκαν οι παρακάτω εργασίες, σε διεθνή περιοδικά:

- [1] Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., "Negative Thermal Expansion in Discotic Liquid Crystals of Nanographenes", *Adv. Mater.* 2010, **22**, pp 1403.
- [2] Tasios, N.; Grigoriadis, C.; Hansen, M. R.; Wonneberger, H.; Li, C.; Spiess, H. W.; Müllen, K.; Floudas, G., "Self-assembly, Dynamics, and Phase Transformation Kinetics of Donor - Acceptor Substituted Perylene Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, pp 7478.
- [3] Haase, N.; Grigoriadis, C.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., "Effect of Dipole Functionalization on the Thermodynamics and Dynamics of Discotic Liquid Crystals", *J. Phys. Chem. B* 2011, **115**, pp 5807.
- [4] Papadopoulos, P.; Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., "Dynamics of Structure Formation in a Discotic Liquid Crystal by Infrared Spectroscopy and Related Techniques", *J. Phys. Chem. B* 2011, **115**, pp 14919.
- [5] Grigoriadis, C.; Haase, N.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., " To tilt or not to tilt? Kinetics of structure formation in a discotic liquid crystal", *Soft Matter* 2011, **7**, pp 4680.
- [6] Grigoriadis, C.; Niebel, C.; Ruzié, C.; Geerts, Y. H.; Floudas, G., " Order, Viscoelastic, and Dielectric Properties of Symmetric and Asymmetric Alkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes", *J. Phys. Chem. B* 2014, **118**, pp 1443.

Ακόμη, κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής δημοσιεύτηκαν εργασίες άλλου θεματικού ενδιαφέροντος στα παρακάτω περιοδικά:

- [7] Zorn, M.; Tahir, M. N.; Bergmann, B.; Tremel, W.; Grigoriadis, C.; Floudas, G.; Zentel, R., "Orientation and Dynamic of ZnO Nanorod Liquid Crystals in Electric Fields", *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, pp 1101.
- [8] Grigoriadis, C.; Duran, H.; Steinhart, M.; Kappl, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G., "Suppression of Phase Transitions in a Confined Rodlike Liquid Crystal", *ACS Nano*, 2011, **5**, pp 9208.

- [9] Grigoriadis, C.; Nese, A.; Matyjaszewski, K.; Pakula, T.; Butt, H.-J.; Floudas, G.; "Dynamic Homogeneity by Architectural Design - Bottlebrush Polymers", *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **213**, pp 1311.
- [10] Stangenberg, R.; Grigoriadis, C.; Schneider, D.; Butt, H.-J.; Fytas, G.; Müllen, K.; Floudas, G., "Self-assembly beyond semifluorinated alkanes in a semifluorinated benzene derivatives", *Soft Matter*, 2013, **9**, pp 11334.
- [11] Stangenberg, R.; Grigoriadis, C.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., "Switchable dielectric permittivity with temperature and Dc-bias in a semifluorinated azobenzene derivative", *Colloid Polym. Sci.*, 2014, **292**, pp 1939.
- [12] Wunderlich, K.; Grigoriadis, C.; Zardalidis, G.; Klapper, M.; Graf, R.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G., "Poly(ethylene glycol)-Functionalized Hexaphenylbenzenes as Unique Amphiphiles: Supramolecular Organization and Ion Conductivity", *Macromolecules*, 2014, **47**, pp 5691.