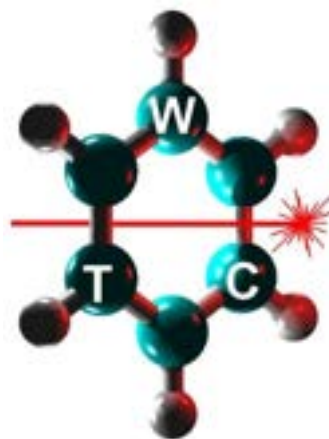


WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego
WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

**Indukcja fazy smektycznej A w mieszaninach
związków ciekłokrystalicznych o dodatniej
i ujemnej anizotropii dielektrycznej**

mgr inż. Paulina Zieja

Promotor:

prof. dr hab. inż. Marzena Tykarska

WARSZAWA 2022

Tytuł: Indukcja fazy smektycznej A w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej

Streszczenie

Praca dotyczy związków ciekłokrystalicznych o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej otrzymanych dla techniki adresowania dwiema częstotliwościami. W mieszaninach tych związków została zaobserwowana indukcja fazy SmA. W części literaturowej opisano klasyfikację faz ciekłokrystalicznych i właściwości stanu ciekłokrystalicznego, jak również scharakteryzowano obliczenia metodami chemii kwantowej. Dokonano opisu zjawisk nieaddytywnych występujących w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem indukcji faz ciekłokrystalicznych. Przedstawiono na czym polega technika adresowania dwiema częstotliwościami i jakie materiały są w niej wykorzystywane.

W części badawczej na wykresach równowagi fazowej układów dwuskładnikowych przedstawiono wyniki badania mieszalności związków, z których jeden charakteryzuje się dodatnią, a drugi ujemną anizotropią dielektryczną. Określono wpływ struktury obu grup związków na temperaturowo-stężeniowy zakres indukcji fazy smektycznej A. W pracy analizowany był wpływ następujących elementów struktury chemicznej cząsteczek: budowa rdzenia, rodzaj polarnej grupy terminalnej, lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki atomami fluoru lub grupami cyjanowymi i długość łańcuchów terminalnych. Największy wpływ na indukcję fazy smektycznej A ma budowa rdzenia związków, mniejszy wpływ ma rodzaj polarnej grupy terminalnej związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej, w następnej kolejności obecność podstawników lateralnych, natomiast najmniejszy wpływ ma długość łańcucha terminalnego. W pracy określono warunki strukturalne wystąpienia indukcji fazy SmA w układach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej, a także warunki, kiedy indukcja nie występuje.

Wykonano pomiary grubości warstw smektycznych, które potwierdziły, że w badanych układach indukowana jest monowarstwowa faza smektyczna A. Dokonano pomiarów entalpii przemian fazowych w układach z indukcją. W pracy przedstawiono wyniki obliczeń metodami chemii kwantowej. Wykonano obliczenia długości cząsteczek, ich momentów dipolowych i polaryzowalności, a także ładunków cząstkowych i potencjałów elektrostatycznych. Obliczono energię oddziaływania pomiędzy cząsteczkami związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej. Wyjaśniono wpływ długości cząsteczek, a także polarności i polaryzowalności związków na indukcję fazy SmA. W pracy określono przyczyny indukcji fazy smektycznej A w układach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej. Pracę kończy podsumowanie i wnioski, a także wykaz literatury (210 pozycji) oraz 2 załączniki (zestawienie wykresów równowagi fazowej i zestawienie wyników obliczeń).

Title: Induction of smectic A phase in mixtures of liquid crystal compounds with positive and negative dielectric anisotropy

Abstract

This work concerns liquid crystal compounds with positive and negative dielectric anisotropy obtained for the dual frequency addressing technique. In mixtures of these compounds the induction of the SmA phase is observed. In the literature part the classification of liquid crystal phases and the properties of the liquid crystal state as well as the characteristic of quantum mechanical calculations is described. Non-additive behaviors occurring in mixtures of liquid crystal compounds is presented, with the particular emphasis on the induction of liquid crystalline phases. The dual frequency addressing technique is presented and what liquid crystal materials are used in it.

In the research part the results of the miscibility studies for two-component systems of compounds are presented. In these systems, one of the compounds has a positive dielectric anisotropy and the other a negative one. The influence of the structure of both groups of compounds on the temperature and concentration range of the induction of the smectic A phase was determined. The influence of the following parts of the chemical structure of molecules: core structure, type of polar terminal group, lateral substitution of the molecule core with fluorine atoms or cyan groups and the length of terminal chains was established. The structure of the molecular core has the greatest influence on the induction of the smectic A phase, the type of the terminal polar group of the compound with positive dielectric anisotropy has a smaller influence, followed by the presence of lateral substituents, while the length of the terminal chain has the least influence. The structural conditions for the occurrence of the SmA phase induction in the systems of compounds with positive and negative dielectric anisotropy, as well as the conditions when the induction does not occur were described.

The measurements of the thickness of smectic layers were performed to confirm that the monolayer smectic phase A is induced in the investigated systems. Measurements of the enthalpy of phase transitions in systems with induction were made. The calculations of molecular lengths, dipole moments, polarizabilities, electrostatic potential and partial charges were made using quantum chemistry methods. The energy of intermolecular interaction between molecules of compounds with positive and negative dielectric anisotropy was calculated. The influence of the length of the molecules as well as the polarity and polarizability of compounds on the induction of the SmA phase was specified. This work explains the reasons for the induction of smectic phase A in systems with compounds of positive and negative dielectric anisotropy. The work ends with a summary and conclusions, as well as a list of literature (210 publications used) and supplementary materials (a list of phase diagrams and a list of calculated results).

Spis treści

Wprowadzenie.....	8
Cel pracy.....	10
Zakres pracy.....	10
I Część literaturowa.....	11
1. Klasyfikacja ciekłych kryształów.....	11
1.1. Faza nematyczna.....	11
1.2. Fazy smektyczne.....	12
1.3. Subfazy fazy smektycznej A.....	14
1.4. Polimorfizm faz ciekłokrystalicznych i zjawisko powracania faz.....	17
1. Właściwości stanu ciekłokrystalicznego.....	19
2.1. Anizotropia optyczna.....	19
2.2. Anizotropia przenikalności elektrycznej.....	21
2.3. Polaryzowalność.....	24
2.4. Obliczenia metodami chemii kwantowej.....	25
2.4.1. Metody <i>ab initio</i>	27
2.4.2. Metody półempiryczne.....	28
2.4.3. Metody DFT.....	28
2.4.4. Bazy funkcyjne w obliczeniach metodami chemii kwantowej.....	31
3. Mieszalność związków ciekłokrystalicznych.....	33
3.1. Nieaddytywna mieszalność związków ciekłokrystalicznych.....	33
3.2. Indukcja fazy SmA _d w układach związków polarnych.....	36
3.3. Indukcja fazy SmA w układach związków niepolarnych.....	38
3.4. Indukcja fazy SmA w układach związków polarny – związek niepolarny.....	40
3.5. Powracająca faza nematyczna i smektyczna.....	46
3.6. Indukcja innych faz ciekłokrystalicznych.....	48
3.8. Entalpia przemian fazowych w układach z indukcją fazy SmA.....	53
3.9. Entropia w układach z indukcją fazy SmA.....	55
4. Ciekłe kryształy w technice adresowania dwiema częstotliwościami.....	57
4.1. Technika adresowania dwiema częstotliwościami.....	57
4.2. Zastosowanie mieszanin DF.....	59
4.3. Wymagania dotyczące mieszanin DF.....	60
4.4. Przykłady mieszanin DF.....	61
4.5. Związki wykorzystywane w mieszaninach DF.....	62
II Część badawcza.....	65
5. Opis eksperymentu.....	65
5.1. Zestawienie badanych związków.....	65

5.2. Metody pomiarowe	69
6. Wyniki badania mieszalności związków	71
6.1. Wpływ struktury związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA	71
6.1.1. Wpływ budowy rdzenia.....	71
6.1.1.1. Związki z grupą -OCF ₃	71
6.1.1.2. Związki z atomem -F w położeniu terminalnym.....	80
6.1.1.3. Związki z grupą -NCS	83
6.1.2. Wpływ podstawienia rdzenia cząsteczki atomami fluoru	89
6.1.2.1. Związki z terminalną grupą -OCF ₃	89
6.1.2.2. Związki z terminalną grupą -NCS	92
6.1.3. Wpływ grupy terminalnej na indukcję fazy SmA	95
6.1.4. Wpływ długości łańcucha alkilowego.....	111
6.1.4.1. Związki z grupą -OCF ₃	111
6.1.4.2. Związki z grupą -NCS	119
6.2. Wpływ struktury związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA	121
6.2.1. Wpływ budowy rdzenia.....	121
6.2.2. Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczki.....	129
6.2.3. Wpływ długości łańcucha alkilowego i alkoksylowego.....	136
7. Badania potwierdzające indukcję fazy SmA.....	145
7.1. Badania kalorymetryczne	145
7.2. Badania rentgenowskie	147
8. Wyniki obliczeń z wykorzystaniem metod chemii kwantowej	157
8.1. Obliczenia długości cząsteczek i rdzeni cząsteczkowych.....	157
8.1.1. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej.....	157
8.1.2. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej.....	161
8.1.3. Podsumowanie wpływu długości cząsteczek i na indukcję fazy SmA	164
8.2. Obliczenia szerokości i objętości cząsteczek.....	167
8.2.1. Wpływ podstawników lateralnych	167
8.2.2. Wpływ długości łańcucha terminalnego	170
8.2.3. Wpływ budowy rdzenia.....	171
8.2.4. Podsumowanie wpływu stosunku długości do szerokości i objętości cząsteczek na indukcję fazy SmA.....	173
8.3. Obliczenia momentu dipolowego.....	176
8.3.1. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej.....	178
8.3.2. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej.....	190
8.3.3. Podsumowanie wpływu polarności związków na indukcję fazy SmA	194

8.4. Obliczenia polaryzowalności	196
8.4.1 Wpływ budowy rdzenia i grup polarnych na polaryzowalność	197
8.4.2 Podsumowanie wpływu fragmentów struktur na polaryzowalność	204
8.4.3. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej	205
8.4.4. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej	213
8.4.5. Podsumowanie wpływu polaryzowalności na indukcję fazy SmA.....	217
8.5. Analiza ładunków cząstkowych i potencjału elektrostatycznego.....	222
8.5.1. Wpływ grupy terminalnej	222
8.5.2. Wpływ podstawników lateralnych.....	224
8.5.3. Wpływ obecności wiązania potrójnego	231
8.5.4. Podsumowanie wpływu ładunków cząstkowych i potencjału elektrostatycznego na indukcję fazy SmA	232
8.6. Energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami.....	233
Podsumowanie.....	236
Wnioski	246
Bibliografia	249
Załącznik nr 1.....	265
Załącznik nr 2.....	287
Załącznik nr 3.....	312

Wprowadzenie

Ciekłokrystaliczny stan materii, będący stanem pośrednim pomiędzy kryształem stałym a cieczą izotropową, został odkryty w 1888 roku przez austriackiego botanika i chemika F. Reinitzera, który otrzymywał i badał estry cholesterolu. Odkrył on, że w pewnej temperaturze związek przechodził ze stałego stanu skupienia do stanu, w którym miał postać mętnej cieczy, która w określonej temperaturze stawała się klarowna [1]. O. Lehmann odkrył, że estry cholesterolu badane przez Reinitzera wykazują anizotropię optyczną i stwierdził, że wynika to z wydłużonego kształtu cząsteczek, które zorientowane są równolegle do długich osi. Zaproponował on nazwanie tych materiałów „ciekłymi kryształami”. W 1908 roku D. Vorländer, na podstawie badań zależności między strukturą związków chemicznych a występowaniem stanu ciekłokrystalicznego ustalił, że związki ciekłokrystaliczne muszą odznaczać się anizotropią kształtu [2].

Począwszy od zastosowania ciekłych kryształów w wyświetlaczach i termografii w połowie lat 60. XX wieku, badania nad ciekłymi kryształami rozwijały się bardzo dynamicznie. Obecnie ciekłe kryształy są dobrze znane, a ich mieszaniny są powszechnie stosowane w wielu urządzeniach, najczęściej w wyświetlaczach zegarków, kalkulatorów, telefonów, ekranach monitorów czy telewizorów.

Najczęściej wykorzystywane są mieszaniny nematyczne. Mogą być one stosowane w różnych efektach elektrooptycznych, m. in. efekcie skręconego nematyka (*twisted nematic*, TN), superskręconego nematyka (*supertwisted nematic*, STN), uporządkowania wertykalnego (*vertical alignment* VA), przełączania w płaszczyźnie (*in-plane switching*, IPS) [3-5]. Aby skrócić czas odpowiedzi przetworników zaproponowano technikę adresowania dwiema częstotliwościami (*dual frequency addressing*, DFA). Było to możliwe dzięki opracowaniu nematycznych mieszanin dwuczęstotliwościowych (*dual frequency mixtures*, DF mixtures) [6, 7]. Tego rodzaju mieszaniny charakteryzują się dodatnią anizotropią dielektryczną ($\Delta\epsilon > 0$) przy niskich częstotliwościach i ujemną anizotropią dielektryczną ($\Delta\epsilon < 0$) przy wysokich częstotliwościach. Mogą być stosowane w komórkach o uporządkowaniu homogenicznym i homeotropowym [8]. Zalety takich mieszanin to skrócenie czasu odpowiedzi materiału na podane napięcia i uzyskanie symetryzacji czasu przełączania stanów włączonego i wyłączzonego. W Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej opracowano wiele takich mieszanin, które dodatkowo cechują się małą lepkością i małym przewodnictwem elektrycznym [9-11]. Mieszaniny takie składają się ze związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej. Otrzymanie nowych mieszanin wiązało się z otrzymaniem nowych związków ciekłokrystalicznych, zarówno takich, w których dominująca jest składowa momentu

dipolowego równoległego do długich osi cząsteczek, jak i takich, w których dominująca jest składowa prostopadła [12].

Niestety w mieszaninach dwuczęstotliwościowych zaobserwowano indukcję fazy smektycznej A (SmA) [13], której obecność jest niekorzystna z punktu widzenia zastosowań tych materiałów. Motywacją do podjęcia badań była chęć znalezienia tych składników mieszanin, które są odpowiedzialne za indukcję faz wyżej uporządkowanych i wyeliminowanie ich ze składu mieszanin użytkowych. Dlatego w niniejszej pracy do badań zostały wykorzystane związki ciekłokrystaliczne przeznaczone do mieszanin dwuczęstotliwościowych otrzymane w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Z drugiej strony indukcja faz w mieszaninach ciekłokrystalicznych jest zjawiskiem interesującym i wielokrotnie opisywanym w literaturze [14]. Przypadek indukcji faz wyżej uporządkowanych w mieszaninach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej nie był dokładnie zbadany, dlatego grupa wybranych do niniejszej pracy związków została rozszerzona o związki mające podobną strukturę do związków z mieszanin dwuczęstotliwościowych. W sumie do badań wybrano 67 związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej i 35 związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Zostały one tak dobrane, aby można było przeanalizować wpływ poszczególnych elementów struktury chemicznej: zarówno wchodzących w skład sztywnego rdzenia cząsteczek, mianowicie liczby i rodzaju pierścieni, obecności i rodzaju grup mostkowych, podstawienia lateralnego atomami fluoru, jak również wpływ długości terminalnych łańcuchów alkilowych czy alkoksylowych, a także rodzaju terminalnej grupy polarnej, na indukcję fazy SmA w ciekłokrystalicznych mieszaninach dwuskładnikowych. W wyniku realizacji pracy powstało 216 wykresów równowagi fazowej. Taki materiał badawczy umożliwił analizę wpływu struktury związków na zjawisko indukcji fazy SmA. W celu łatwiejszej interpretacji wyników wykonano obliczenia długości cząsteczek, ich momentów dipolowych, polaryzowalności, ładunków cząstkowych oraz potencjału elektrostatycznego. W pracy wyjaśniono przyczyny indukcji fazy SmA w układach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej.

Cel pracy

Celem pracy jest określenie wpływu struktury i właściwości związków chemicznych o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej, wykorzystywanych w mieszaninach do podwójnego adresowania, na temperaturowo-stężeniowy zakres indukcji ciekłokrystalicznej fazy smektycznej A.

Zakres pracy

- Omówienie klasyfikacji i właściwości ciekłych kryształów.
- Opisanie zjawisk nieaddytywnych występujących w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych.
- Wykonanie pomiarów temperatur przemian fazowych w dwuskładnikowych układach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej oraz przedstawienie wyników na wykresach równowagi fazowej.
- Określenie wpływu budowy rdzenia, rodzaju polarnej grupy terminalnej, obecności podstawników lateralnych oraz długości niepolarnych łańcuchów terminalnych badanych związków na indukcję fazy smektycznej A.
- Wykonanie pomiarów entalpii przemian fazowych w mieszaninach.
- Wykonanie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej układów z indukowaną fazą smektyczną A.
- Obliczenie długości cząsteczek, ich rdzeni i długości łańcuchów niepolarnych.
- Wykonanie obliczeń momentów dipolowych cząsteczek badanych związków. z uwzględnieniem składowych równoległej i prostopadłej do długiej osi cząsteczki.
- Obliczenie polaryzowalności oraz anizotropii polaryzowalności poszczególnych związków.
- Przeanalizowanie potencjału elektrostatycznego i wartości ładunków cząstkowych związków oraz ich wpływu na indukcję.

I Część literaturowa

1. Klasyfikacja ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy można podzielić na termotropowe oraz liotropowe. Związki, które w określonym zakresie temperatur są w stanie ciekłokrystalicznym zostały nazwane termotropowymi ciekłymi kryształami. O. Lehmann i inni badacze odkryli, że ciekłe kryształy można uzyskać tworząc mieszaniny niektórych soli organicznych i wody o określonym stężeniu. Tego typu ciekłe kryształy zostały nazwane ciekłymi kryształami liotropowymi [15], a tworzenie liotropowych faz ciekłokrystalicznych zachodzi dzięki oddziaływaniom cząsteczek niektórych związków z cząsteczkami rozpuszczalnika, w określonych zakresach stężenia, temperatury oraz ciśnienia. W 1906 roku D. Vorländer, profesor chemii na Uniwersytecie w Halle, odkrył występowanie polimorfizmu ciekłokrystalicznego, czyli tego, że dany związek może tworzyć więcej niż jedną fazę ciekłokrystaliczną. Ze względu na kształt cząsteczek, ciekłe kryształy termotropowe można podzielić m. in. na: kalamityki (cząsteczki prętopodobne), dyskotyki (cząsteczki w kształcie dysków, odkryte w 1977 roku), sanidyki (cząsteczki w kształcie płytek, odkryte w 1986 roku), cząsteczki o kształcie zgiętym (bananowe) oraz miseczkowe [15]. Ze względu na rozmiar cząsteczek wyróżnia się ciekłe kryształy o małej masie cząsteczkowej, a także polimerowe ciekłe kryształy [2]. Ze względu na budowę faz, fazy ciekłokrystaliczne dzieli się na nematyczne i smektyczne. W fazie nematycznej występuje porządek orientacyjny – cząsteczki ułożone są wzdłuż określonego kierunku w przestrzeni. W fazach smektycznych, oprócz uporządkowania orientacyjnego występuje porządek pozycyjny, tj. cząsteczki tworzą warstwy [2]. W przypadku związków z asymetrycznie podstawionym atomem węgla może być tworzona chiralna faza nematyczna (tzw. faza cholesteryczna) lub smektyczna, które charakteryzują się występowaniem makroskopowej struktury helikoidalnej. Praca będzie poświęcona tematyce termotropowych ciekłych kryształów niechiralnych, dlatego szerzej opisane będą tylko fazy tworzone przez takie związki.

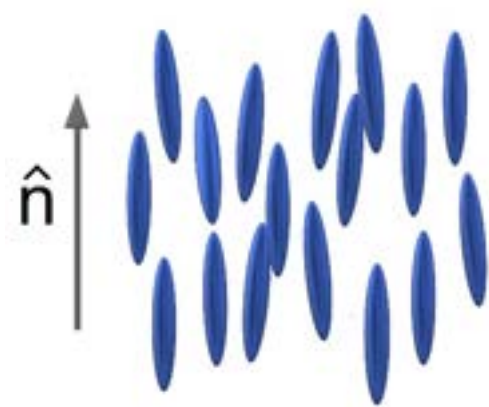
1.1. Faza nematyczna

Faza nematyczna stanowi najmniej uporządkowaną fazę ciekłokrystaliczną, a jej schematyczną budowę przedstawiono na Rys. 1. Długie osie cząsteczek uporządkowane są wzdłuż pewnego kierunku w przestrzeni, który opisywany jest przez wektor jednostkowy \hat{n} nazywany директором. W fazie nematycznej występuje zatem orientacyjne uporządkowanie dalekiego zasięgu. Równoległość cząsteczek nie jest idealna, poszczególne cząsteczki mogą wykazywać pewne odchylenia od kierunku direktora. Średnie odchylenie cząsteczek w fazie

nematycznej od kierunku wyznaczanego przez direktor jest opisywane przez parametr porządku S dany wyrażeniem (1).

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

gdzie β jest kątem pomiędzy długą osią cząsteczki a kierunkiem direktora. Wartości tego parametru zmniejszają się ze zwiększaniem się temperatury, dla fazy nematycznej jego wartości mieszczą się z zakresie 0,3-0,7, natomiast dla cieczy izotropowej parametr S przyjmuje wartość zero. Cząsteczki tworzące fazę N odznaczają się swobodą rotacji wokół długiej osi, mogą też swobodnie przemieszczać się wzdłuż osi długiej. Faza nematyczna odznacza się małą lepkością, porównywalną z lepkością cieczy izotropowych [2, 16].

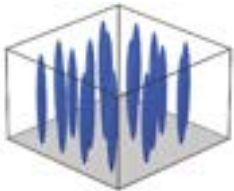
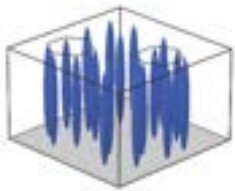
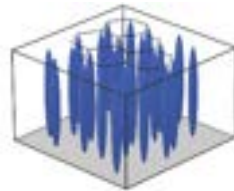
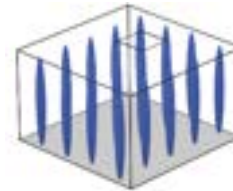
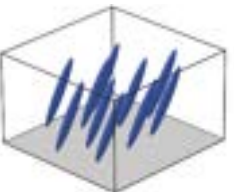
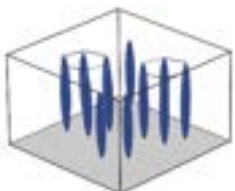
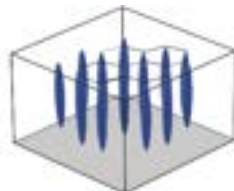
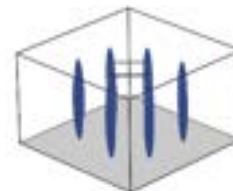
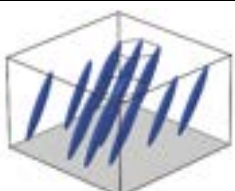
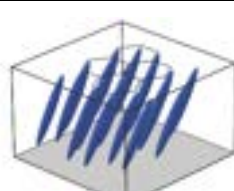
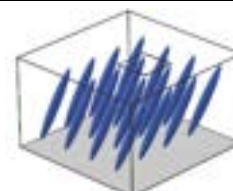


Rys. 1. Schemat ułożenia cząsteczek w fazie nematycznej.

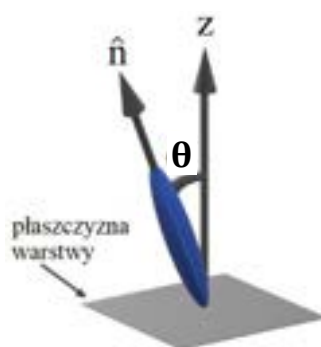
1.2. Fazy smektyczne

Smektyczne fazy ciekłokrystaliczne charakteryzują się występowaniem orientacyjnego oraz pozycyjnego uporządkowania cząsteczek. Środki ciężkości poszczególnych cząsteczek znajdują się w określonych płaszczyznach, tak że tworzona jest struktura warstwowa. Wyróżnia się wiele typów faz smektycznych, które nazwano literami alfabetu. Poszczególne fazy różnią się między sobą kątem pochylenia cząsteczek w warstwach, kierunkiem pochylenia cząsteczek, uporządkowaniem bliskiego lub dalekiego zasięgu. Fazy smektyczne dzieli się na fazy ortogonalne i skośne. Do faz ortogonalnych, w których kierunek direktora jest prostopadły do płaszczyzny warstw, należą SmA, SmB, SmL i SmE (Rys. 2). Fazy SmC, SmF, SmG, SmH, SmI, SmJ i SmK są zaliczane do faz skośnych, w których direktor jest pochylony pod pewnym kątem θ względem normalnej do płaszczyzny warstwy (Rys. 3). W fazach SmF, SmG i SmH cząsteczki są pochylone do boku podstawy komórki elementarnej, natomiast w fazach SmI, SmJ i SmK - do wierzchołka podstawy komórki elementarnej. W fazie SmA oraz SmC środki mas cząsteczek są rozmieszczone przypadkowo w warstwie, natomiast w przypadku faz SmE,

SmH i SmK są one uporządkowane tetragonalnie – znajdują się w narożach czworokąta. Pozostałe fazy smektyczne odznaczają się heksagonalnym uporządkiem środków mas cząsteczek, czyli cząsteczki są rozmieszczone w narożach sześciokąta [2, 17, 18].

Fazy ortogonalne	 SmA	 SmB	 SmL	 SmE
Fazy skośne	 SmC	 SmI	 SmJ	 SmK
		 SmF	 SmG	 SmH

Rys. 2. Podział faz smektycznych.



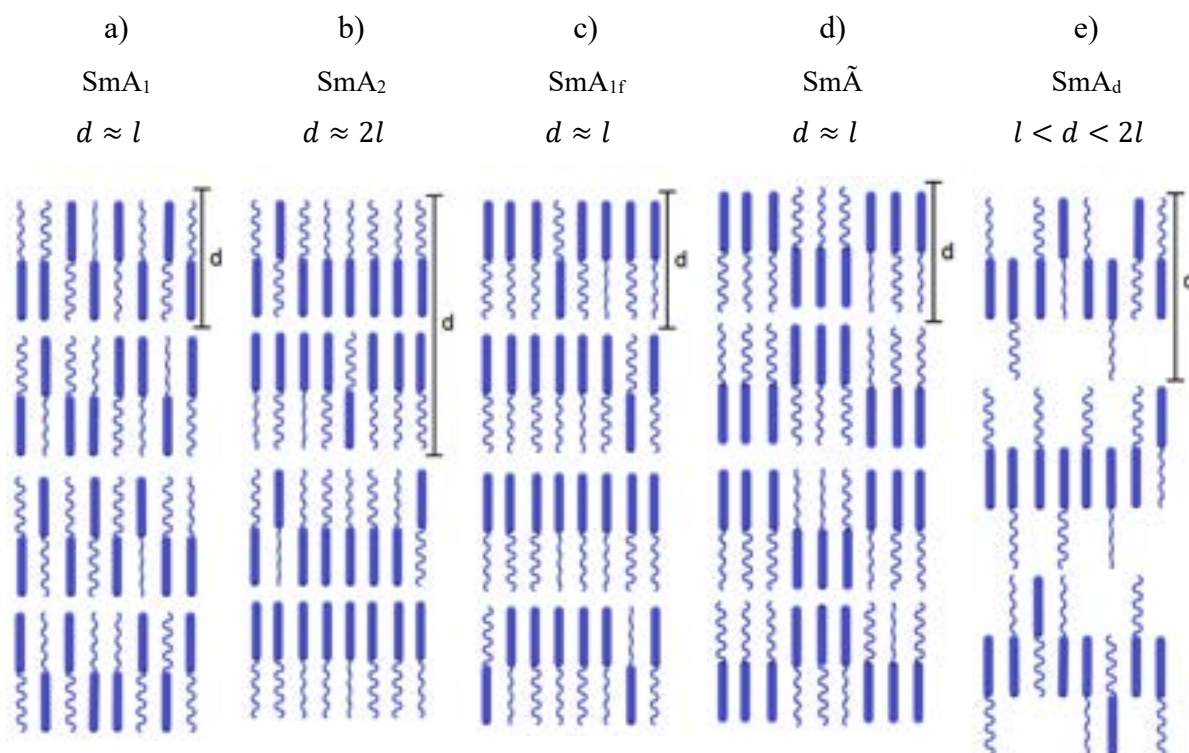
Rys. 3. Schemat ułożenia cząsteczki w smektycznej warstwie skośnej, gdzie θ to kąt pochylenia cząsteczek w warstwach, czyli kąt pomiędzy normalną do płaszczyzny warstw z a директором \hat{n} .

Niektóre fazy smektyczne występują w różnych wariantach, które nazywamy subfazami. Zaobserwowano występowanie subfaz zarówno w związkach niechiralnych [14, 19-21], jak i chiralnych [22, 23]. W pracy zostały opisane tylko subfazy fazy smektycznej A.

1.3. Subfazy fazy smektycznej A

W przypadku cząsteczek z polarną grupą terminalną (np. -CN, -NCS, -NO₂, -F), ze względu na różnice w oddziaływaniach pomiędzy samymi grupami polarnymi i pomiędzy grupami polarnymi a pozostałymi częściami cząsteczek, występują różne rodzaje uporządkowania cząsteczek w warstwach smektycznych [17]. Poszczególne rodzaje fazy SmA zostały przedstawione na Rys. 4a-e [24]. W przypadku monowarstwowej fazy SmA oznaczonej symbolem SmA₁ grubość warstwy d jest w przybliżeniu równa długości cząsteczki (Rys. 4a). Wewnątrz pojedynczej warstwy momenty dipolowe są zorientowane w różnych kierunkach, zarówno „do góry”, jak i „do dołu”. Fazę SmA₁ tworzą związki, które nie są silnie polarne i nie dimeryzują, a za tworzenie się fazy SmA₁ odpowiadają głównie oddziaływania dipol-dipol indukowany i siły dyspersyjne. Wyróżnia się dodatkowo tzw. rozszerzoną monowarstwową fazę smektyczną A (SmA_{1e}), dla której stosunek grubości warstwy do długości cząsteczki d/l znajduje się w przedziale 1-1,1 [19]. Jest ona tworzona przez związki polarne o słabej tendencji do tworzenia dimerów. Jeżeli w monowarstwie cząsteczki są ułożone „głowa do głowy” i „ogon do ogona”, tak że momenty dipolowe cząsteczek w dwóch sąsiednich warstwach się kompensują, to taką fazę określa się jako dwuwarstwową fazę SmA, która oznaczana jest symbolem SmA₂. Sposób ułożenia dipoli w dwuwarstwowej fazie SmA₂ prezentuje Rys. 5a. W przypadku fazy SmA₂ grubość warstwy jest w przybliżeniu równa dwukrotnej długości cząsteczki (Rys. 4b). W przypadku, gdy niemal wszystkie momenty dipolowe cząsteczek tworzących fazę SmA są zorientowane w jednym kierunku, to taka faza o uporządkowaniu ferroelektrycznym oznaczana jest symbolem SmA_{1f} (Rys. 4c). Ten sposób uporządkowania może być uzyskany w cienkiej warstwie na polarnym podłożu. W przypadku fazy Sm \tilde{A} nazywanej antyfazą cząsteczki nie tylko są ułożone w warstwy, ale również występuje dodatkowe uporządkowanie cząsteczek w warstwach (Rys. 4d). Wyróżnia się także częściowo dwuwarstwową fazę SmA_d, powstającą poprzez nakładanie się sztywnych rdzeni cząsteczek, które tworzą dimery schematycznie przedstawione na Rys. 5b, gdzie a - długość rdzenia, b - długość terminalnego łańcucha niepolarnego. Częściowo dwuwarstwową fazę smektyczną A została po raz pierwszy zidentyfikowana przez G. W. Graya w 1974 roku [21]. W fazie SmA_d grubość warstw wynosi zatem $a+2b$ i jest większa niż długość cząsteczki, ale mniejsza od

podwojonej długości cząsteczki (Rys. 4e). Tworzenie się fazy SmA_d zostało zaobserwowane dla wielu związków z terminalną grupą cyjanową [14, 25].

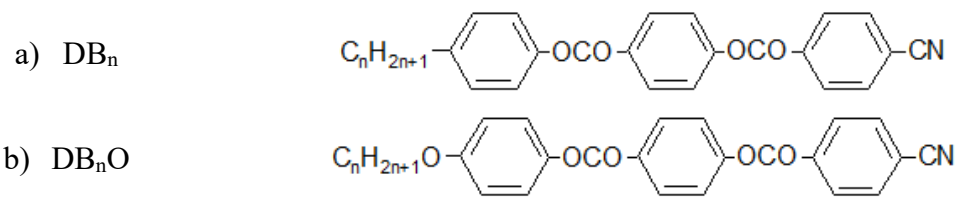


Rys. 4. Budowa różnych subfaz fazy SmA .



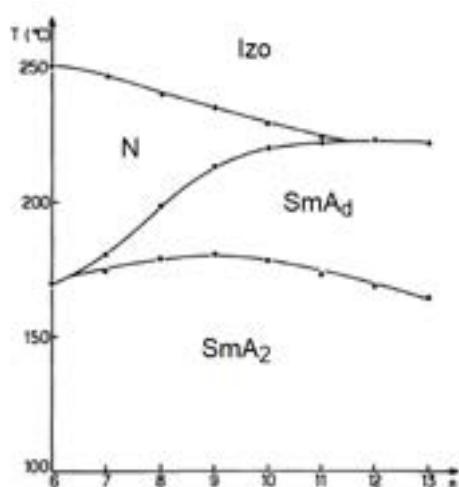
Rys. 5. Oddziaływanie pomiędzy dipolami w fazie SmA_2 (a), w fazie SmA_d (b).

Przejścia fazowe pomiędzy różnymi subfazami fazy SmA były obserwowane przykładowo w układzie dibenzoesanu z terminalną grupą cyjanową (Rys. 6a, $n=5$), tworzącego fazę SmA_2 , z trójpierścieniowym związkiem z niepolarnymi grupami terminalnymi. Związek z terminalnymi grupami niepolarnymi tworzy monowarstwową fazę SmA_1 , podczas gdy w mieszaninie występuje przejście fazowe SmA_1 - SmA_2 [26, 27].



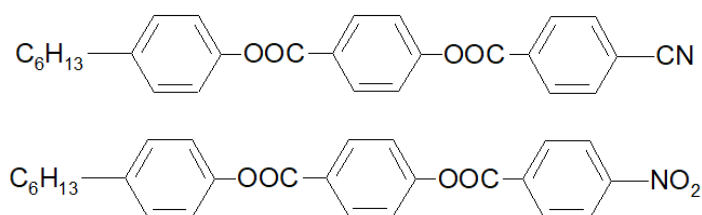
Rys. 6. Struktura związków DB_n i DB_nO .

Przejście fazowe SmA_d-SmA_2 zostało zaobserwowane po raz pierwszy dla związku przedstawionego na Rys 6a, dla $n=7$ [20]. Dla szeregu związków DB_nO (Rys. 6b), $n=7-13$ również występuje przejście fazowe SmA_d-SmA_2 (Rys. 7) [28].



Rys. 7. Wykres zależności temperatur przemian fazowych od długości łańcucha alkoksylogowego związków szeregu DB_nO [28].

W przypadku niektórych związków tworzących fazę SmA_1 , np. przedstawionego na Rys. 8, w cienkiej warstwie tych związków zostało zaobserwowane występowanie fazy SmA_2 [29]. Dwuwarstwowa faza SmA_2 może być tworzona nie tylko ze związków z polarną grupą terminalną $-CN$ [29-32, 34], ale również $-NO_2$ [33-34].



Rys. 8. Przykład związków tworzących fazę SmA_2 [34].

1.4. Polimorfizm faz ciekłokrystalicznych i zjawisko powracania faz

Stopień uporządkowania cząsteczek w fazach ciekłokrystalicznych zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Sekwencja faz w termotropowych ciekłych kryształach została przedstawiona na Rys. 9, gdzie Kr – kryształ stały, Izo – ciecz izotropowa. Fazy o mniejszym stopniu uporządkowania obserwowane są w temperaturach wyższych niż fazy bardziej uporządkowane [2, 18].

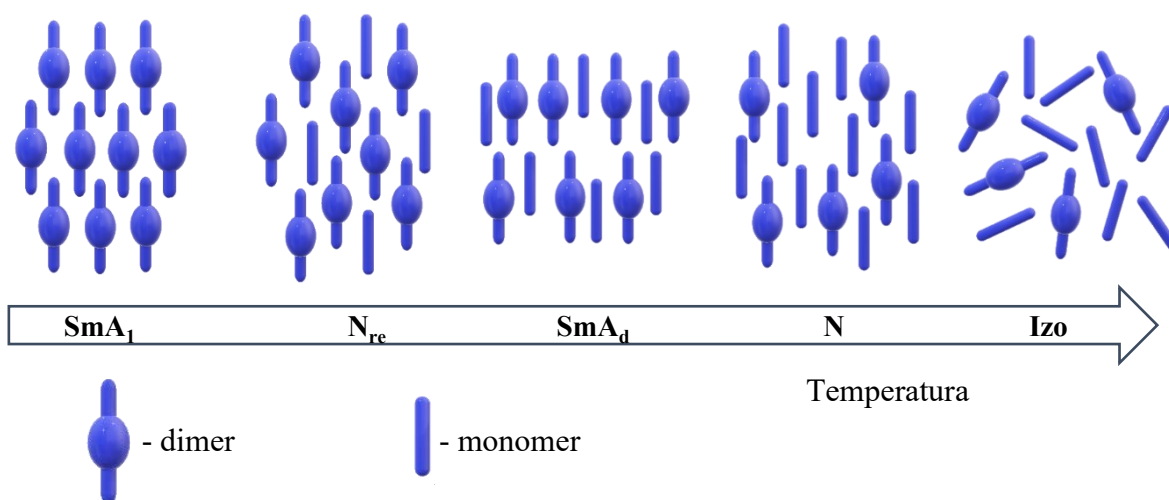


Rys. 9 Sekwencja fazowa termotropowych ciekłych kryształów.

Faza SmA_d wzbudziła zainteresowanie po odkryciu przez P. E. Cladis zjawiska powracania faz [35]. W przypadku powracania faz ciekłokrystalicznych faza wysokotemperaturowa o większej płynności pojawia się ponownie w temperaturach lub ciśnieniach poniżej stabilnej fazy bardziej uporządkowanej. Przykładem jest sekwencja przejść fazowych, w której wraz ze zmniejszaniem się temperatury obserwowane są kolejno fazy N – SmA – N_{re} , [35, 36], a niskotemperaturowa faza nematyczna została nazwana powracającą fazą nematyczną (N_{re}). Sekwencja fazowa N – SmA – N_{re} została odkryta w 1975 roku w mieszaninach zasad Schiffa z terminalnymi grupami cyjanowymi, 4-cyjanobenzylideno-4'-oktyloksyaniliny (CBOOA) i 4- heksyloksybenzylideno-4'-cyjanoaniliny (HBAB) [35], następnie w czystych związkach, w tym 4-oktyloksy-4-cyjanobifenylu (8OCB) pod zwiększonym ciśnieniem [21]. W ciekłych kryształach obserwowano wiele różnych przykładów powracania faz. Dotychczas otrzymanych zostało wiele związków z grupami polarnymi, w tym takie o nietypowych sekwencjach fazowych - podwójne powracanie faz: Izo-N- SmA_d - N_{re} - SmA_1 lub czterokrotne powracanie faz podczas chłodzenia: Izo-N- SmA_d - N_{re1} - SmA_d - N_{re2} - SmA_1 - SmC [30].

W przypadku powracającej fazy nematycznej, faza bez porządku pozycyjnego występuje w niższej temperaturze lub wyższym ciśnieniu niż faza z uporządkowaniem pozycyjnym (SmA). Ponieważ faza smektyczna A wielu związków z terminalną grupą cyjanową charakteryzuje się grubością warstw niewspółmierną z długością cząsteczek [21], wysunięto sugestię, że faza nematyczna jest w tych przypadkach zbudowana z tripletów, (triplet tworzą trzy cząsteczki) i że może przekształcić się z powrotem w fazę SmA z grubością warstw porównywalną z długością cząsteczek [37, 38]. Zjawisko powracania faz w związkach cyjanowych wynika ze zmian równowagi między oddziaływaniami dipol-dipol i czynnikami

sterycznymi. W niskotemperaturowej fazie smektycznej A łańcuchy alifatyczne jednej warstwy utworzonej z dimerów są przeplatane z łańcuchami sąsiednich warstw [37, 38] (Rys. 10). Ponieważ grubość warstw jest w przybliżeniu taka sama jak długość cząsteczki; tego rodzaju faza określana jest jako SmA_1 . Jednak struktura warstwowa pojawiającej się ponownie fazy smektycznej A, która odznacza się grubością warstw zbliżoną do długości cząsteczki, nie jest tworzona z pojedynczych cząsteczek – istotną rolę odgrywają w niej dimery. Zgodnie z teorią Indekau i Berkera [39], która traktuje cząsteczki z perspektywy fizyki statystycznej, zjawisko powracania faz można wyjaśnić występowaniem tripletów w skali mikroskopowej. Kiedy siły oddziaływania dipol-dipol między dwiema cząsteczkami znoszą się, trzecia cząsteczka nie doświadcza działania żadnej siły i może swobodnie przenikać z warstwy do warstwy. Natomiast oddziaływania krótkiego zasięgu dipol-dipol stabilizują strukturę warstwową [40].



Rys. 10. Schemat powracania faz dla związków polarnych.

1. Właściwości stanu ciekłokrystalicznego

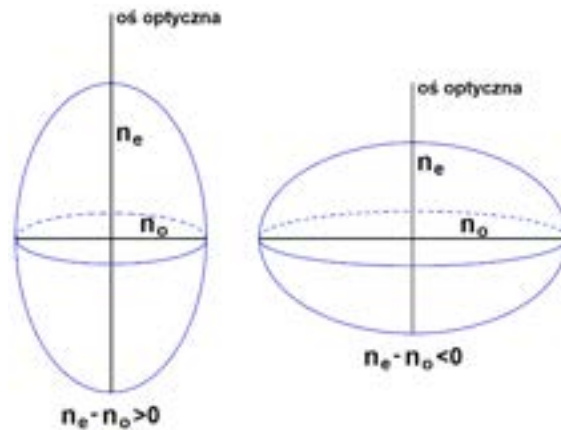
Ciekłe kryształy, w odróżnieniu od kryształów stałych, charakteryzują się zdolnością płynięcia. Odnaczają się wyższą ruchliwością międzycząsteczkową i wewnątrzcząsteczkową, swobodą rotacji i translacji, jak również wewnątrzcząsteczkowymi zmianami konformacyjnymi. Ciekłokrystaliczny stan materii, w porównaniu do stanu ciekłego, charakteryzuje się istnieniem uporządkowania blisko a czasami i dalekozasięgowego. W stanie ciekłokrystalicznym równoległe uporządkowanie cząsteczek o anizotropowym kształcie prowadzi do anizotropii makroskopowych właściwości fizycznych, tzn., że ich właściwości są zależne od kierunku [2].

2.1. Anizotropia optyczna

Związki ciekłokrystaliczne odznaczają się anizotropią elektronowej polaryzowalności cząsteczkowej, co prowadzi do anizotropii optycznej. W optycznie jednoosiowych mezofazach występują dwa współczynniki załamania światła, n_o i n_e , związane odpowiednio z promieniem zwyczajnym i nadzwyczajnym. Dwójłomność ciekłych kryształów Δn , będącą skutkiem anizotropii optycznej, można zdefiniować jako maksymalną różnicę pomiędzy dwoma współczynnikami załamania światła i obliczyć ze wzoru (2).

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2)$$

Tak jak współczynniki załamania (zwyczajny i nadzwyczajny) mogą zależeć od częstotliwości fali elektromagnetycznej tak i dwójłomność także. Zjawisko to nazywamy dyspersją. Współczynniki załamania światła i kierunki drgań promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego, są wyznaczone przez półosie elipsoidy przedstawione na Rys. 11. W materiale dwójłomnym charakterystyczne jest występowanie osi optycznej. W przypadku materiałów jednoosiowych jedna z półosi leży w przekroju kołowym, a współczynnik załamania światła z nią związany, n_o , odnosi się do promienia zwyczajnego. Druga półoś znajduje się w przekroju eliptycznym i odpowiada jej współczynnik n_e . Współczynnik ten ma wartość większą od współczynnika załamania zwyczajnego w przypadku kryształów o dodatniej dwójłomności (dla $n_e - n_o > 0$) bądź mniejszą dla kryształów o ujemnej dwójłomności (dla $n_e - n_o < 0$) Obserwujemy go, gdy światło pada prostopadłe do osi optycznej [2]. Promień światła biegnącego wzdłuż osi optycznej, niezależnie od jego polaryzacji, nie ulega rozdzieleniu na dwa promienie, tj. rozchodzi się, jak w ośrodku izotropowym [41].



Rys. 11. Indykatrysy współczynników załamania dla ośrodka jednoosiowego optycznie.
Zaznaczono oś optyczną ośrodka oraz współczynniki załamania zwyczajny n_o
i nadzwyczajny n_e .

Jeżeli współczynniki załamania światła n_e i n_o jednoosiowego ciekłego kryształu są skorelowane z anizotropią polaryzowalności elektronowej cząsteczek, to lokalne pole elektryczne E_{lok} działające na cząsteczki różni się od przyłożonego zewnętrznego pola zewnętrznego E . W przypadku cieczy zależność pomiędzy E_{lok} a polem zewnętrznym opisuje równanie Lorentza (3), które prowadzi do równania Lorentza-Lorentza (4).

$$E_{lok} = \frac{n^2+2}{3} E \quad (3)$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \bar{\alpha} \quad (4)$$

w którym: ρ - gęstość, N_A - stała Avogadro, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, M - masa cząsteczkowa, $\bar{\alpha}$ - średnia polaryzowalność elektronowa cząsteczki. Jednak w przypadku ciekłych kryształów pole lokalne nie jest izotropowe. Istnieje kilka teoretycznych przybliżeń opisujących lokalne pole w ciekłych kryształach. Aby uzyskać bardziej jakościową interpretację wyników eksperymentalnych, stosuje się równania Vuksa (5, 6), gdzie wartość \bar{n}^2 dana jest równaniem (7).

$$\frac{n_e^2-1}{n^2+2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \bar{\alpha}_{\parallel} \quad (5)$$

$$\frac{n_o^2-1}{\bar{n}^2+2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \bar{\alpha}_{\perp} \quad (6)$$

$$\bar{n}^2 = \frac{(n_e^2+2n_o^2)}{3} \quad (7)$$

Chociaż pole lokalne w tym przybliżeniu jest izotropowe, równania Vuksa są często stosowane w badaniach optycznych ciekłych kryształów, zwłaszcza dla nematyków. Średnia polaryzowalność w kierunku równoległym $\bar{\alpha}_{\parallel}$ i prostopadłym $\bar{\alpha}_{\perp}$ względem osi optycznej,

a także średnia elektronowa polaryzowalność cząsteczkowa są wyrażone zależnościami (8-10), gdzie wielkości α_l i α_t to odpowiednio wzdłużna i poprzeczna elektronowa polaryzowalność cząsteczkowa [41, 42].

$$\bar{\alpha}_{\parallel} = \bar{\alpha} + \frac{2}{3}(\alpha_l - \alpha_t)S \quad (8)$$

$$\bar{\alpha}_{\perp} = \bar{\alpha} - \frac{1}{3}(\alpha_l - \alpha_t)S \quad (9)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_l + 2\alpha_t}{3} \quad (10)$$

W równań Vuksa otrzymuje się zależność w postaci podanej wzorem (11).

$$\frac{n_e^2 - n_o^2}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\varepsilon_0 M} (\alpha_l - \alpha_t)S \quad (11)$$

Ponieważ lewa strona przedstawionego równania stanowi miarę dwójłomności, można stwierdzić, że dwójłomność ciekłych kryształów jest zależna od orientacyjnego parametru porządku S , anizotropii elektronowej polaryzowalności cząsteczkowej i stosunku gęstości do masy cząsteczkowej. Wartości współczynników załamania światła n_e i n_o zależne są od długości fali światła, a także od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury, zwłaszcza w pobliżu temperatury klarowania, dwójłomność ciekłych kryształów wyraźnie się zmniejsza, a po przekroczeniu temperatury klarowania dwójłomność zanika [41, 42].

2.2. Anizotropia przenikalności elektrycznej

W ciekłych kryształach także przenikalność elektryczna ε jest anizotropowa. Na anizotropii przenikalności elektrycznej opiera się działanie większości efektów elektrooptycznych. W jednoosiowych nematycznych ciekłych kryształach, anizotropię przenikalności elektrycznej definiuje się jako różnicę przenikalności elektrycznej równoległej (ε_{\parallel}) i prostopadłej (ε_{\perp}) do direktora [2] i oblicza z zależności (12).

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} \quad (12)$$

Zarówno wielkość, jak i znak, anizotropii dielektrycznej są zależne od struktury cząsteczkowej ciekłych kryształów. Teoria Maiera i Meiera podaje ogólną teoretyczną interpretację anizotropii dielektrycznej w funkcji parametrów cząsteczkowych [43]. Zgodnie z nią cząsteczki są traktowane jako kuliste twory, ale ich polaryzowalność jest anizotropowa ze składowymi podłużną i poprzeczną (α_{\parallel} i α_{\perp}). W środku cząsteczki znajduje się punktowy moment dipolowy $\vec{\mu}$ tworzący kąt β z długą osią cząsteczkową. Teoria zakłada, że $|\Delta\varepsilon| \ll \bar{\varepsilon}$, gdzie $\bar{\varepsilon}$, to średnia przenikalność elektryczna wyrażona zależnością (13).

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp}}{3} \quad (13)$$

Dodatkowo, porządek nematyczny nie jest zależny od pola zewnętrznego. W teorii Maiera i Meiera składowe prostopadła i równoległa oraz anizotropia dielektryczna zostały opisane zależnościami (14-16), gdzie N jest liczbą cząsteczek, F , h parametrami pola lokalnego, k stałą Boltzmanna. Pierwszy wyraz w równaniu (16) odpowiada anizotropii polaryzowalności wynikającej z przemieszczenia elektronów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, natomiast drugi wyraz opisuje anizotropię polaryzowalności orientacyjnej, związanej z orientacją stałych dipoli [44].

$$(\varepsilon_{\parallel} - 1)\varepsilon_0 = NFh \left\{ \bar{\alpha} + \frac{2}{3}\Delta\alpha S + \frac{F\mu^2}{3kT} [1 - (1 - 3\cos^2\beta)S] \right\} \quad (14)$$

$$(\varepsilon_{\perp} - 1)\varepsilon_0 = NFh \left\{ \bar{\alpha} - \frac{1}{3}\Delta\alpha S + \frac{F\mu^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{2}(1 - 3\cos^2\beta)S \right] \right\} \quad (15)$$

$$\Delta\varepsilon = NFhS \left[\Delta\alpha - \frac{F\mu^2}{2kT}(1 - 3\cos^2\beta) \right] \quad (16)$$

W nematycznych ciekłych kryształach utworzonych przez cząsteczki prętopodobne anizotropia polaryzowalności elektronowej ($\Delta\alpha$) jest dodatnia, więc wpływ polaryzacji indukowanej na anizotropię dielektryczną jest również dodatni. Z tego powodu nematyki niepolarne odznaczają się dodatnią anizotropią dielektryczną. W przypadku związków podstawionych polarnymi grupami funkcyjnymi udział polaryzacji orientacyjnej jest zależny od wartości wypadkowego momentu dipolowego oraz od kąta, który tworzy wektor momentu dipolowego z długą osią cząsteczki. Gdy $3\cos^2\beta=1$, co odpowiada kątowi $\beta=54,74^\circ$, moment dipolowy wpływa w takim samym stopniu na przenikalność elektryczną równoległą i prostopadłą do direktora. Jeśli miara kąta β jest mniejsza niż $54,74^\circ$ to udział polaryzacji orientacyjnej jest dodatni, natomiast dla $\beta > 54,74^\circ$ ten wkład jest ujemny. Znak całkowitej anizotropii dielektrycznej jest określony przez względną wielkość składników związanych z polaryzacją orientacyjną. Związki, dla których wartość $\Delta\varepsilon > 0$ to związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej, natomiast te, dla których $\Delta\varepsilon < 0$, to związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej [42].

Jeśli przyłożone pole elektryczne zostanie usunięte, zanik indukowanej przez nie polaryzacji elektronowej jest szybki (10^{-11} s) ze względu na małą bezwładność chmur elektronowych w cząsteczkach. Natomiast zanik polaryzacji orientacyjnej, która jest związana z ruchem całej cząsteczki, przebiega wolniej. Po usunięciu pola elektrycznego polaryzacja orientacyjna zanika (relaksuje) wraz z czasem relaksacji τ , w którym polaryzacja orientacyjna zmniejsza się do wartości początkowej. Jeśli częstotliwość zewnętrznego pola elektrycznego jest niska, wówczas dipole mogą nadążać za polem sterującym, zaś przy wysokich częstotliwościach polaryzacja orientacyjna nie nadąża za zmianą pola. W pierwszym przypadku

mierzona jest statyczna przenikalność elektryczna $\varepsilon(0)$, odpowiadająca całkowitej polaryzacji (sumie polaryzacji indukowanej oraz orientacyjnej), w drugim przenikalność $\varepsilon(\infty)$ spowodowana jedynie polaryzacją indukowaną.

Na Rys. 12 przedstawiono wykres zależności przenikalności elektrycznej ε od częstotliwości dla związków polarnych. Przenikalność wyraźnie zmniejsza się przy częstotliwościach bliskich częstotliwości relaksacyjnej $f_r = (2\pi\tau)^{-1}$, co spowodowane jest tym, że relaksacja prowadzi do opóźnienia fazowego między reorientacją dipoli a zmianą zewnętrznego pola. W odpowiedzi ośrodka dielektrycznego w zewnętrznym polu elektrycznym opóźnienie fazowe między wektorem przesunięcia elektrycznego D (17) i zewnętrznym polem elektrycznym E w obszarze dyspersji można wyrazić za pomocą zespolonej przenikalności elektrycznej ε^* . Częstotliwościową zależność zespolonej przenikalności elektrycznej opisuje równanie Debye'a (18) [43], w którym rzeczywista ε' i urojona ε'' część przenikalności dielektrycznej ε^* (19) dane są zależnościami (20, 21).

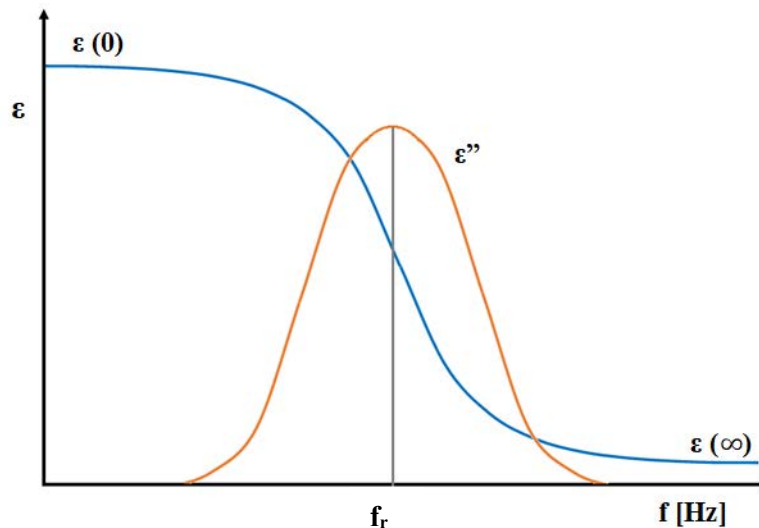
$$D = \varepsilon^* E \quad (17)$$

$$-\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{(\infty)} + \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 - i\omega\tau} \quad (18)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (19)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{(\infty)} + \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (20)$$

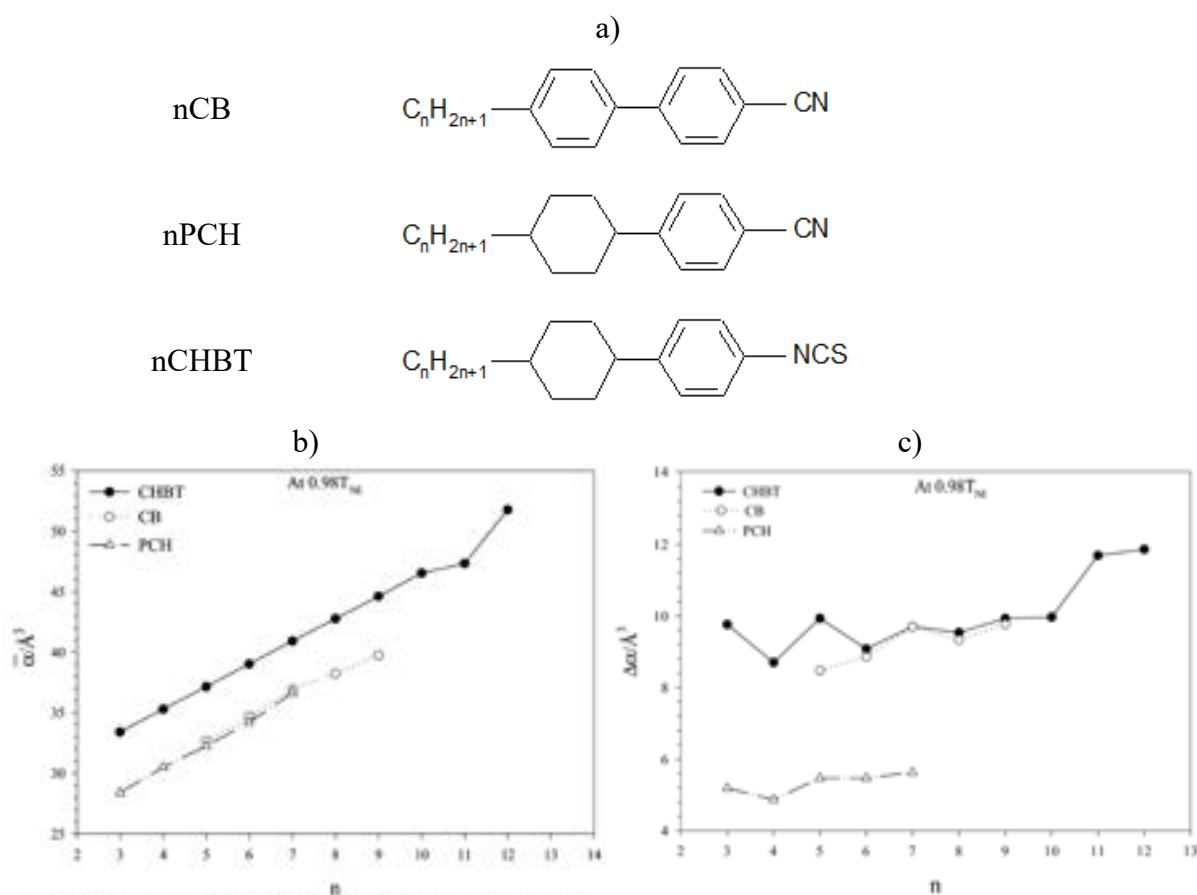
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (21)$$



Rys. 12. Zależność części rzeczywistej i urojonej przenikalności elektrycznej od częstotliwości.

2.3. Polaryzowalność

W cząsteczce bez trwałego momentu dipolowego, pod wpływem pola elektrycznego pochodzącego np. od cząsteczki polarnej, może być wytworzony indukowany moment dipolowy, powstający na skutek zaburzenia rozkładu elektronów w tej cząsteczce. Wartość indukowanego momentu dipolowego jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego i zależna od polaryzowalności. Polaryzowalność jest wielkością fizyczną, która opisuje tendencję układu do odkształcania chmury elektronowej pod wpływem pola elektrycznego i uzyskania w ten sposób indukowanego elektrycznego momentu dipolowego. Z wyjątkiem cząsteczek o dużej symetrii polaryzowalność cząsteczek jest anizotropowa [45]. Duża anizotropia polaryzowalności jest czynnikiem stabilizującym fazy ciekłokrystaliczne. Segregacja polaryzowalnych rdzeni i łańcuchów alkilowych prowadzi do tworzenia faz smektycznych [46].



Rys. 13. Struktury związków nCB, nPCH i nCHBT (a), porównanie średniej polaryzowalności w funkcji liczby atomów w łańcuchu alifatycznym (b) i anizotropii polaryzowalności w funkcji ilości atomów w łańcuchu alifatycznym (c) związków z polarną grupą terminalną [47].

Na Rys. 13a przedstawiono struktury związków nCB, nPCH, nCHBT, tworzących fazę nematyczną, różniących się budową rdzenia oraz polarną grupą terminalną. Związki z terminalną grupą izotiocyjanianową odznaczają się mniejszą polarnością niż związki z grupą -CN (moment dipolowy grupy -NCS to 3,06 D, podczas gdy dla grupy -CN jest to 4,06 D). Rys. 13b przedstawia porównanie średniej polaryzowalności związków nCB, nPCH, nCHBT obliczonej metodą Neugebauera. Dla poszczególnych szeregów związków wzrasta ona z długością terminalnego łańcucha alkilowego, najwyższymi wartościami odznaczają się związki z terminalną grupą izotiocyjanianową. Związki nCB i nCHBT charakteryzują się porównywalnymi wartościami anizotropii polaryzowalności (Rys. 13c), natomiast anizotropia związków nPCH jest mniejsza, w przypadku szeregu nCHBT zauważalny jest ponadto efekt parzysto-nieparzysty [47].

2.4. Obliczenia metodami chemii kwantowej

Mechanika kwantowa stanowi matematyczny opis zachowania elektronów, uwzględnia energię kinetyczną cząstek i oddziaływania kulombowskie między elektronami a jądrami. Matematyczne sformułowanie mechaniki kwantowej podał Schrödinger (22) w postaci równania falowego i jest ono obecnie podstawą prawie wszystkich metod chemii obliczeniowej.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (22)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem Hamiltona (operatorem energii całkowitej), ψ jest funkcją falową, a E energią. Równanie w tej postaci nazywa się równaniem własnym operatora energii; ψ jest wtedy funkcją własną, a E wartością własną. Operator Hamiltona dany jest zależnością (23), gdzie ∇_i^2 to operator Laplace'a działający na funkcję falową cząstki i dany równaniem (24).

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (23)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (24)$$

Sumowanie wykonywane jest po wszystkich cząstkach, zarówno elektronach, jak i jądram. Symbole m_i i q_i to masa i ładunek cząstki i , a r_{ij} to odległość pomiędzy cząstkami. Pierwszy człon równania jest operatorem energii kinetycznej cząstki w formule falowej, zaś drugi jest operatorem energii potencjalnej kulombowskiego przyciągania lub odpychania cząstek. Funkcja falowa ψ jest funkcją położenia elektronu i jądra i opisuje elektron jako falę. Taki opis określa prawdopodobieństwo, że elektrony znajdują się w określonych położeniach, ale nie

może przewidzieć dokładnie, gdzie znajdują się elektrony. Funkcja falowa nie ma interpretacji fizycznej. Interpretację fizyczną zaproponowana przez Maxa Borna ma kwadrat modułu funkcji falowej, który określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w danym miejscu i w danym czasie. Aby otrzymać fizyczne rozwiązanie równania Schrödingera, funkcja falowa musi spełniać określone warunki, tj. musi być ciągła, jednowartościowa, normalizowalna i antysymetryczna względem wymiany elektronów [48].

Teoretycznie mechanika kwantowa może dokładnie przewidzieć dowolną właściwość pojedynczego atomu lub cząsteczki. W praktyce równania mechaniki kwantowej zostały rozwiązane tylko dla prostych układów jednoelektronowych. W przypadku układów wieloelektronowych stosuje się numeryczne metody przybliżone. Dotychczas opracowano wiele metod przybliżania rozwiązania, które mogą być bardzo przydatne, ale wymagają wiedzy, które przybliżenie jest prawidłowe i jak dokładne są wyniki. Stosowanie przybliżeń to rozwiązanie często spotykane w chemii. Nawet jeśli teoria dostarcza dokładnego matematycznego opisu zjawisk chemicznych, matematyczne trudności mogą być tak duże (ze względu na skomplikowanie układu), że dokładne rozwiązanie problemu nie jest możliwe. Niektóre metody aproksymacyjne to metody wariacyjne, perturbacyjne, stosujące funkcje uproszczone i parametry dopasowywania w celu odtworzenia w obliczeniach wyników eksperymentalnych. Wynikiem obliczeń mogą być m. in.: energie wewnętrzna czy swobodna, entropia, różnice energii pomiędzy konformerami, energia wiązań, potencjał elektrostatyczny [49, 50]. W obliczeniach bazujących na chemii kwantowej istotna jest nie tylko metoda obliczeniowa, czyli sposób w jaki opisywane są oddziaływania między elektronami, ale również tzw. baza funkcyjna, czyli sposób opisanie orbitali molekularnych. W pracy zostanie przedstawiona krótka charakterystyka trzech głównych metod obliczeniowych: *ab initio*, półempirycznych i DFT. W przypadku bardzo dużych układów, dla których nie jest możliwe skuteczne stosowanie wyżej wymienionych metod stosuje się metody mechaniki molekularnej (*molecular mechanics*, *MM*). W obliczaniu energii układu nie używa się wówczas funkcji falowych, a dane do obliczeń są pozyskiwane z obliczeń *ab initio* lub z danych spektroskopowych. Stosowane są proste równania klasyczne, które opisują m. in. rozciąganie wiązania, zginanie wiązania, skręcanie, oddziaływania elektrostatyczne, siły van der Waalsa i wiązania wodorowe [49].

2.4.1. Metody *ab initio*

Termin *ab initio* oznacza po łacinie „od początku”. Nazwa ta jest nadawana obliczeniom wywodzącym się bezpośrednio z zasad teoretycznych, bez uwzględniania danych eksperymentalnych. Dokonane przybliżenia są zwykle przybliżeniami matematycznymi, takimi jak użycie prostszej postaci funkcji lub znalezienie przybliżonego rozwiązania równania różniczkowego. Metody te modelują wszystkie elektrony w rozpatrywanym układzie. W metodach *ab initio* wykorzystywane są obliczenia mechaniki statystycznej (dla fazy gazowej). W przypadku badania właściwości fazy skondensowanej często konieczne są obliczenia dynamiki molekularnej lub obliczenia Monte Carlo w celu uzyskania danych statystycznych [49].

Najpopularniejszym rodzajem obliczeń *ab initio* jest aproksymacja Hartree-Focka [51], w której przybliżeniem podstawowym jest przybliżenie średniego pola. W tej metodzie siły odpychające pomiędzy elektronami są uwzględniane w taki sposób, że elektron znajduje się w średnim polu innych elektronów w układzie. Jest to obliczenie wariacyjne, a przybliżone wyliczone wartości energii są równe lub większe niż dokładna wartość energii. Zaletą tej metody jest to, że zamiast wieloelektronowego równania Schrödingera rozwiązywanych jest wiele prostych równań jednoelektronowych, a rozwiązaniem każdego z nich jest funkcja falowa pojedynczego elektronu, zwana orbitalem, i energia, zwana energią orbitalną. Orbital opisuje tutaj zachowanie elektronu w polu wszystkich innych elektronów. Drugie przybliżenie w obliczeniach metodą Hartree-Fock'a wynika z tego, że funkcja falowa musi być opisana przez funkcję matematyczną, której dokładna postać jest znana tylko dla niektórych układów jednoelektronowych [49, 50].

Jednym z ograniczeń obliczeń Hartree-Fock'a jest to, że nie uwzględniają one korelacji elektronowej, tzn. uwzględniają średni wpływ odpychania elektronów, a nie oddziaływanie elektron-elektron pomiędzy konkretnymi elektronami. Konsekwencją przybliżenia średniego pola jest to, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w jakimś miejscu wokół atomu jest określone przez jego odległość od jądra a nie od innych elektronów. Wiele rodzajów obliczeń zaczyna się od obliczeń Hartree-Fock'a, które następnie koryguje się wprowadzając korelację elektronową, gdyż poprawia to dokładność obliczonych energii i geometrii cząsteczek [49]. Jedną z takich metod jest tzw. teoria zaburzeń Møllera-Plesseta [52] (MPn, gdzie n jest rzędem korekcji). Przy użyciu metody MP2 [53] drugiego rzędu jest dodawana minimalna ilość korelacji. Powszechne są również obliczenia trzeciego rzędu (MP3 [54]) i czwartego rzędu (MP4 [55]). Obliczenia MP5 i wyższych rzędów są rzadko wykonywane ze względu na wysoki koszt obliczeniowy. Inne z metod uwzględniających oddziaływanie elektron-elektron to:

metoda uogólnionego wiązania walencyjnego (*generalized valence bond*, GVB [56]), wielokonfiguracyjnego pola samouzgodnionego (*multi-configurational self-consistent field*, MCSCF [57]) i teoria sprzężonych klastrów (*coupled cluster theory*, CC [58]).

Obliczenia *ab initio* pozwalają na otrzymanie dokładnych wyników jakościowych i ilościowych, szczególnie dla małych cząsteczek. Istnieją pewne źródła błędów w obliczeniach, jak np. użycie niekompletnej bazy funkcyjnej (szerzej omówione w rozdziale 2.4.4), pominięcie efektów relatywistycznych. Wadą metod *ab initio* jest to, że często zajmują bardzo dużo czasu, pamięci i miejsca na dysku komputera. W praktyce bardzo dokładne rozwiązania można otrzymać tylko wtedy, gdy cząsteczka zawiera kilkanaście lub mniej elektronów.

2.4.2. Metody półempiryczne

W przypadku metod półempirycznych w obliczeniach nie są brane pod uwagę wszystkie elektrony, a jedynie elektrony walencyjne. W celu zmniejszenia błędu wykorzystywane są parametry, których wartości otrzymuje się poprzez dopasowanie wyników obliczeń do wyników eksperymentalnych lub wyników obliczeń *ab initio*. Zaletą metod półempirycznych jest znaczne skrócenie czasu obliczeń w porównaniu z metodami *ab initio*. Jednak są one obciążone większym błędem i nie przewidują prawidłowo niektórych właściwości.

Najprostszą z tej grupy metod jest metoda Hückel'a [59], w której modelowane są tylko walencyjne elektrony π w węglowodorach. Rozszerzeniem tej metody jest metoda PPP (Pariser-Parr-Pople) [60, 61] pozwalająca na wykonanie obliczeń dla cząsteczek zawierających atomy inne niż węgiel i wodór. Metoda MNDO (zmodyfikowanego pominięcia nakładania się dwuatomowego, ang. *modified neglect of diatomic overlap*) modeluje związki organiczne [62], ale otrzymane wyniki nie zawsze są dokładne. Metody AM1 [63] i PM3 [64] są najczęściej wykorzystywane do modelowania związków organicznych, opierają się na podobnych równaniach i przewidują ciepło tworzenia (ΔH_f) z większą dokładnością niż MNDO. W tego typu metodach uzyskane wyniki odznaczają się dużą dokładnością jedynie w przypadku układów podobnych do tych, dla których były one parametryzowane [49, 50, 65].

2.4.3. Metody DFT

Teoria funkcjonału gęstości (*density functional theory*, DFT) stanowi alternatywę dla metod opierających się na funkcjach falowych i stała się popularną metodą obliczeniową, ponieważ jest mniej wymagająca obliczeniowo niż inne metody o podobnej dokładności. Czas obliczeń porównywany jest z czasem obliczeń metodą Hartree-Focka. Jednak taka sama moc

obliczeniowa komputera pozwala w tym czasie na uzyskanie dokładniejszych wyników obliczeń (dokładność jest porównywalna z metodą MP2) [50]. Teoria funkcjonału gęstości wywodzi się z twierdzenia Hoenburga i Kohna [66], a jej założeniem jest to, że energię cząsteczki można określić na podstawie gęstości elektronowej zamiast funkcji falowej.

W metodach DFT energia układu stanowi sumę energii przyciągania pomiędzy elektronami i jądrami atomowymi, odpychania pomiędzy jądrami i kulombowskiego odpychania pomiędzy elektronami, a także energii kinetycznej elektronów oraz energii wymiany elektronów, podobnie jak w metodzie Hartree-Focka. Wartości energii kinetycznej elektronów i energii wymiany w DFT różnią się jednak od tych w metodzie Hartree-Focka, ponieważ w DFT brana jest pod uwagę korelacja ruchu elektronów o różnych spinach. Z uwzględnienia korelacji elektronowej wynika dokładność obliczeń DFT.

Najpopularniejszą ich realizacją jest metoda Kohna-Shama [67], która polega na zastąpieniu oddziaływań pomiędzy elektronami koncepcją nieoddziałujących wzajemnie, ale oddziałujących z jądrami i polem zewnętrznym, elektronów, które poruszają się w efektywnym potencjale. Jest to rozwiązanie, w którym gęstość elektronowa wyrażona jest liniową kombinacją funkcji bazowych podobnych w formie matematycznej do orbitali Hartree-Focka. Orbitale Kohna-Shama opisują zachowanie elektronów w cząsteczce, chociaż nie odpowiadają orbitalom Hartree-Focka. W DFT wykorzystuje się różne funkcje bazowe, które mogą mieć zalety lub wady. Niektóre z tych funkcji zostały opracowane na podstawie mechaniki kwantowej, a inne przez parametryzowanie funkcji, aby jak najlepiej odtworzyć wyniki eksperymentalne. Istnieją więc *ab initio* i półempiryczne wersje DFT, a samo DFT zwykle klasyfikuje się albo jako metodę *ab initio*, albo jako oddzielną metodę.

Metody DFT różnią się podejściem do obliczania energii wymiany i korelacji. Z tego względu wyróżnia się metody, w których stosowana jest tylko gęstość elektronowa (tzw. metody lokalne), a także metody, w których stosowana jest gęstość elektronowa i jej gradient (metody z korekcją gradientu, *generalized gradient approximation*, GGA). Istnieje również grupa metod hybrydowych, w których wykorzystywana jest kombinacja energii wymiany DFT i Hartree-Focka.

Najprostszą metodą DFT jest metoda $X\alpha$, która jest podobna pod względem dokładności do Hartree-Focka. Ten typ obliczeń obejmuje wymianę elektronów, ale nie korelację. Został wprowadzony przez J.C. Slatera, który stworzył ją, próbując dokonać przybliżenia do Hartree-Focka. Połączenie funkcjonału Slatera z lokalnym funkcjonałem korelacji Vosko, Wilka i Nusaira (VWN) to metoda lokalnego przybliżenia gęstości (*Local Density Approximation*, LDA). Jest to najprostsze przybliżenie oparte wyłącznie na gęstości elektronowej. Bardziej

złożony zestaw funkcjonałów wykorzystuje gęstość elektronową i jej gradient. Są to tak zwane metody z korekcją gradientu. Te z kolei można podzielić na funkcjonały wymiany i korelacji. Możliwe są również kombinacje funkcjonałów wymiany i korelacji, przykładem jest BLYP, który łączy funkcjonał wymiany Becke'a z 1988 roku (B88) z funkcjonałem korelacji autorstwa Lee, Yanga i Parra. Natomiast funkcjonał PW91 łączy funkcjonały wymiany i korelacji opracowane przez tych samych autorów w 1991 roku.

Wśród metod hybrydowych, które łączą funkcjonały z różnych metod z fragmentami obliczeń Hartree-Focka, popularną metodą jest B3LYP obejmująca trzy parametry mieszania. Wykorzystuje ona obliczenia Hartree-Focka, przybliżenie gęstości lokalnej i obliczenia z korekcją gradientu. Metoda BHandHLYP wykorzystuje w proporcjach 1:1 metodę DFT B88 i metodę Hartree-Focka. Z kolei metoda B98 jest oparta na 10-parametrowych składnikach skalujących równanie dokładnej wymiany, wymiany GGA oraz korelacji GGA. Najczęściej obliczenia z korektą gradientu lub obliczenia hybrydowe dają najdokładniejsze wyniki. Niektóre z używanych funkcjonałów są wymienione w Tab. 1, gdzie nazwy tych funkcjonałów odnoszą się do ich autorów i roku wydania [49].

Tab. 1. Rodzaje metod DFT.

Rodzaj metody		Akronim	Nazwa
wymiana elektronów		$X\alpha$	X alfa [68]
Hartree-Fock'a z przybliżeniem gęstości lokalnej		HFS	Hartree-Fock Slater [69]
przybliżenie gęstości lokalnej		VWN	Vosko, Wilk, Nusair [70]
z korekcją gradientu	funkcjonały wymiany	B (B88)	Becke 1988 [71]
		PW91	Pedrew-Wang 1991 [72]
		MPW	Zmodyfikowany Perdew-Wang autorstwa Barone i Adamo [73]
		PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof [74]
		G96	Gill 1996 [75]
	funkcjonały korelacji	LYP	Lee, Yang i Parr [76]
		PW91	Pedrew-Wang 1991 [77]
		P86	Perdew 1986 [78]
		B88	Becke 1988 [79]
		B3LYP	Becke-3-LYP [80]
hybrydowe	BHandHLYP	Becke-Half-and-Half-LYP [81]	
	B98	Zmodyfikowany Becke 1997 autorstwa Schmidera i Beckego zawierający 21,98% Hartree-Focka [82]	

2.4.4. Bazy funkcyjne w obliczeniach metodami chemii kwantowej

Baza jest zbiorem funkcji służących do przybliżonego opisu orbitali w atomie. Orbitale cząsteczkowe i funkcje falowe są przedstawiane jako liniowe kombinacje funkcji bazowych i funkcji kątowych. Większość metod półempirycznych wykorzystuje z góry określoną bazę. W przypadku, gdy wykonywane są obliczenia *ab initio* lub DFT, należy określić bazę. Chociaż możliwe jest utworzenie zestawu bazowego od podstaw, większość obliczeń jest wykonywana przy użyciu istniejących baz. Najczęściej używane funkcje to kombinacje orbitali typu Gaussa, (*Gaussian-type orbitals*, GTO [83]), a funkcja falowa jest utworzona z liniowych kombinacji funkcji bazowych. Funkcje Gaussa są mnożone przez funkcję kątową, aby nadać orbitalowi symetrię określonego orbitalu (s, p, d). Taki orbital jest opisywany wzorem (25), gdzie funkcja Y_{lm} nadaje orbitalowi określoną symetrię (np. s, p, d), a $e^{-\xi_{ij}r^2}$ jest funkcją Gaussa.

$$\varphi = Y_{lm} \sum_i C_i \sum_j C_{ij} e^{-\xi_{ij}r^2} \quad (25)$$

Współczynniki C_{ij} i wykładniki ξ_{ij} są odczytywane z bazy danych funkcji standardowych i nie zmieniają się w trakcie obliczeń. Ten zestaw współczynników i wykładników nazywany jest zbiorem podstawowym. W celu uzyskania dobrego opisu pojedynczego atomu potrzebna jest optymalizacja bazy. Stosując z góry określoną bazę, program musi jedynie optymalizować współczynniki orbitali cząsteczkowych C_i [49].

Wybór standardowej bazy funkcyjnej GTO oznacza, że funkcja falowa jest opisana skończoną liczbą funkcji. Wprowadza to przybliżenie do obliczeń, ponieważ do dokładnego opisanie funkcji falowej potrzebna byłaby nieskończona liczba funkcji GTO. Bazy STO (orbitale typu Slatera [84]) są używane, gdy wymagana jest duża dokładność wyników. Zestaw używanych funkcji podstawowych jest często określany skrótem, takim jak np. STO-3G [49, 50]. W tym przypadku baza STO-3G to baza składająca się tylko z orbitali obsadzonych w stanie podstawowym atomu, zawierająca liczbę funkcji potrzebną dla każdego atomu [84, 85]. Inną rodzinę baz typu Gaussowskiego stanowią bazy nazywane bazami Pople'a (np. 3-21G [86], 6-31G [87], 6-311G [88]). Są to bazy rozszerzone o dodatkowe orbitale o wyższych głównych liczbach kwantowych. W ich notacji może występować dodatkowe oznaczenie w postaci gwiazdki lub z podanymi w nawiasie orbitalami p, d lub f. To oznacza uwzględnienie funkcji polaryzacyjnych na atomach drugiego i wyższych okresów [89]. Te podstawowe bazy funkcyjne są popularne, szczególnie w przypadku cząsteczek organicznych. Znane są również bazy stworzone przez Dunninga i współpracowników: cc-pVDZ (*valence double zeta*), cc-pVTZ (*valence triple zeta*), cc-pVQZ (*valence quadruple zeta*), cc-pV5Z (*valence quintuple*

zeta) [90-92], które stały się popularne w przypadku obliczeń o dużej dokładności. Litera *p* w tej notacji wskazuje na użycie funkcji polaryzacji [49].

W przeciwieństwie do metod półempirycznych, które całkowicie pomijają elektrony rdzenia, metody *ab initio* opisują wszystkie elektrony. Jednak w przypadku ciężkich atomów dąży się do zmniejszenia ilości niezbędnych obliczeń. Odbywa się to poprzez zastąpienie elektronów rdzenia i ich funkcji bazowych w funkcji falowej przez wyraz uwspólnionego potencjału w hamiltonianie. Są to tzw. efektywne potencjały rdzenia (effective core potentials, ECP [93]). Potencjały rdzenia muszą być używane w obliczeniach wraz ze specjalną bazą. Energia uzyskana z obliczeń przy użyciu baz ECP nazywana jest energią walencyjną. Wykorzystanie bazy ECP skraca czas obliczeń, jednak niektóre właściwości cząsteczki mogą nie być dokładnie obliczane, jeśli zależą od gęstości elektronowej w pobliżu jądra atomowego [49].

W pracy została wykorzystana metoda B88-LYP (BLYP) z bazą VDZP (*double zeta valence with polarization*), należący do spójnych korelacyjnych zestawów bazowych Dunninga. Baza ta została budowana przez dodanie funkcji do podstawowego zestawu atomowych funkcji Hartree-Focka. Jest to zbiór bazowy walencyjny obejmujący największe powłoki funkcjami polaryzacyjnymi.

3. Mieszalność związków ciekłokrystalicznych

Badanie mieszalności związków ciekłokrystalicznych jest techniką wykorzystywaną do identyfikacji faz. Została ona zastosowana po raz pierwszy przez Demusa i Sackmanna [94] i polega na mieszanii związku z nieznaną fazą ze związkiem ze znaną fazą, który stanowi wzorzec. Sytuacja fazowa w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych najczęściej przedstawiana jest na wykresach równowagi fazowej (Rys. 14), na których temperatury przemian fazowych są przedstawione w funkcji stężenia. Z wykresów można odczytać jaki jest temperaturowo-stężeniowy zakres występowania poszczególnych faz w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych. Na Rys. 14a został zilustrowany przykład addytywnej mieszalności dwóch związków w fazie ciekłokrystalicznej oraz jednoczesny brak mieszalności w fazie stałej z przemianą eutektyczną [95]. Całkowita mieszalność wskazuje na to, że oba związki mają takie same fazy, zaś brak mieszalności (Rys. 14d) świadczy o różnych fazach. Tworzenie wykresów równowagi fazowej pozwala na określenie wpływu poszczególnych związków na występowanie faz, jak również na określenie temperatur przejść wirtualnych (faza wirtualna to faza, której dany związek nie tworzy, ale w mieszaninach zachowuje się tak, jakby tworzył tę fazę) i monotropowych. Temperatury przemian fazowych w mieszaninach można wyznaczać metodą termomikroskopową, tzn. obserwując zmiany tekstur widocznych za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego w funkcji temperatury (POM), bądź metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), umożliwiającej również wyznaczenie entalpii przemian.

3.1. Nieaddytywna mieszalność związków ciekłokrystalicznych

W mieszaninach związków ciekłokrystalicznych często obserwowane są zachowania nieaddytywne, takie jak rozszerzenie termicznej stabilności, destabilizacja bądź indukcja faz ciekłokrystalicznych. W przypadku destabilizacji faz ciekłokrystalicznych, temperaturowy zakres występowania danej fazy w mieszaninach jest niższy niż w pojedynczych związkach [96] (Rys. 14b, c).

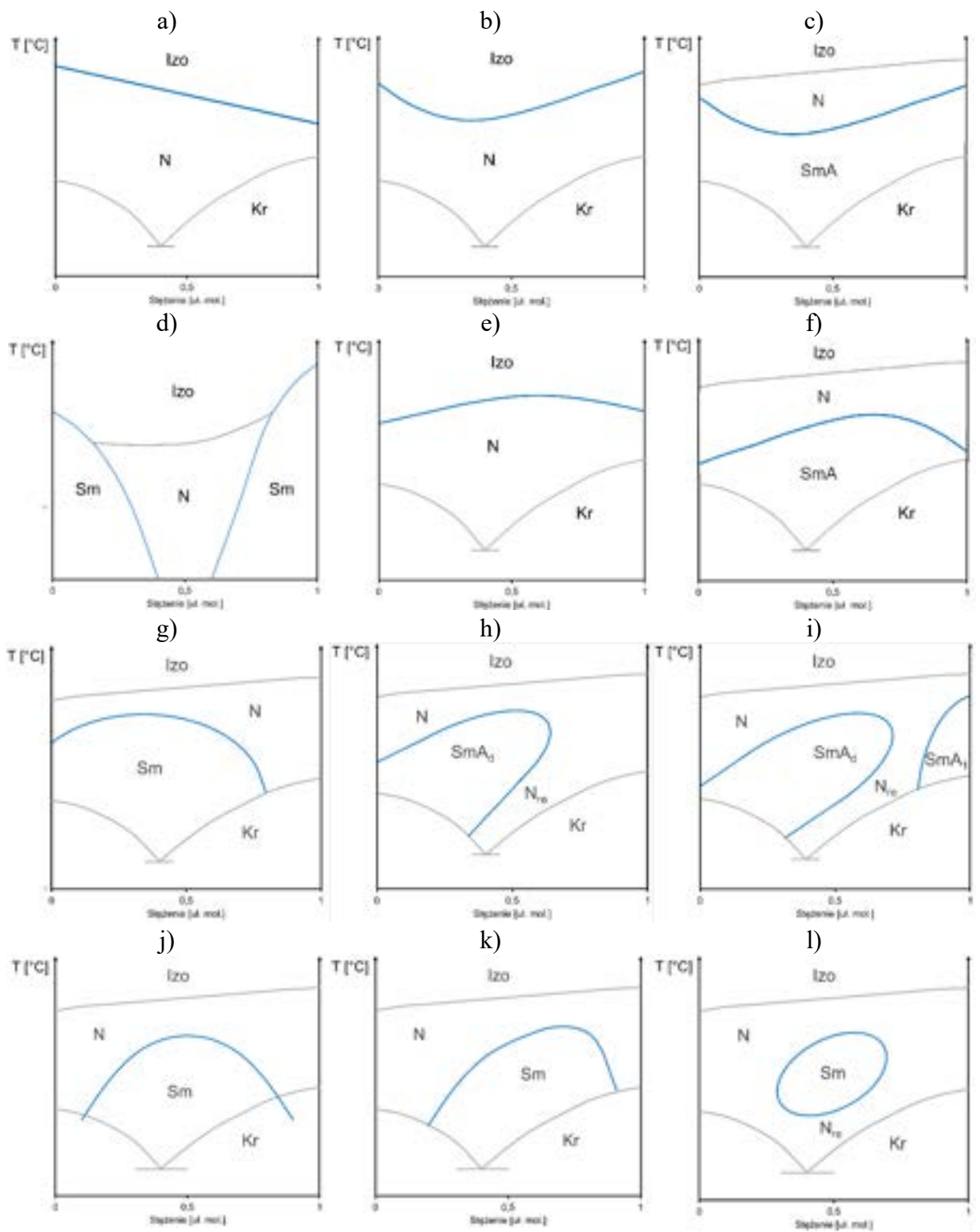
Zmniejszaniu się termicznej stabilności faz wyżej uporządkowanych może towarzyszyć tworzenie się w mieszaninie fazy o niższym stopniu uporządkowania. Przykładowo destabilizacji fazy SmA może towarzyszyć tworzenie się fazy nematycznej tworzącej się powyżej fazy SmA [97, 98] lub występującej w postaci przerwy nematycznej (Rys. 14d) [14, 97-105]. Znane są przypadki tworzenia się przerwy nematycznej w układach związków z fazą SmA₁ [97, 98], z fazą SmA_d [97], jak również układach związku z fazą SmA₁ ze związkiem tworzącym fazę SmA_d [97, 100, 105]. Szerokość przerwy nematycznej zwiększa się wraz ze zwiększaniem się różnicy grubości warstw smektycznych [100, 101], a także wraz ze

zwiększaniem polarności związków tworzących fazą SmA_d , co można tłumaczyć różną tendencją tych związków do dimeryzacji [98, 101, 103, 104]. Obserwowano również powstawanie fazy nematycznej w mieszaninach smektyków z niepolarnymi grupami terminalnymi, które znacznie różniły się długością cząsteczek lub kątem pochylenia cząsteczek w warstwach (np. w układzie związku z fazą SmA ze związkiem z fazą SmC) [98].

Rozszerzenie termicznej stabilności fazy ciekłokrystalicznej polega na tym, że określona faza występuje w szerszym zakresie temperatur w mieszaninach niż w związkach czystych (Rys. 14e, f). Rozszerzenie fazy może być również obserwowane, gdy tylko jeden ze związków tworzy fazę smektyczną (Rys. 14g), równocześnie może temu towarzyszyć powracanie faz (Rys. 14h). Znane są liczne przypadki rozszerzenia fazy SmA_d w układach związków, z których jeden tworzy fazę SmA_1 , a drugi SmA_d (Rys. 14i). W układach złożonych ze związków należących do szeregu homologicznego $nCBB$ bądź $nOBCAB$ (Rys. 15a, b) tworzących fazę SmA_1 i związków różniących się grupami polarnymi tworzącymi fazę SmA_d wraz ze zmniejszaniem się polarności grup terminalnych związków z tworzących fazę SmA_d ($-NO_2$, $> -CN$, $> -CHO$) obserwowano coraz większe rozszerzenie fazy SmA_d . Cząsteczki związków $nCBB$ oraz $nOBCAB$ łatwiej ulegają dimeryzacji w matrycy o mniejszej polarności, a w otoczeniu cząsteczek o polarności wyższej rozszerzenie fazy SmA_d jest słabsze [101]. Elektronowo-akceptorowy charakter cząsteczek $8OBCAB$ przyczynia się do stabilności dimerów tworząc z nimi triplety, co stabilizuje warstwy smektyczne [106]. Na rozszerzenie termicznej stabilności fazy SmA_d wpływa długość łańcucha alkilowego związków. Ze zwiększaniem długości łańcucha alkilowego związków $nCBB$ ze związkami z fazą SmA_d zaobserwowano zwiększanie rozszerzenia się fazy SmA_d . Nieograniczona mieszalność w fazie SmA_d jest obserwowana wówczas, gdy stosunek grubości warstw składników układu jest bliski 1 [101].

Zjawisko indukcji faz ciekłokrystalicznych to tworzenie się fazy odznaczającej się wyższym stopniem uporządkowania w mieszaninie związków nietworzących tej fazy. Obszar indukowanej fazy ciekłokrystalicznej może być symetryczny z maksimum przy równomolowym stężeniu związków (Rys. 14j), niesymetryczny (Rys. 14k) lub przyjąć kształt wyspy (Rys. 14l) [107].

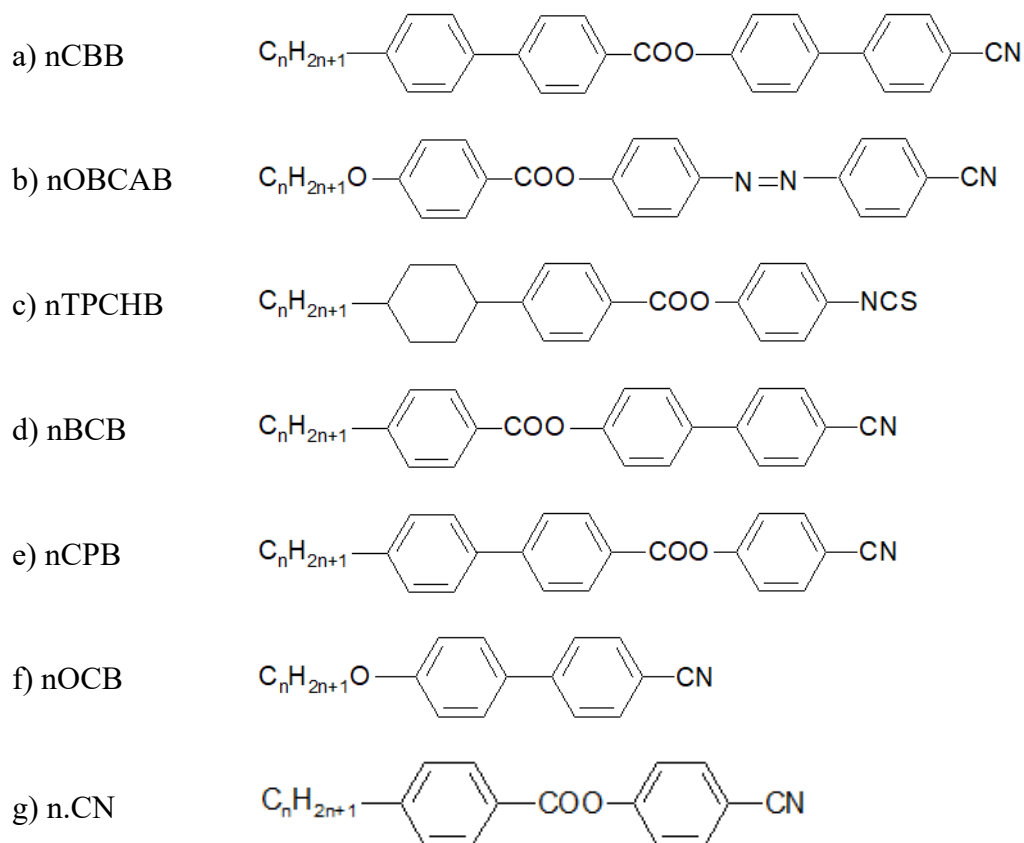
Liczba publikacji dotyczących zjawisk nieaddytywnych w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych drastycznie wzrosła w latach 80. i 90. ubiegłego wieku. Ze względu na charakter pracy zostaną podane rozszerzone informacje dotyczące indukcji faz smektycznych z podziałem na układy związków: związek polarny-związek polarny, związek niepolarny-związek niepolarny oraz związek polarny-związek niepolarny.



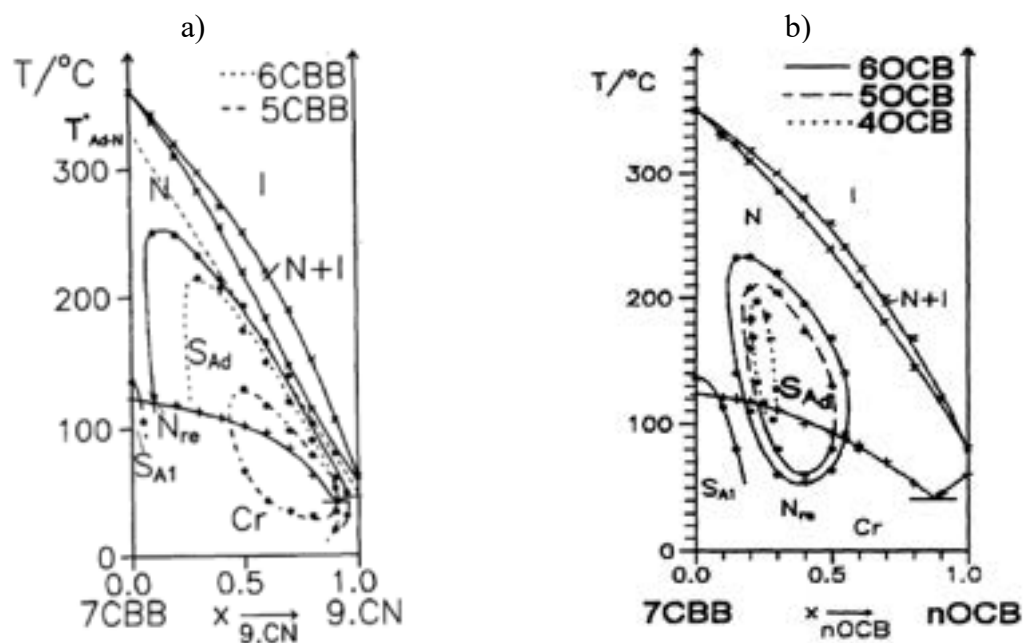
Rys. 14. Wykres równowagi fazowej z: addytywną mieszalnością w fazie ciekłokrystalicznej (a), destabilizacją (b, c, d), rozszerzeniem (e-i), indukcją fazy ciekłokrystalicznej (j-l).

3.2. Indukcja fazy SmA_d w układach związków polarnych

W układach silnie polarnych związków, z terminalnymi grupami cyjanowymi bądź nitrowymi obserwowano liczne przypadki indukcji fazy smektycznej A_d . Indukcję obserwowano w układach, w których jeden ze związków ma polarną grupę cyjanową w położeniu terminalnym oraz długi łańcuch alifatyczny, i który tworzy fazę SmA_1 . Takimi związkami są np. związki należące do szeregów homologicznych nCBB i nOBCAB, których wyniki badań przedstawiono w licznych pracach [19, 108-110]. Ważyńska wykazała, że możliwa jest indukcja fazy SmA_d w układach, w których związek z grupą cyjanową nie tworzy faz smektycznych, tylko nematyczną. W układach nBCB-nTPCHB (struktury na Rys. 15) ze zwiększaniem się długości łańcucha alifatycznego badanych związków następowało zwiększanie się indukcji fazy SmA_d . Podobny wpływ długości łańcucha występuje w układach nOBCAB-nTPCHB [108], także nCBB-nTPCHB [109]. W dwuskładnikowych układach złożonych ze związków należących do szeregów nBCB-nTPCHB oraz nCPB-nTPCHB zaobserwowano, że długość łańcuchów alkilowych obu składników w badanych układach, wywiera wpływ na indukcję fazy SmA_d [111]. W pracach Brodzik zbadane były układy związków nCBB-9.CN i 7CBB-nOCB (Rys. 16), w których faza SmA_d pojawia się jako wyspa otoczona fazą nematyczną. Przykładowo w układzie 7CBB-9.CN (Rys. 16a) występuje indukcja SmA_d w kształcie wyspy, chociaż żaden z czystych związków nie tworzy fazy SmA_d . W przypadku krótszych homologów, 6CBB i 5CBB, tendencja do tworzenia fazy SmA_d słabnie wraz ze zmniejszaniem się długości łańcucha alkilowego związków nCBB [112]. W układach 7CBB ze związkami nOCB, gdzie $n=4, 5, 6$, indukcja fazy SmA_d zmniejsza się ze zmniejszaniem się długości łańcucha alkoksylowego związku o krótszej cząsteczce (Rys. 16b) [113]. W przypadku związków należących do szeregu nTPCHB, te o krótkich łańcuchach alifatycznych nie powodują indukcji SmA_d ze względów sterycznych (dłuższe łańcuchy lepiej wypełniają przestrzeń pozostałą pomiędzy utworzonymi dimerami) [111].



Rys. 15. Struktura związków: nCBB (a), nOBCAB, (b) nTPCHB (c), nBCB (d), nCPB (e), nOCB (f), n.CN (g).



Rys. 16. Wykres równowagi fazowej dla układów 7CBB-9.CN [114] (a), 7CBB-7OCB (b) [113].

W dwuskładnikowych układach nCBB lub jego chiralnych analogów ze związkami nCB, nOCB i n,CN indukcja jest silniejsza, gdy łańcuch alkilowy jest rozgałęziony. Jeśli związek jest chiralny, to również występuje indukcja, ale jest ona zwiększona w stosunku do związku o takiej samej liczbie atomów węgla, ze względu na występowanie rozgałęzienia [115, 116].

Badany był również wpływ budowy rdzenia na zjawisko indukcji i okazało się, że zdolność do tworzenia fazy SmA_d związków z grupą cyjanową dla benzoesu bifenyłu (nBCB) jest wyższa niż dla fenylbenzoesu fenylu (nCPB) [111]. W pracy Brodzik indukcja fazy SmA_d jest spowodowana specyficznymi właściwościami związków nCBB, które tworzą wirtualną fazę SmA_d [113]. Wykazano, że dodawanie związku chiralnego (o łańcuchu rozgałęzionym) powodowało zwiększenie indukcji lub jej zmniejszenie w zależności od temperatury wirtualnego przejścia fazowego SmA_d-N dodawanego związku. Indukcję fazy SmA_d w kształcie wyspy obserwowano również w wieloskładnikowych układach związków z grupy trój- i czteropierścieniowych związków z terminalną grupą cyjanową ze związkami dwupierścieniowymi z terminalną grupą cyjanową [116].

3.3. Indukcja fazy SmA w układach związków niepolarnych

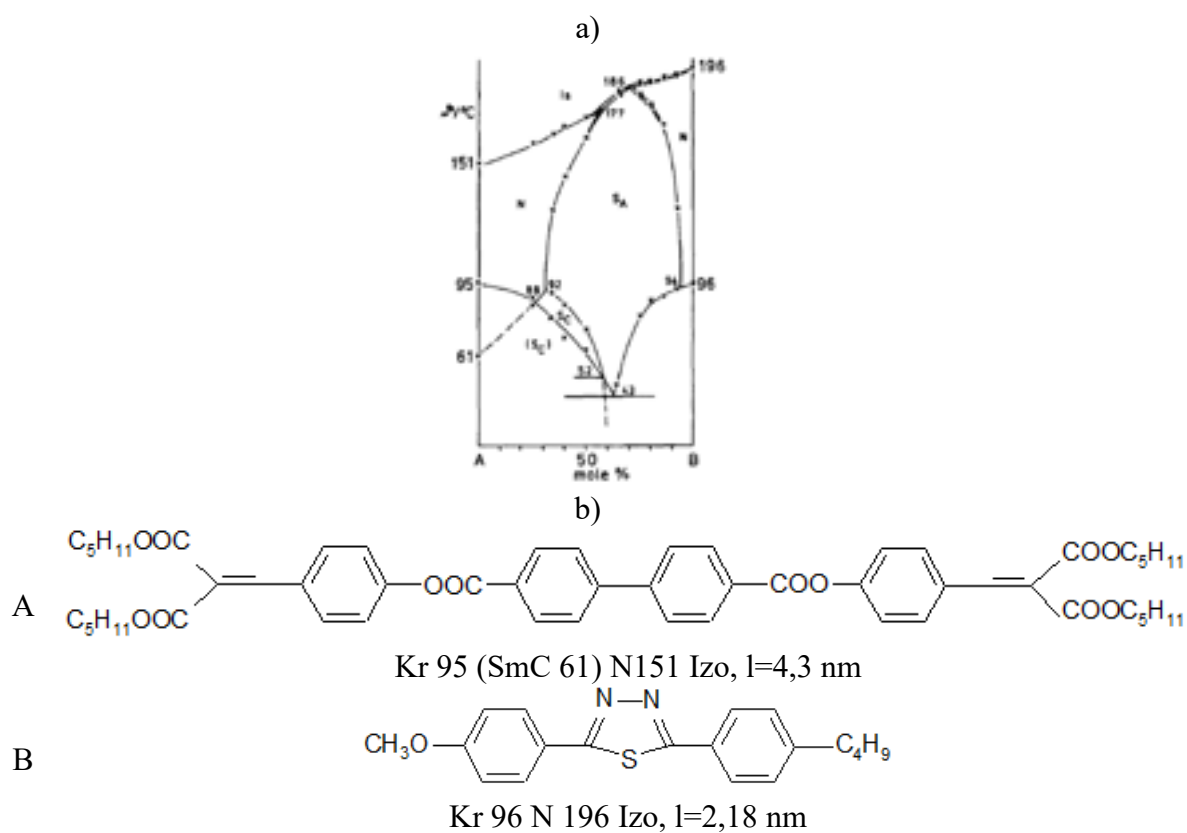
Indukcja fazy smektycznej A była obserwowana w mieszaninach związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, z których jeden ma rozgałęzione łańcuchy terminalne [117-119]. Przykładem jest tworzenie się fazy SmA (Rys. 17a) obserwowane w układzie związku o rozgałęzionej budowie ze związkiem odznaczającym się znacznie mniejszą długością cząsteczek (Rys. 17b). W takich układach krótkie cząsteczki wypełniają przestrzeń pomiędzy większymi cząsteczkami. Grubość warstw indukowanej fazy SmA jest w tym układzie nieznacznie większa od średniej długości cząsteczki l_{obl} , a wartość stosunku d/l_{obl} to ok. 1,12-1,23 [119].

W przypadku dwuskładnikowych układów rozgałęzionych związków przedstawionych na Rys. 18a z 4,4'-bis-alkoksyazoksybenzenami (Rys. 18b) również następuje indukcja fazy SmA , jednak grubość utworzonych warstw smektycznych jest znacznie większa od średniej długości cząsteczki, obliczonej z zależności (26), gdzie l_A i l_B to długości cząsteczek, a x_A i x_B to stężenia wyrażone w ułamkach molowych związków A i B.

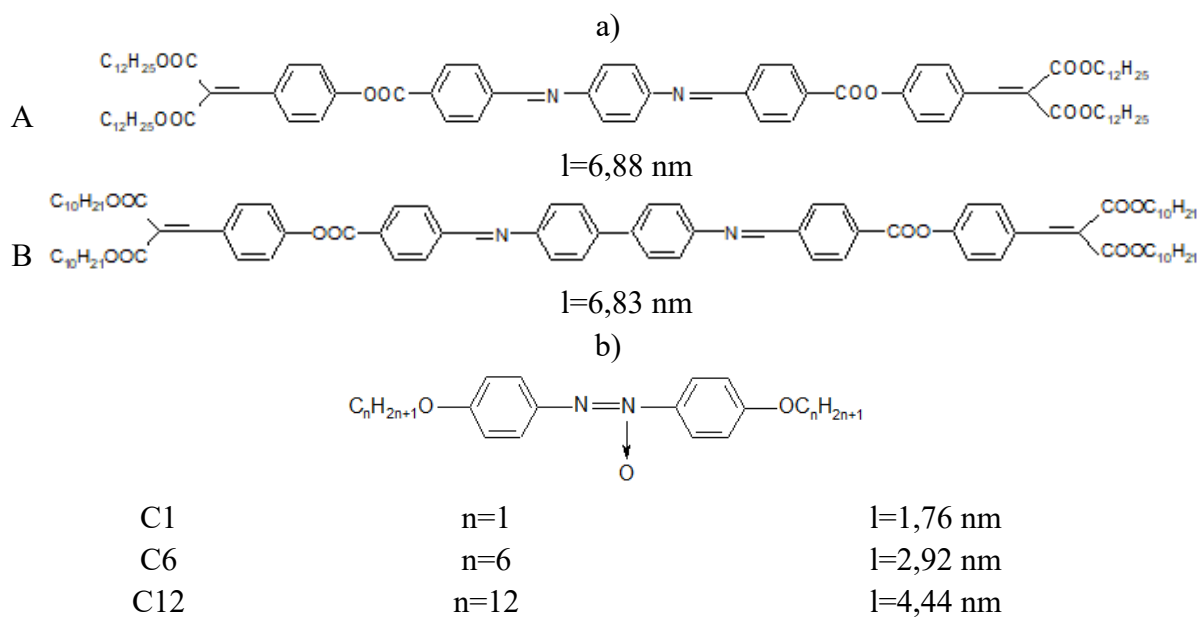
$$l_{obl} = l_A x_A + l_B x_B \quad (26)$$

Przykładowo w układzie B-C1 stosunek d/l_{obl} osiąga nawet wartość 2,13 [117]. Taki duży stosunek był tłumaczony tym, że część cząsteczek krótkich tworzy pary z cząsteczkami długimi, tzn. wypełnia przestrzeń pomiędzy łańcuchami rozgałęzionymi i na zmniejszenie

grubości warstw ma wpływ tylko liczba nadmiarowych krótkich cząsteczek krótszego związku (C).



Rys. 17. Układ związków niepolarnych tworzących fazę SmA [119].

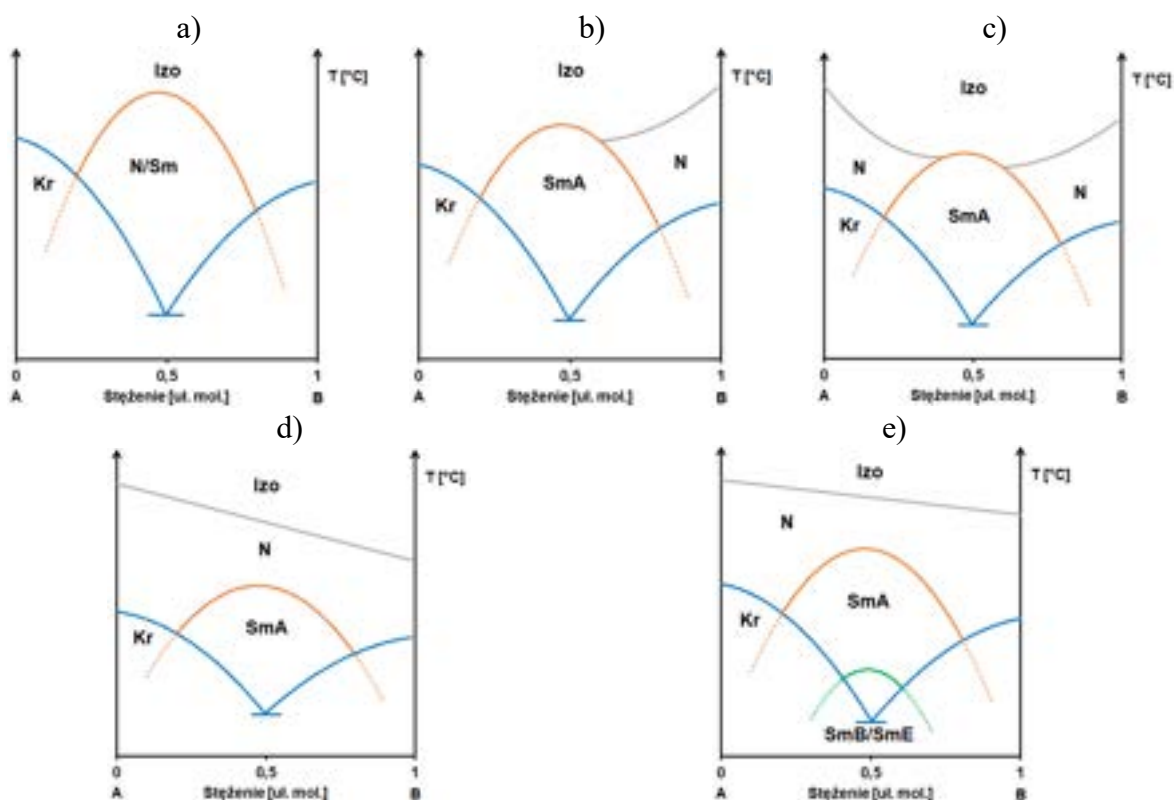


Rys. 18. Związki z niepolarnymi grupami terminalnymi [117].

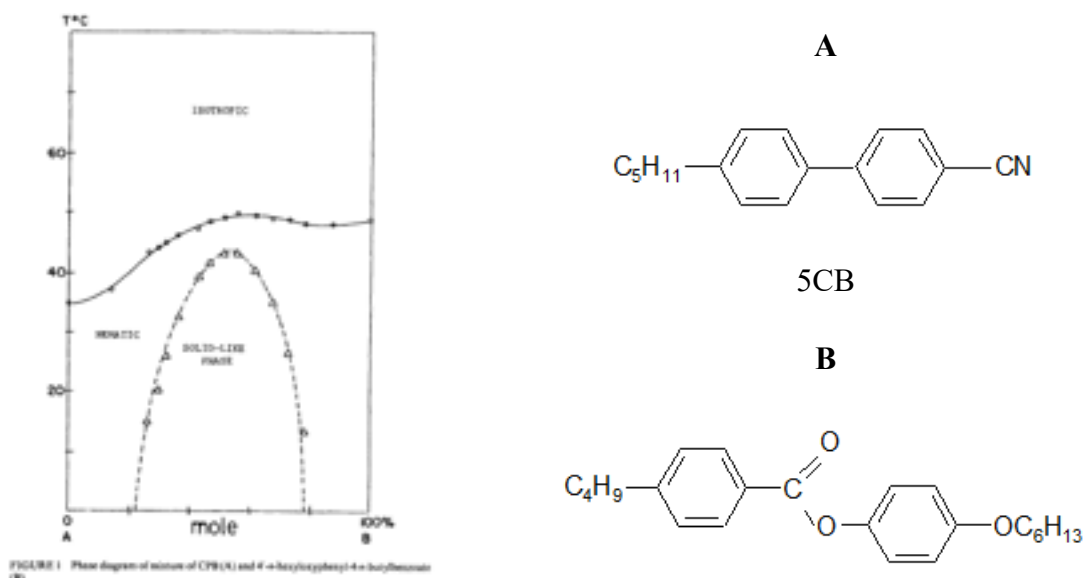
3.4. Indukcja fazy SmA w układach związek polarny – związek niepolarny

Indukcja monowarstwowej fazy SmA zaobserwowano w wielu układach, w których jeden ze związków ma polarną grupę terminalną, natomiast drugi ma niepolarne grupy terminalne [14]. Zjawisko indukcji może pojawiać się w układach zawierających związki niewykazujące właściwości mezogennych (Rys. 19a). W tym przypadku jeden ze związków musi odznaczać się anizotropowym kształtem. Indukcja w układach ze związkami niewykazującymi właściwości mezogennych była badana m. in. w pracach Matsunagi [120, 121]. Faza SmA może być też indukowana w układach związków, z których tylko jeden jest ciekłym kryształem (Rys. 19b) [121]. W układach polarnych i niepolarnych związków ciekłokrystalicznych o długich łańcuchach terminalnych lub o zbliżonych długościach cząsteczek w zakresie stężeń bliskich równomolowemu indukowana faza SmA może bezpośrednio przechodzić w fazę izotropową (Rys. 19c). W przypadku układów związków o krótkich łańcuchach terminalnych lub związków znacznie różniących się długością cząsteczek przejście z fazy SmA do fazy izotropowej poprzedzone jest przejściem do fazy nematycznej (Rys. 19d) [14]. Monowarstwowa faza smektyczna A jest najczęściej indukowaną fazą ciekłokrystaliczną, chociaż w niektórych układach, oprócz niej indukowane są inne fazy ortogonalne SmB lub SmE (Rys. 19e) [122].

W tego typu układach związek polarny może być podstawiony silnie polarną terminalną grupą cyjanową [123-125]. Przykładem jest indukcja w układzie 4-cyano-4'-n-pentylobifenylu (5CB) i 4-n-butyloksybenzoenu-4'-n-heksylosyfenylu (B), Rys. 20. Wykorzystanie związku B bez polarnej grupy terminalnej w układzie ze związkiem 5CB prowadzi do utworzenia fazy smektycznej, w której maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy ciekłokrystalicznej przypada dla stężenia równomolowego [123]. W przypadku układu ze związkiem 4-cyano-4'-n-oktyloksybifenylem tworzącym fazę SmA_d, ze związkiem B obserwuje się dodatkowo brak mieszalności fazy SmA_d z indukowaną fazą smektyczną [123].

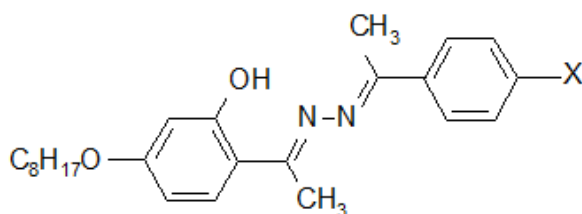


Rys. 19. Wykresy równowagi fazowej dla układów: związków bez właściwości mezogennych (a), związku ciekłokrystalicznego ze związkiem niebędącym ciekłym kryształem (b), dwóch ciekłych kryształów, w którym występuje przejście SmA-Izo (c), dwóch związków ciekłokrystalicznych, z mieszalnością w fazie N (d), dwóch związków ciekłokrystalicznych z indukcją fazy SmB lub SmE (e).



Rys. 20. Wykres równowagi fazowej dla układu 4-cyano-4'-n-pentylbifenylu i 4-n-butylksoxybenzoenu-4'-n-heksoalkyloxybifenylu [123].

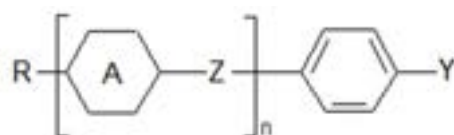
Indukcja monowarstwowej fazy smektycznej A występuje w licznych układach, w których jeden ze związków ma grupę terminalną mniej polarną, niż grupa cyjanowa, natomiast drugi ma obie grupy terminalne niepolarne. Wpływ polarnej grupy terminalnej związków o strukturze przedstawionej na Rys. 21 na indukcję był badany przez Marcos'a [126]. Związki z polarnymi grupami terminalnymi X były mieszane ze związkiem o takiej samej budowie rdzenia, mającym niepolarną grupę terminalną ($X=-C_4H_9$). W przypadku związków z silnie polarnymi grupami $-CN$ i $-NO_2$ indukcja pojawiała się przy większych stężeniach związku niepolarnego. Związki z mniej polarnymi grupami terminalnymi $-Cl$, $-Br$ i $-COCH_3$ powodowały indukcję fazy SmA przy mniejszych stężeniach związku z polarną grupą terminalną. W układach ze związkami tworzącymi fazę SmA z terminalnymi grupami $-CF_3$ oraz $-NCS$ obserwowano znaczne rozszerzenie termicznej stabilności fazy SmA. Benzyliidenoazyna z grupą izotiocyjanianową w układzie ze związkiem niepolarnym powodowała tworzenie się fazy SmA w najszerszym zakresie temperaturowym [126]. W układach, w których zaobserwowano indukcję, związek polarny miał dominującą część momentu dipolowego skierowaną wzdłuż długiej osi cząsteczki, natomiast w układach, w których dominował poprzeczny moment dipolowy lub polarna grupa terminalna odznaczała się dużą objętością (np. dla $X=-OCOCH_3$, $-COOCH_3$, $-N(CH_3)_2$) indukcja nie wystąpiła. Indukcja fazy SmA występuje również w układzie 4,4'-di-n-heptyloksyazoxybenzenu (HOAB) ze związkiem z atomem bromu w położeniu terminalnym, 4'-n-heptylo-4-bromobifenylem. To potwierdza, że obecność silnie polarnej grupy terminalnej nie jest warunkiem koniecznym do indukcji fazy smektycznej [122].



Rys. 21. Struktura benzyliidenoazyn, gdzie $X = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO_2, -CH_3, -OCH_3, -N(CH_3)_2, -CF_3, -NCS, -OH, -NH_2, -SH, -OCOCH_3, -OCOC_2H_5, -COOCH_3, -COCH_3, -C_4H_9$ [126].

Indukcja monowarstwowej fazy SmA była wielokrotnie obserwowana w układach, w których jeden składnik jest związkiem o właściwościach elektrono-akceptorowych, a drugi elektrono-donorowych. Są to fazy indukowane chemicznie, a warunkiem koniecznym do ich

utworzenia jest obecność związku stanowiącego akceptor elektronów [14]. Strukturę takiego związku schematycznie przedstawiono na Rys. 22, gdzie Y jest jedną z następujących grup polarnych: -CN, -NO₂, -CHO, -NCS, -CF₃, -OCF₃, -Cl, -COCH₃, -COR, A jest pierścieniem fenylowym lub nasyconym (cycloheksan lub bicyklo[2,2,2]oktan), Z jest grupą mostkową (np. -COO-, -N=N-, -N=NO-, -N=CH-, -C≡C-, -C=C-, wiązanie pojedyncze), n=0, 1, 2, R jest łańcuchem alkilowym lub alkoksylowym H_{2n+1}C_nO-, H_{2n+1}C_n-. W przypadku związków będących donorami elektronów grupę terminalną Y stanowi: H_{2n+1}C_n-, H_{2n+1}C_nO-, H₂N-, H_{2n+1}C_nHN- [14].



Rys. 22. Wzór ogólny związku elektrono-akceptorowego lub elektrono-donorowego [14].

Układy związków polarnych i niepolarnych, ze względu na właściwości związku polarnego, można ogólnie podzielić na układy typu donor-akceptor i donor-donor, w których związek niepolarny pełni funkcję donora elektronów (Tab. 2). W układach typu donor-donor nie powinny być indukowane fazy ciekłokrystaliczne [126].

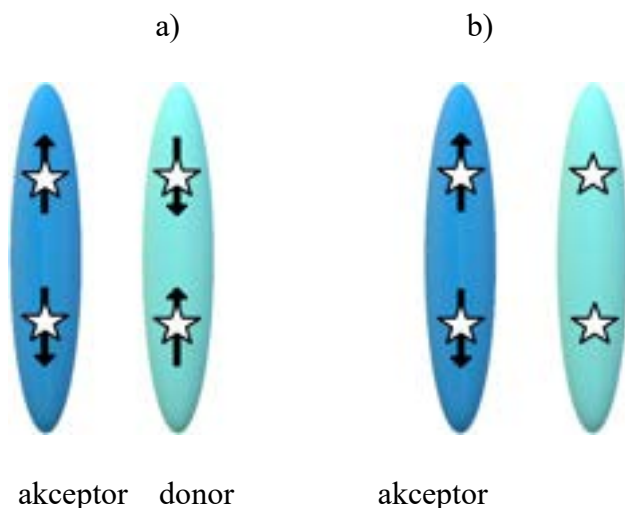
Tab. 2. Zestawienie grup terminalnych dla donorów i akceptorów elektronów [126].

Układy donor-akceptor		Układy donor-donor	
Akceptor	Donor	Donor	Donor
Y= -NO ₂ , -NCS, -CN, -CF ₃ , -COCH ₃ , -COOCH ₃	Y= -C _n H _{2n+1} , -OC _n H _{2n+1}	Y= -N(CH ₃) ₂ , -OCOCH ₃ , NH ₂ , -SH, -CH ₃ , -OCH ₃	Y= -C _n H _{2n+1} , -OC _n H _{2n+1}

Charakterystyczną cechą często obserwowaną na wykresach równowagi fazowej dla układów typu donor-akceptor jest maksimum na krzywej przejścia fazowego Sm-N, Sm-Izo przy równomolowym stężeniu związków, czasem jest ono przesunięte w stronę większego stężenia jednego ze składników mieszaniny, zwłaszcza gdy cząsteczki różnią się kształtem lub związki wykazują różną tendencję do tworzenia fazy smektycznej [14].

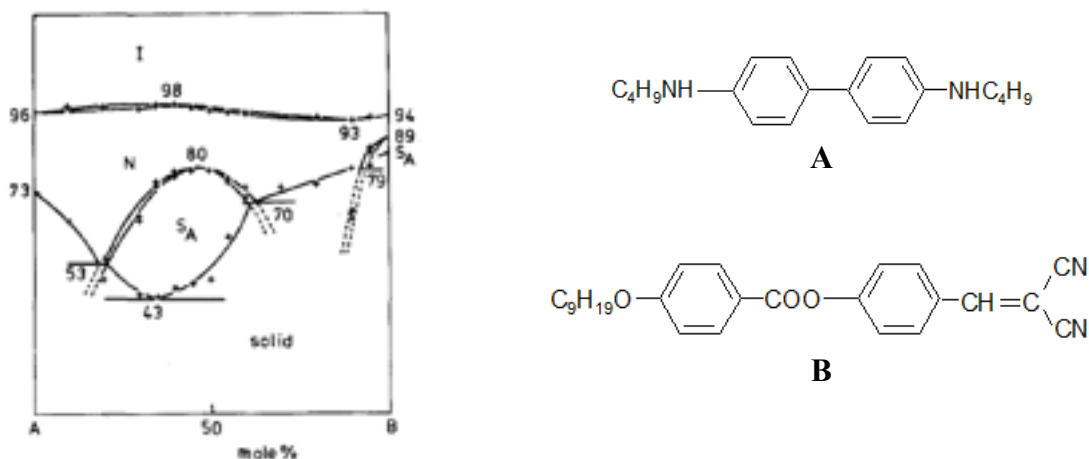
W układach związków polarnych z niepolarnymi mogą występować zarówno silne, jak i słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe, tj. cząsteczki różnych związków tworzą silne lub słabe kompleksy donorowo-akceptorowe. W przypadku silnych kompleksów pomiędzy cząsteczkami donora i akceptora elektronów (Rys. 23a), może być obserwowane przejście

z przeniesieniem ładunku (*charge-transfer complex, CT*), w którym jeden elektron zajmuje wspólny dla obu cząsteczek orbital [14, 123, 127], a wykrycie pasm CT stanowi bezpośredni dowód na tworzenie się kompleksów w mieszaninie.



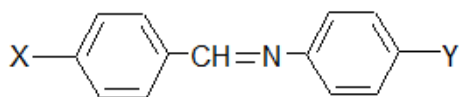
Rys. 23. Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych, gdzie strzałka-trwały moment dipolowy, gwiazdka – centrum polaryzowalne [128].

Jednym z przykładów układów, w którym indukcji fazy SmA, towarzyszy występowanie pasma CT jest układ związków przedstawiony na Rys. 24, gdzie A jest związkiem o właściwościach elektrono-donorowych, natomiast B jest związkiem będącym akceptorem elektronów. Pomiędzy cząsteczkami tworzony jest kompleks donorowo-akceptorowy. W tym układzie występuje przejście elektronowe, które wiąże się z absorpcją promieniowania z zakresu światła widzialnego – kompleks absorbuje światło o długości fali ok. 500nm [129].



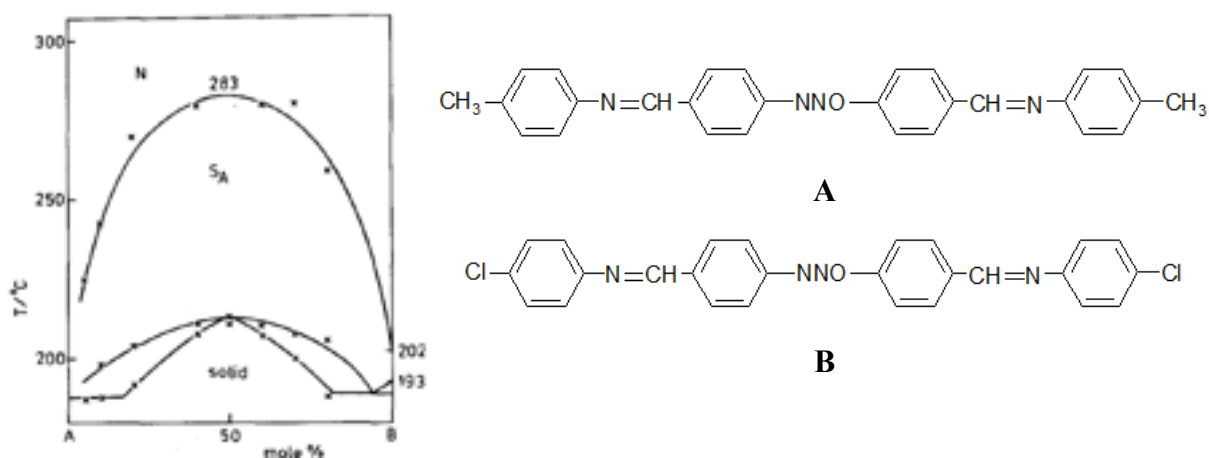
Rys. 24. Wykres równowagi fazowej dla układu z indukcją fazy SmA, w którym występuje przejście z przeniesieniem ładunku [129].

Innym przykładem układów, w których występuje zjawisko indukcji, a dodatkowo wykryto pasma absorpcji świadczące o tym, że zachodzi przejście z przeniesieniem ładunku, są układy pochodnych benzylideno-aniliny o strukturze przedstawionej na Rys. 25, gdzie X, Y to grupy terminalne o właściwościach elektrono-akceptorowych ($-\text{NO}_2$), elektrono-donorowych ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) lub grupy alkoksylowe $-\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$, $n=1-3$). W dwuskładnikowych układach związku z jedną grupą nitrową ze związkiem z grupą aminową występuje indukcja faz ciekłokrystalicznych, nematycznej lub smektycznej, mimo, że pojedyncze związki nie wykazują właściwości mezogennych. Ponadto maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy ciekłokrystalicznej znajduje się przy równomolowym stężeniu składników mieszaniny [130].



Rys. 25. Struktura N-(p-X-benzylideno)-p-Y-aniliny [130].

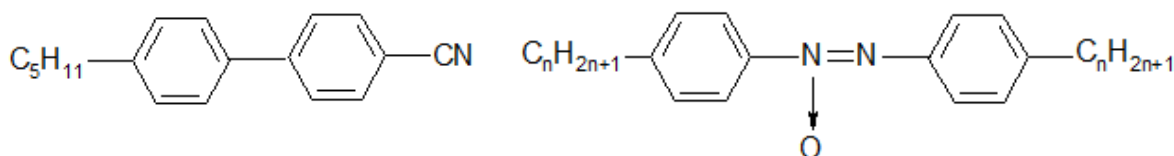
Brak występowania przejścia z przeniesieniem ładunku nie wyklucza jednak tworzenia się kompleksów typu donor-akceptor. Przykład stanowi układ związków przedstawionych na Rys. 26. W tym układzie indukowana jest faza SmA, ale nie jest obserwowane przejścia z przeniesieniem ładunku, jednak maksimum termicznej stabilności tej fazy występuje przy równomolowym składzie mieszaniny, co jest często obserwowane w układach, w których indukcja występuje na skutek tworzenia się kompleksów [128]. O tworzeniu się związku międzycząsteczkowego może również świadczyć maksimum na krzywej temperatur topnienia.



Rys. 26. Przykład układu z indukcją fazy SmA [128].

Przykładem tworzenia się fazy SmA dzięki tworzeniu kompleksów donorowo-akceptorowych, są układy związku nematycznego, N-(4-alkiloksybenzylideno)-4-heksyloaniliny z alkoksynitrobenzenami lub alkoksycyjanobenzenami, związkami o potencjalnych właściwościach mezogennych. Ponadto w niektórych z układów obserwowane jest rozszerzenie termicznej stabilności monotropowej fazy SmB niektórych benzylidenoanilin [121]. W tym przypadku indukcja jest możliwa dzięki silnym właściwościom elektrono-akceptorowym związków z grupami -CN i -NO₂ [120, 121].

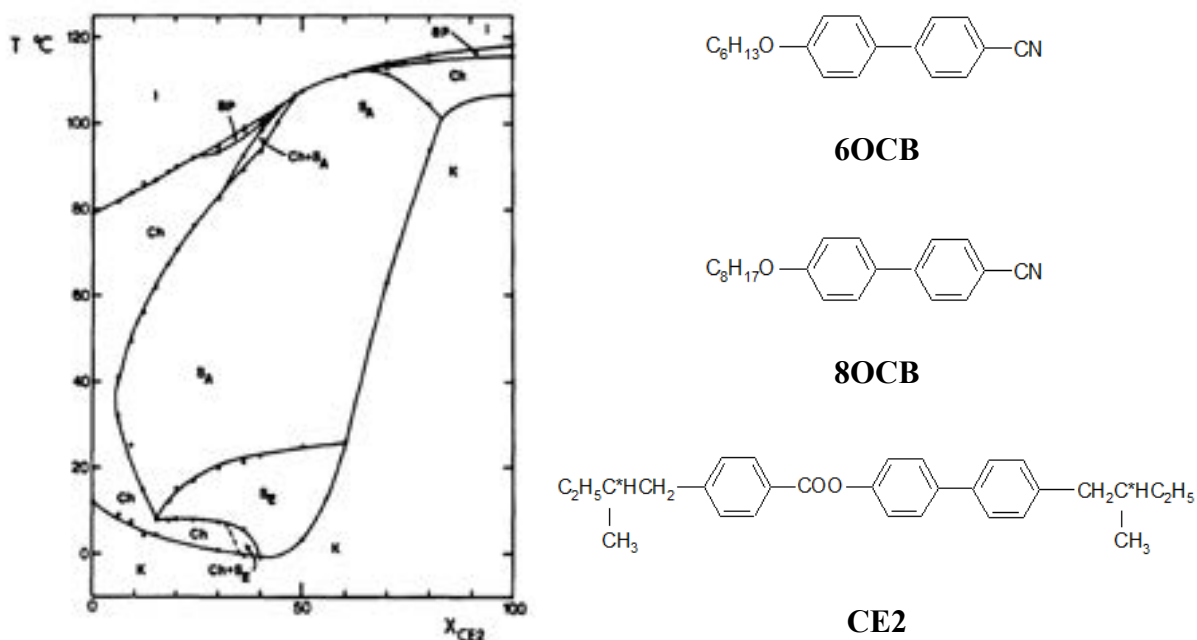
Przyczyną indukcji może być również tworzenie się słabszych kompleksów pomiędzy cząsteczkami [127]. Słabsze kompleksy są tworzone pomiędzy związkiem będącym akceptorem elektronów a związkiem nie wykazującym silnych właściwości elektronodonorowych (Rys. 23b). Oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy nematycznymi ciekłymi kryształami, w których mieszaninie indukowana jest faza SmA, 4,4'-cyjano-n-pentylolbifenylenem (5CB) oraz 4,4'-dialkiloazoksybenzenem (Rys. 27) badano w roztworze tych związków w cykloheksanie. Ustalono, że pomiędzy cząsteczkami dwóch związków następuje tworzenie się kompleksu w stosunku 1:1. Energia utworzonego kompleksu jest niższa od kompleksu z przeniesieniem ładunku, zbliżona do energii oddziaływań van der Waalsa. Za tworzenie się kompleksów odpowiadają oddziaływania dipol-dipol indukowany i siły dyspersyjne [127].



Rys. 27. Struktura 5CB i 4,4'-dialkiloazoksybenzenu [127].

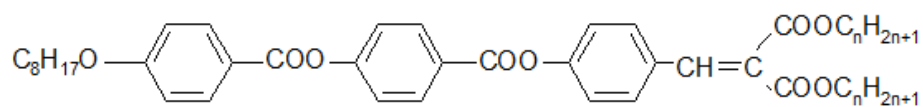
3.5. Powracająca faza nematyczna i smektyczna

Dotychczas zbadanych zostało wiele układów związków polarnych, w których pojawia się powracająca faza nematyczna [14, 35], ale tworzy się ona także w układach związków polarnych z niepolarnymi. Przykładem jest dodawanie do mieszaniny 4-cyjano-4'-n-heksyloksybifenyłu (6OCB) i 4-cyjano-4'-n-oktyloksybifenyłu (8OCB), o stężeniu 35%wag. 6OCB i 65%wag. 8OCB, związku chiralnego (Rys. 28), co powoduje indukcję faz SmA, SmE, a także powracanie chiralnej fazy nematycznej [131].



Rys. 28. Wykres równowagi fazowej dla układu trójskładnikowego (mieszaniny 35% 6OCB, 45% 8OCB i związku CE2) [131].

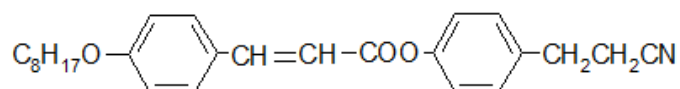
Tworzenie się powracającej fazy nematicznej obserwowano również w dwuskładnikowych układach związku polarnego ze związkiem niepolarnym rozgałęzionym. Przykład stanowią prace G. Pelzl'a, który w układach związków przedstawionych na Rys. 29. obserwował występowanie fazy N_{re} . W układach związku o rozgałęzionej budowie ze związkiem z terminalną grupą -CN występuje rozszerzenie termicznej stabilności fazy SmA związku rozgałęzionego, a także tworzenie się fazy N_{re} [132].



n=2 Kr 105 (SmC 58,5) SmA 112 N 145,7 Izo

n=7 Kr 60,5 (SmC 51,5) SmA 83,5 N 98,5 Izo

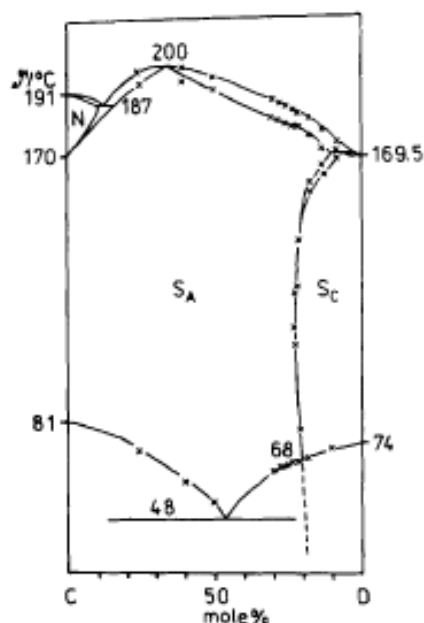
n=8 Kr 60 (SmC 53) SmA 85 N 96 Izo



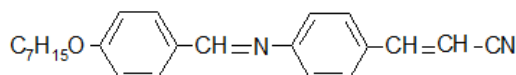
Kr 87,2 N 108,2 Izo

Rys. 29. Struktury związków, w których układach występuje faza N_{re} [132].

Inne przykłady występowania fazy N_{re} w dwuskładnikowych układach związku polarnego z niepolarnym można znaleźć w pracach [131; 133-135]. Fazą powracającą może być również faza SmA. Znane są przykłady układów, w których obserwowana jest następująca sekwencja faz: SmA-SmC-SmA (Rys. 30) [136, 137].

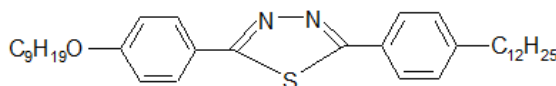


C



Kr 81 SmA 170 N 191 Izo

D



Kr 74 SmC 169 Izo

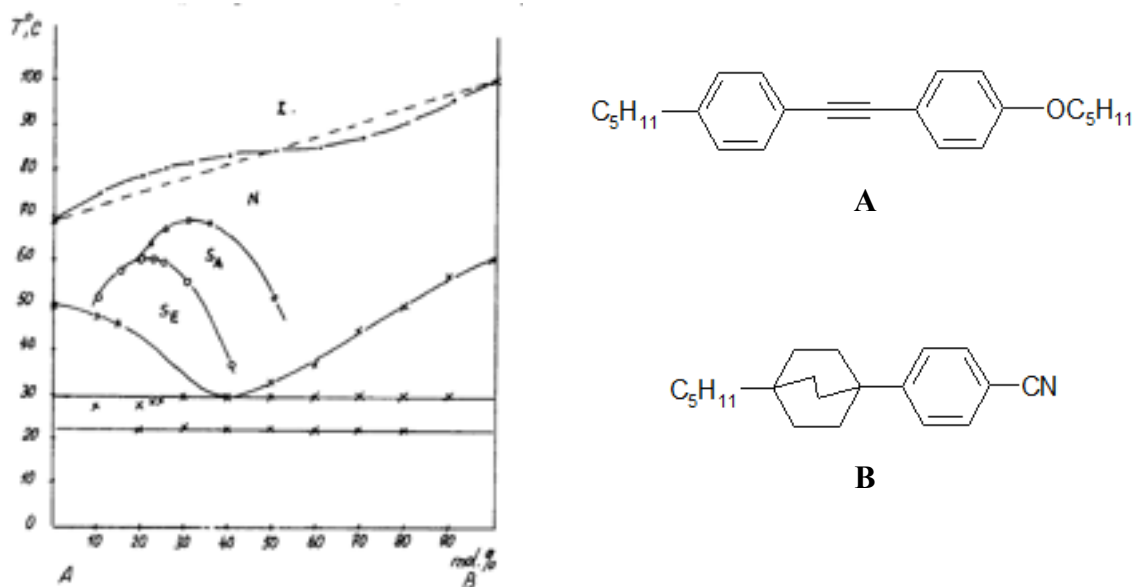
Rys. 30. Wykres równowagi fazowej dla układu z występującą powracającą fazą SmA [136].

3.6. Indukcja innych faz ciekłokrystalicznych

Faza SmA jest najczęściej indukowaną fazą ciekłokrystaliczną, znane są również przypadki indukcji innych ortogonalnych faz smektycznych – SmB i SmE [122, 138]. Indukcji fazy smektycznej A w układach związków polarnych z niepolarnymi może towarzyszyć obserwowana w niższych temperaturach indukcja fazy SmB [139], SmE [140] lub obu tych faz [141]. Jednym z przykładów indukcji trzech faz smektycznych: SmA, SmB i SmE jest dwuskładnikowy układ nematycznych ciekłych kryształów, 4,4'-di-n-heptylo-azobenzenu (7AB) z 4-n-pentylo-4'-cyjanobifenylem (5CB), Rys. 35. Maksima termicznej stabilności indukowanych ortogonalnych faz smektycznych odpowiadają różnym stężeniom (0,4; 0,33 i 0,5 uł. mol. 5CB odpowiednio dla faz SmA, SmB i SmE). Indukowane fazy SmB i SmE są więc najbardziej stabilne przy stosunku molowym 7AB do 5CB wynoszącym 2:1 dla SmB oraz 1:1 dla SmE [141, 142].

Indukcja faz ciekłokrystalicznych SmA i SmE była zaobserwowana w układzie 4-n-pentylo-4'-n-pentyloksytolanu i 4-(4'-n-pentylobicyklo[2.2.2]oktylo)benzoniurylu (Rys. 31).

Maksimum termicznej stabilności fazy SmA i SmE odpowiada sytuacji, gdy związek z grupą cyjanową i związek niepolarny znajdują się w stosunku odpowiednio 1:2 i 1:4. Indukcja fazy SmE była obserwowana również w trójskładnikowych mieszaninach, np. w mieszaninie zawierającej 0,4 uł.mol. 4-(4'-n-oktylobicyklo[2.2.2]oktylo)benzonitrylu, 0,3 uł. mol. 4-n-butylobenzoesu 4-n-heksyloksyfenylu oraz 0,3 uł. mol. 4-n-heptylo-4'-n-butyloksytolanu. Usunięcie ze składu mieszaniny tolanu prowadziło do zaniku indukcji fazy SmE [140].



Rys. 31. Wykres równowagi fazowej dla układu 4-n-pentyl-4'-n-pentyltolanu (A) i 4-(4'-n-pentylbicyklo[2.2.2]oktylo)benzonitrylu (B) [140].

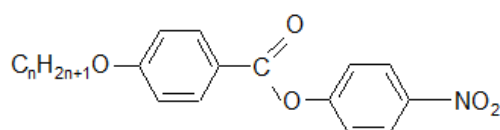
Indukcja powracającej fazy smektycznej A została zaobserwowana w mieszaninach zawierających związki z chiralną fazą nematyczną będące pochodnymi cholesterolu. W takich układach obserwowano następujące sekwencje fazowe: Izo-SmA-SmC-SmA_{re}-SmB [143], SmA-SmC*-SmA_{re}-SmB [144]. Indukcja dwuwarstwowej fazy smektycznej A była obserwowana w dwuskładnikowych układach cyjano-bicykloheksyli oraz wielopierścieniowych związków aromatycznych podstawionych grupą aminową [145]. Indukcja fazy SmA₂ występuje również w układzie związku z silnie polarną grupą terminalną, 4-pentyloksi-4''-cyanobifenylu, z estrem podstawionym terminalnymi grupami niepolarnymi, a na tworzenie się fazy SmA₂ mają wpływ oddziaływania dipol-dipol pomiędzy grupami -CN oraz -COO- [146].

3.7. Wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na indukcję faz ciekłokrystalicznych

Międzcząsteczkowe siły przyciągające, takie jak siły van der Waalsa, wiązania wodorowe, czy oddziaływania elektrono-donorowo-akceptorowe, wywierają znaczny wpływ na uporządkowanie cząsteczek w fazach ciekłokrystalicznych, a także są odpowiedzialne za indukcję faz [126]. Jednym z rodzajów oddziaływań w układach związków silnie polarnych (np. z terminalną grupą nitrową lub cyjanową) są oddziaływania dipol-dipol. Już w 1916 roku Born postulował, że oddziaływania pomiędzy dipolami prowadzą do orientacyjnego ferroelektrycznego uporządkowania cząsteczek związków ciekłokrystalicznych, a ostatecznie ferroelektryczność ciekłych kryształów odkryto w 1920 roku [147]. Oddziaływania dipol-dipol pomiędzy grupami funkcyjnymi różnych związków mogą prowadzić również do indukcji fazy SmA w układach nematyków [146, 148].

W fazie ciekłokrystalicznej utworzonej z silnie polarnych cząsteczek ich momenty dipolowe mogą się znosić. Schadt, wykonując pomiary średniej stałej dielektrycznej w małych częstotliwościach pola elektrycznego zaobserwował dodatni skok towarzyszący przejściu fazowemu N-Izo zamiast spodziewanego ujemnego, co świadczyło o antyrównoległym uporządkowaniu polarnych cząsteczek w temperaturze niższej od temperatury przemiany N-Izo [149]. Prost rozwinął fenomenologiczną teorię Landau'a twierdząc, że obserwowane zjawiska wiążą się ze współzawodnictwem dwóch długości (monomeru i dimeru) w ciekłokrystalicznym medium (antyrównoległe uporządkowanie bliskiego zasięgu odpowiada fazie SmA_d) [150]. Zgodnie z modelem Longi i de Jeu [151] zarówno dimery, jak i monomery są, niezbędne do tworzenia się fazy SmA_d, gdyż umożliwiają one lepsze wypełnienie przestrzeni niż same dimery. Berker i współpracownicy rozwinęli model zwany sflustrowanym gazem spinowym (flustrated spin-gas), w którym postulowali występowanie tripletów [152]. W modelu Berkera [153, 154] dimery i monomery nie odgrywają istotnej roli. Stanowią one jedynie składowe tripletów, które mogą przyjmować uporządkowanie bliskiego zasięgu, w którym cząsteczki ułożone są równoległe lub antyrównoległe względem siebie. Zjawisko powracającej fazy nematycznej można więc tłumaczyć zmianami równowagi pomiędzy monomerami, dimerami i tripletami [155]. W modelu Madhusudany istotną rolę odgrywają momenty dipolowe cząsteczek polarnych związków. Aromatyczne rdzenie cząsteczek są silnie polaryzowalne, co prowadzi do następujących konsekwencji: efektywny moment dipolowy jest większy od momentu dipolowego samej grupy polarnej oraz przy określonej odległości między cząsteczkami jedna cząsteczka będąca dipolem indukuje w cząsteczce sąsiedniej przeciwnie zorientowany moment dipolowy, co prowadzi do antyrównoległego uporządkowania cząsteczek [156].

Cladis badała związki z terminalną grupą nitrową, których grubość warstwy w fazie smektycznej A nie odpowiadała długości cząsteczek tych związków (Rys. 32). Założyła, że rozbieżność pomiędzy tymi wielkościami wynika z nakładania się pierścieni fenylowych rdzeni cząsteczkowych. Grupa funkcyjna elektronowo-akceptorowa (nitrowa) powoduje, że pierścień, do którego jest przyłączona staje się elektrododatni. Obecność grupy estrowej przy drugim pierścieniu (zawierającej elektrony π) powoduje, że jest on bardziej elektroujemny. Taki rozkład ładunku sprzyjałby asocjacji cząsteczek [157].



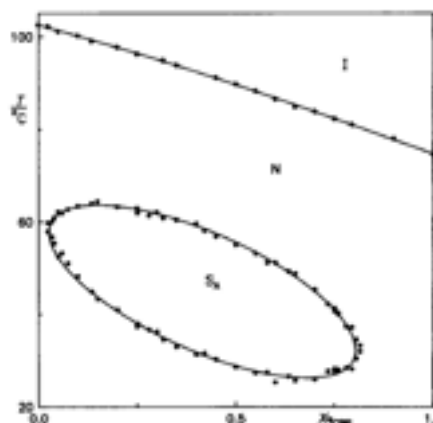
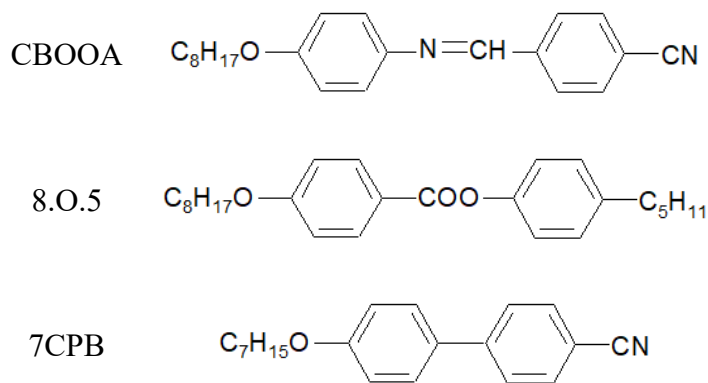
Rys. 32. Struktura związku z fazą SmA_d z terminalną grupą nitrową, n=8, 10, 12 [157].

Na podstawie badań rentgenowskich grubości warstw smektycznych związków mających terminalną grupę nitrową stwierdzono, że faza SmA_d zbudowana jest w ten sposób, że cząsteczki występujące w formie zasocjowanej i niezasocjowanej w warstwach smektycznych częściowo się nakładają, a średnią grubość warstw można wyrazić za pomocą równania (27).

$$d = \frac{N \cdot L_p + M \cdot L_m}{N + M} \quad (27)$$

w którym: d – średnia grubość warstwy, N – liczba zasocjowanych par cząsteczek, L_p – długość pary cząsteczek, M – liczba cząsteczek niezasocjowanych, L_m – długość niezasocjowanej cząsteczki [158]. Monomery stabilizują fazę SmA_d, zwiększanie liczby dimerów powoduje stabilizowanie się powracającej fazy nematycznej.

Niektóre teorie zakładają, że krzywa temperatur przejścia fazowego SmA-N ma kształt paraboli [159]. Zgodnie z większością danych doświadczalnych i modeli teoretycznych, krzywa przejść fazowych SmA-N może być przybliżona fragmentem elipsy [37]. Pierwszy układ, w którym zaobserwowano indukcję fazy smektycznej A w kształcie krzywej zamkniętej został pokazany w pracy G. Illiana (Rys. 33) [160].



Rys. 33. Wykres równowagi fazowej dla układu 8.O.5/CBOOA ($x_{\text{CBOOA}}=0,88$)/7CPB [160].

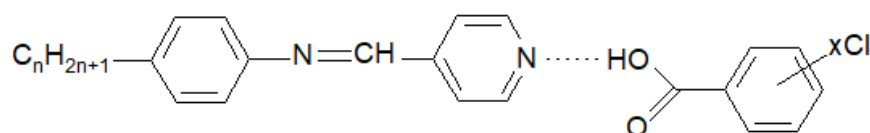
Badania wpływu ciśnienia na termiczną stabilność fazy SmA_d wykazały, że obszar występowania fazy SmA_d o budowie dimerycznej jest wrażliwy za zmianę ciśnienia, tzn. zwiększanie ciśnienia powodowało zmniejszanie się obszaru indukcji tej fazy [157, 160]. Natomiast w przypadku związków tworzących fazy SmA_1 i SmA_d zwiększenie ciśnienia stabilizuje fazę SmA_1 . Takie zachowanie związków z fazami SmA pod ciśnieniem jest związane ze stopniem nakładania się fragmentów cząsteczek [161]. Powracanie fazy nematycznej pod zwiększonym ciśnieniem może być tłumaczone tym, że cząsteczki związku z grupą nitrową zbliżają się do siebie i w efekcie tworzy się coraz więcej dimerów, co stanowi czynnik stabilizujący fazę nematyczną.

W układach związków z silnie polarną grupą terminalną, będących trwałymi dipolami, ze związkami podstawionymi grupami niepolarnymi w pozycjach terminalnych istotną rolę w tworzeniu się wyżej uporządkowanych faz ciekłokrystalicznych odgrywają oddziaływania dipol-dipol indukowany [126, 128, 132, 162, 163]. W przypadku cząsteczek odznaczających się małą polarnością niemożliwa jest asocjacja cząsteczek i w rezultacie grubość warstwy smektycznej odpowiada długości cząsteczek. W modelu fazy SmA grubość warstw smektycznych odpowiada długości tworzących ją cząsteczek, rdzenie cząsteczkowe nakładają się na siebie, łańcuchy alifatyczne wypełniają wolną przestrzeń, a grubość tak zbudowanej warstwy jest współmierna z długością cząsteczek. Obecność grupy terminalnej o znacznej objętości w niektórych przypadkach nie pozwala na tworzenie się wyżej uporządkowanych faz w układach związków ciekłokrystalicznych. Przykładem mogą być związki z terminalną grupą dimetyloaminową, które ze związkami z grupą nitrową nie powodują indukcji [126].

Według Maiera i Saupe'a w ciekłych kryształach międzycząsteczkowe siły przyciągające wynikają z sił dyspersyjnych Londona [164]. Na tworzenie się faz ciekłokrystalicznych wpływają więc w pewnym stopniu oddziaływania dipol indukowany-dipol indukowany,

występujące pomiędzy niepolarnymi częściami cząsteczek [14, 127, 128, 146, 165]. Indukcja fazy smektycznej A była obserwowana w mieszaninach związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, z których jeden ma rozgałęzione łańcuchy terminalne. Krótsze cząsteczki drugiego związku zajmują wolne przestrzenie pomiędzy długimi cząsteczkami, przez co zostaje osiągnięty wyższy stopień upakowania cząsteczek. Za zjawisko indukcji odpowiadają w tym przypadku przede wszystkim czynniki steryczne, rdzenie cząsteczkowe związków w mieszaninie przyciągają się i na skutek ich oddziaływania tworzona jest faza smektyczna [117-119].

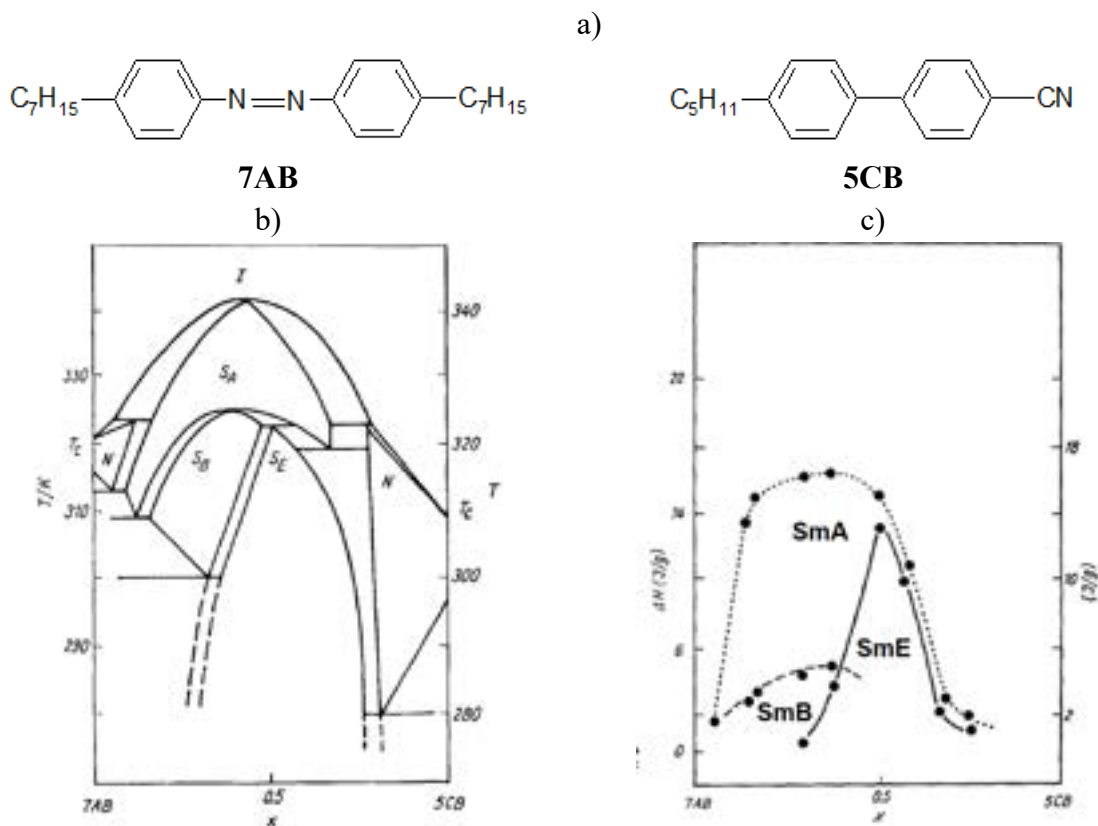
W indukcji faz ciekłokrystalicznych istotną rolę może odgrywać wiązanie wodorowe. Przykładem jest mieszanina (4-pyridylo)-benzylideno-4'-n-alkiloniliny, będąca akceptorem protonu, i kwasu chloro-benzoowego, w której występuje międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe (Rys. 34). Mimo, że żaden z pojedynczych związków nie wykazuje właściwości mezogennych, dzięki występowaniu wiązań wodorowych tworzą one fazę SmA [166].



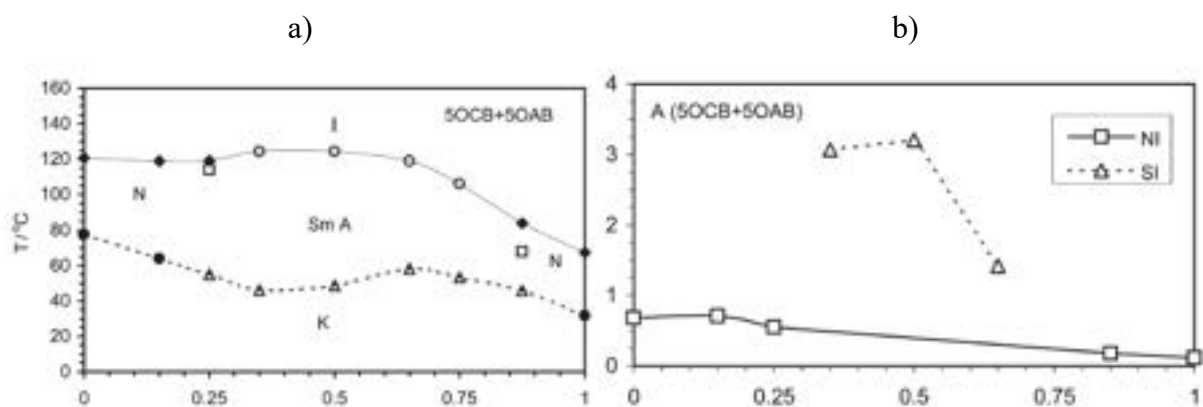
Rys. 34. Układ związków tworzących wiązanie wodorowe [166].

3.8. Entalpia przemian fazowych w układach z indukcją fazy SmA

Indukcji faz smektycznych w układach związków polarnych z niepolarnymi często towarzyszą znaczne zmiany entalpii i entropii przemian fazowych SmA-N oraz N-I w zależności od stężenia związków [14, 125]. Jednym z przykładów jest układ dwóch nematyków, 4,4'-di-n-heptylo-azobenzenu (7AB) z 4-n-pentyl-4'-cyjanobifenylem (5CB, Rys. 35a), w którym zaobserwowano indukcję faz ciekłokrystalicznych SmA, SmB i SmE (Rys. 35b). Maksymalne wartości entalpii dla poszczególnych przemian fazowych odpowiadają stężeniom, dla których indukowane fazy mają największą stabilność, tj. 0,33; 0,4 i 0,5 uł. mol. 5CB odpowiednio dla faz SmB, SmA i SmE (Rys. 35c, gdzie ΔH przemian SmE-SmA zaznaczono linią ciągłą, SmB-SmA kreskami, SmA-N kropkami) [141].



Rys. 35. Struktury związków 7AB i 5CB (a), wykres równowagi fazowej (b) i entalpia przemian fazowych w układzie 7AB-5CB [141].



Rys. 36. Wykres równowagi fazowej (a), entalpia przemian SmA-N (linia kreskowana) i N-Izo (linia ciągła) dla układu 4-pentylloksy-4'-cyjanobiphenylu i di(4-pentylloksy)azoksybenzenu (b) [167].

Nieliniowa zależność entalpii przemiany fazowej SmA-Izo od stężenia związków została zaobserwowana w układach nematycznych di(alkoksy)azoksybenzenów (nOAB) z 4-pentylloksy-4'-cyjanobiphenylem (5OCB). W tych układach maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje dla równomolowego stężenia związków (Rys. 36a). Dla tego

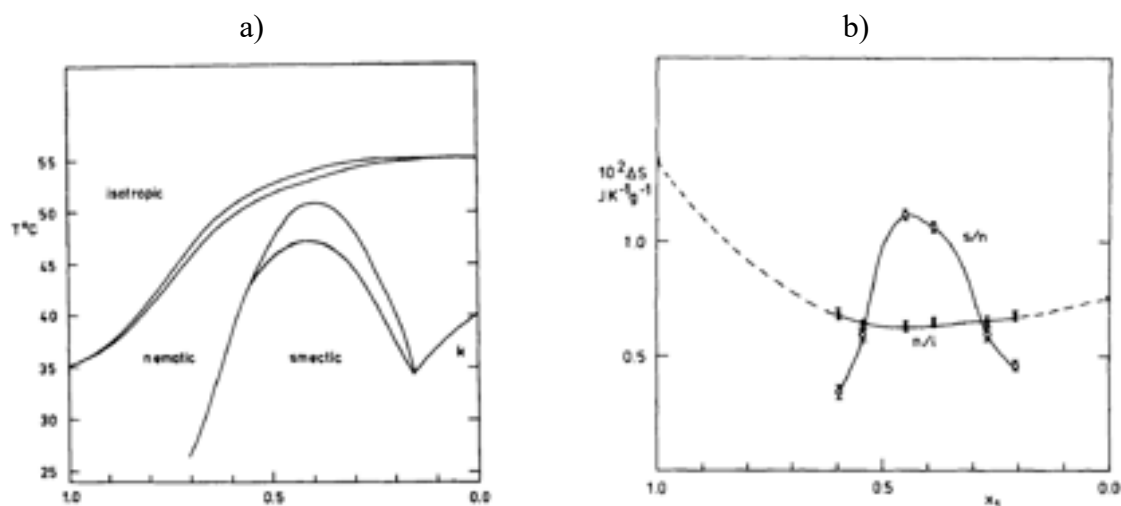
stężenia entalpia przemiany fazowej SmA-Izo osiąga wartość maksymalną i zmniejsza się dla stężeń, dla których indukcja występuje w mniejszym zakresie temperatur (Rys. 36b). Entalpia przemiany N-Izo jest mała w porównaniu z ΔH przemiany SmA-Izo, wartości entalpii przemiany fazowej N-Izo zmieniają się w sposób addytywny [167].

Innymi przykładami są dwuskładnikowe układy benzylidenoazyny z terminalnymi grupami niepolarnymi oraz z terminalną grupą cyjanową lub izotiocyjanianową, w których entalpia przemiany fazowej pomiędzy indukowaną fazą SmA a fazą nematyczną zmienia się wraz ze stężeniem składników mieszaniny, osiągając wartość maksymalną dla stężenia odpowiadającego maksymalnej termicznej stabilności fazy SmA – 0,4 uł. mol. związku niepolarnego dla układu ze związkiem z grupą -NCS oraz 0,6 uł. mol. związku niepolarnego dla układu ze związkiem z grupą -CN [126]. W układach związków ciekłokrystalicznych ze związkami nie wykazującymi właściwości mezogennych badanych przez Augusta, w których obserwowano indukcję fazy SmA, entalpia przemiany fazowej SmA-N jest znacznie wyższa niż entalpia przemiany N-Izo, ΔH_{N-Izo} , jest w zakresie 0,4-0,9 kJ/mol natomiast wartości ΔH_{SmA-N} dla stężenia o maksymalnej termicznej stabilności fazy SmA wynosi 0,7-3,1 kJ/mol, a przemiana SmA-N jest przemianą pierwszego rodzaju [145]. W układzie związku polarnego, 4-n-nonyloksybenzoesanu 4-(2,2-dicyanoetylo)-fenylu, ze związkiem z niepolarnymi grupami terminalnymi, 4,4'-bis-(n-butylamino)-bifenylu, (Rys. 25), entalpia przejścia fazowego pomiędzy indukowaną fazą SmA a fazą nematyczną osiąga maksimum również dla równomolowego stężenia związków. Przy tym stężeniu indukowana faza SmA, osiąga maksimum stabilności termicznej. Stężeniu o największej stabilności termicznej fazy SmA odpowiada również najwyższa wartość gęstości optycznej (absorbancji) oraz zmniejszenie objętości mieszaniny [168].

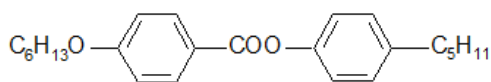
3.9. Entropia w układach z indukcją fazy SmA

W wielu przypadkach entropia przemiany SmA-N w układach związków z indukowaną fazą SmA jest maksymalna dla stężenia odpowiadającego maksimum na krzywej temperatur przemiany SmA-N bądź znajdującemu się w jej pobliżu [148, 168, 169]. Wraz ze zwiększaniem się stabilności termicznej indukowanej fazy SmA zwiększa się również entropia przemiany SmA-N, natomiast następuje zmniejszenie się entropii związanej z przemianą fazową N-Izo [125, 169, 170]. Jednym z przykładów jest układ związku polarnego ze związkiem z niepolarnymi grupami terminalnymi, 4-pentylo-4'-cyjanobifenylu (5CB) z 4'-pentyloksybenzoesanem 4-pentylofenylu (5.O.5). Wykres równowagi fazowej dla tych związków zamieszczono na Rys. 37a, a na Rys. 37b przedstawiono wykres zależności

entropii przemian fazowych SmA-N oraz N-Izo od stężenia. W innym układzie związku polarnego i niepolarnego, złożonym z 4'-n-heksyloksybenzoesanu 4-n-pentylofenylu (6.O.5) oraz 4'-n-heptylobenzoesanu 4-cyjanofenylu (7.CN), największa entropia przemiany Sm-N zostaje również osiągnięta przy stężeniu, przy którym indukowana faza SmA odznacza się największą stabilnością termiczną (0,32 uł. mol. 7.CN, Rys. 38).

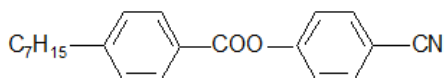


Rys. 37. Wykres równowagi fazowej dla układu 5CB-5.O.5 (a), entropia przemiany SmA-N i N-Izo w układzie 5CB-5.O.5 (b). gdzie stężenie 1,0 odpowiada czystemu związkowi 5CB [125].



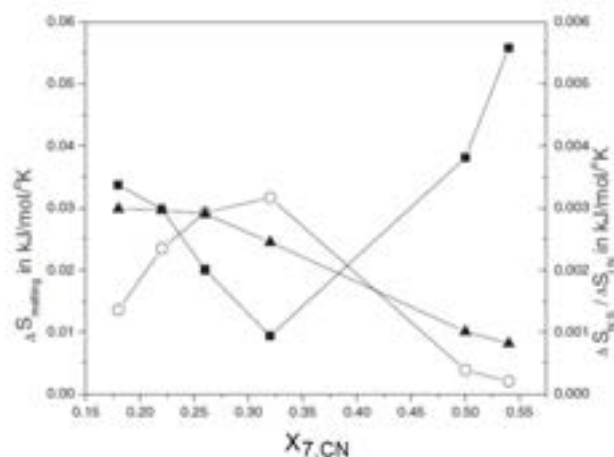
6.O.5

Kr 49,5 N 62,5 Izo



7.CN

Kr 44,5 N 56,7 Izo

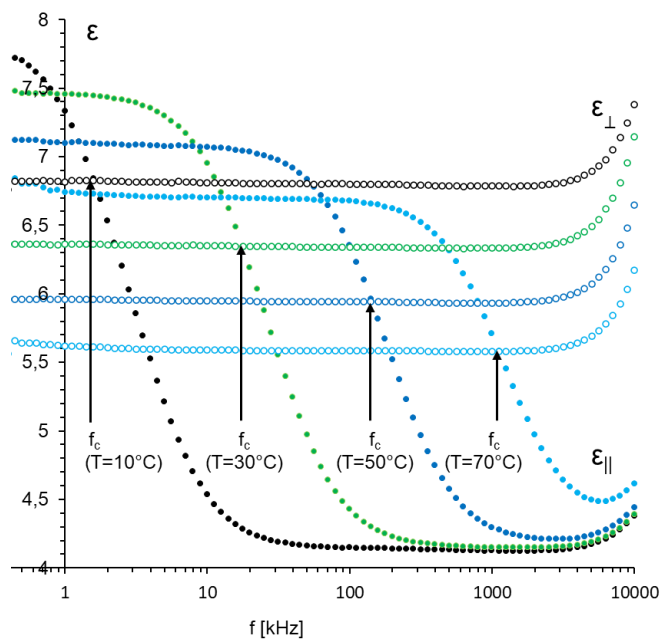


Rys. 38. Entropia przemian fazowych w układzie 6.O.5-7.CN [169].

4. Ciekłe kryształy w technice adresowania dwiema częstotliwościami

4.1. Technika adresowania dwiema częstotliwościami

Wiele prac opisuje dyspersję, czyli zależność przenikalności elektrycznej ϵ_{\parallel} równoległej do direktora od częstotliwości pola elektrycznego w mieszaninach nematycznych [147, 171, 172]. Ze względu na budowę cząsteczek, skład mieszanin oraz oddziaływania międzycząsteczkowe w mieszaninach, zakres zmian wartości składowej równoległej przenikalności elektrycznej ϵ_{\parallel} znajduje się w zakresie częstotliwości dużo niższych niż w przypadku składowej prostopadłej ϵ_{\perp} [172, 173]. Niskoczęstotliwościowa dyspersja podłużnej przenikalności elektrycznej jest spowodowana tym, że przy zwiększającej się częstotliwości pola rotacja cząsteczek nematycznych ciekłych kryształów wokół osi krótkiej nie nadąża za zmianami pola elektrycznego i następuje znaczne zmniejszanie się mierzonej przenikalności elektrycznej. W efekcie tego obniżenia przy pewnej częstotliwości zwanej częstotliwością przełączenia f_c (*cross-over frequency*) przenikalność ϵ_{\parallel} jest równa przenikalności ϵ_{\perp} . Dla częstotliwości f_c następuje zmiana znaku anizotropii dielektrycznej z dodatniej (obserwowanej dla częstotliwości poniżej f_c) na ujemną (obserwowaną dla częstotliwości powyżej f_c , Rys. 39).



Rys. 39. Zależność podłużnej i poprzecznej przenikalności elektrycznej od częstotliwości w mieszaninie związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej (W1932A) [174].

Dyspersja podłużnej przenikalności dielektrycznej zależy od temperatury, a także od budowy cząsteczek: polarności, sztywności oraz długości cząsteczek. Dla pojedynczego procesu relaksacji przenikalność podłużna wyraża się równaniem (28) [147, 171], w którym

statyczna $\varepsilon_{\parallel}(0)$ i wysokoczęstotliwościowa $\varepsilon_{\parallel}(\infty)$ przenikalność elektryczna równoległa do długiej osi cząsteczki opisane są zależnościami (29, 30), gdzie τ to czas relaksacji.

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2}, \tau \propto \exp(E/kT) \quad (28)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel}(\omega = 0) \quad (29)$$

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\parallel}(\omega = \infty) \quad (30)$$

Zgodnie z teorią Maiera i Meiera, wartość wyrażenia $(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\infty})$ wzrasta dla cząsteczek z dużym momentem dipolowym równoległym do długiej osi cząsteczki. Wartość ε_{\parallel} zależy głównie od momentu dipolowego. Zmiany poprzecznej przenikalności elektrycznej są niezależne od podłużnej. W efekcie nie jest możliwe uzyskanie dla jednego związku niezależnie regulowanej anizotropii dielektrycznej dla niskiej i wysokiej częstotliwości oraz dużej różnicy pomiędzy statyczną i wysokoczęstotliwościową przenikalnością elektryczną. Jednak poprzez mieszanie odpowiednich związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej możliwe jest uzyskanie mieszanin sterowanych dwiema częstotliwościami z niezależnie regulowaną anizotropią dielektryczną przy wysokich i przy niskich częstotliwościach. Wykorzystanie mieszanin sterowanych dwiema częstotliwościami (mieszanin DF, *dual frequency mixtures*) powoduje znaczne skrócenie czasu wyłączenia t_{off} elementu optycznego [7, 175].

Osiągnięcie małej wartości f_c można uzyskać w mieszaninach o odpowiednim składzie, zawierających jeden związek o dodatniej anizotropii dielektrycznej i niskiej wartości częstotliwości relaksacyjnej f_r i drugi o ujemnej anizotropii dielektrycznej i wartości f_r znacznie wyższej niż dla pierwszego związku. Niskoczęstotliwościowa dyspersja przenikalności elektrycznej w mieszaninie zależy od pierwszego związku (A), jednak obecność drugiego związku (B) wywołuje zmianę lepkości mieszaniny i w efekcie f_c dla mieszaniny może różnić się od f_r dla pierwszego związku (choć są one porównywalne). Anizotropia dielektryczna takiej dwuskładnikowej mieszaniny związków A i B, w zależności od częstotliwości, jest opisana wzorem (31), gdzie x jest stężeniem wyrażonym ułamkiem molowym. W przypadku warunków statycznych wartość $\Delta\varepsilon$ opisana jest zależnościami (32, 33). Natomiast dla wysokich częstotliwości anizotropię dielektryczną mieszaniny $\Delta\varepsilon_H$ wyraża zależność (34).

$$\Delta\varepsilon(\omega) = x_A \left[\varepsilon_{\infty}^A + \frac{(\varepsilon_{\parallel}^A - \varepsilon_{\infty}^A)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] + x_B \Delta\varepsilon^B - x_A \varepsilon_{\perp}^A \quad (31)$$

$$\Delta\varepsilon = x_A \Delta\varepsilon^A + x_B \Delta\varepsilon^B \quad (32)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (33)$$

$$\Delta\varepsilon_H = x_A (\varepsilon_{\infty}^A - \varepsilon_{\perp}^A) + x_B \Delta\varepsilon^B \quad (34)$$

W komórce o uporządkowaniu homogenicznym czasy narastania i zaniku, τ_{rise} i τ_{decay} , mogą być wyrażone zależnościami (35-37), gdzie τ_0 – czas relaksacji, V_l i V_h to napięcia użytego do włączenia i wyłączenia komórki, $V_{th,l}$ i $V_{th,h}$ to napięcia progowe przy niskiej i wysokiej częstotliwości, natomiast γ_1/K_{11} jest współczynnikiem lepko-elastycznym [176]. Dzięki zastosowaniu techniki adresowania dwiema częstotliwościami (*dual frequency addressing*, DFA) w komórce TN uzyskano skrócenie i symetryzację czasu odpowiedzi, gdyż zarówno czas narastania, jak i zaniku jest kontrolowany napięciem [177].

$$\tau_{rise} = \frac{\tau_0}{(V_l/V_{th,l})^2 - 1} \quad (35)$$

$$\tau_{decay} = \frac{\tau_0}{(V_h/V_{th,h})^2 - 1} \quad (36)$$

$$\tau_0 = \frac{\gamma_1 d^2}{K_{11} \pi^2} \quad (37)$$

W przypadku wielu materiałów nematycznych zmiana znaku anizotropii dielektrycznej widoczna jest przy częstotliwościach powyżej 100kHz, jednak znane są nematyki, w których następuje zmiana znaku anizotropii dielektrycznej przy znacznie niższych częstotliwościach (z zakresu 3-20kHz [6, 178]), co jest korzystne dla zastosowań.

4.2. Zastosowanie mieszanin DF

Znanych jest wiele przykładów zastosowania nematycznych mieszanin ciekłokrystalicznych sterowanych dwiema częstotliwościami. Są one przeznaczone do stosowania w urządzeniach fonicznych, wyświetlaczach, a w szczególności w modulatorach wiązki światła. Unikalną cechą mieszanin DF jest to, że można je stosować w komórkach z uporządkowaniem homogenicznym lub homeotropowym. W przypadku komórki homogenicznej przykładane jest napięcie o niskiej częstotliwości w celu zmiany orientacji direktora, a napięcie o wysokiej częstotliwości w celu przywrócenia direktora do początkowego ustawienia. W przypadku komórki homeotropowej pola o różnej częstotliwości przykładamy w odwrotnej kolejności. Homogeniczne uporządkowanie jest preferowane w zastosowaniach w modulatorach fazy [179], ponieważ ciekłe kryształy o dodatniej anizotropii dielektrycznej mają większą dwójłomność i anizotropię dielektryczną, dlatego że ich dipole znajdują się wzdłuż długiej osi cząsteczki. Natomiast uporządkowanie homeotropowe pozwala uzyskać duży współczynnik kontrastu między skrzyżowanymi polaryzatorami [176].

Technika DFA możliwa jest do wykorzystania w elementach takich jak ciekłokrystaliczne przesłony przełączane polem elektrycznym pomiędzy stanem, w którym przepuszczają światło

i stanem, w którym je pochłaniają lub rozpraszają [180, 181]. Podobnym przykładem jest konstrukcja ciekłokrystalicznej przesłony (filtru), w którym wykorzystano technikę adresowania dwiema częstotliwościami i elektrooptyczny efekt gościa-gospodarza z barwnikiem dichroicznym. Pole elektryczne o niskiej częstotliwości wywołuje w nim stan transmisyjny, natomiast przyłożenie pola o wysokiej częstotliwości umożliwia uzyskanie stanu pochłaniającego światło, przy czym czas przełączania pomiędzy tymi stanami wynosi ok. 1 ms [182].

Mieszaniny DF mogą być wykorzystywane w optycznych modulatorach, gdzie zastosowanie techniki podwójnego adresowania pozwala na zwiększenie szybkości operacyjnej modulatorów światła [6]. Krótki czas odpowiedzi jest osiągany przez aktywną kontrolę różnych stanów optycznych za pomocą pola elektrycznego. Dotychczas znanych jest wiele przykładów zastosowania dwuczęstotliwościowych materiałów ciekłokrystalicznych do zastosowań w modulatorach dla światła widzialnego lub promieniowania IR [11, 183-189].

Technika DFA może być zastosowana przy przełączaniu materiału ciekłokrystalicznego w postaci filmu, zdyspergowanego w polimerze (PDLC), w takim filmie można uzyskać stan transparentny lub rozpraszający [190]. Mieszaniny DF, ze względu na możliwość uzyskania czasu narastania i zaniku krótszego od 1ms są obiecującymi materiałami do stosowania w szybkich urządzeniach fonicznych, optyce adaptacyjnej i dyfrakcyjnej [188, 179, 191]. Krótki czas odpowiedzi mieszanin DF został wykorzystany w optyce adaptacyjnej do korygowania aberracji atmosferycznych [176]. Inne obszary możliwego zastosowania tych materiałów to fotonika, przestrajalne polaryzatory, przestrajalne soczewki, urządzenia pracujące w zakresie mikrofal [7]. Przewiduje się, że mieszaniny ciekłokrystaliczne sterowane dwiema częstotliwościami mogą być wykorzystane do otrzymywania materiałów o ujemnym współczynniku załamania światła [192].

4.3. Wymagania dotyczące mieszanin DF

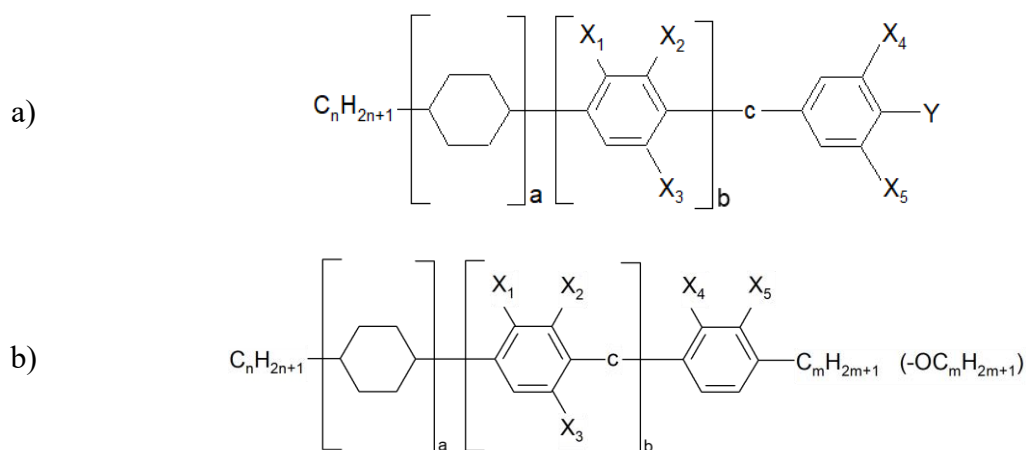
Wymagania dotyczące mieszanin sterowanych dwiema częstotliwościami to m. in. szeroki zakres występowania fazy nematycznej (-20–80°C) i wartość częstotliwości relaksacji w zakresie kHz w temperaturze pokojowej [7, 193]. Inne pożądane cechy to mała lepkość, duża dwójłomność, duża anizotropia dielektryczna przy niskich i wysokich częstotliwościach oraz mała wartość f_c . Duża dwójłomność pozwala na używanie cieńszych komórek, co z kolei umożliwia sterowanie niższym napięciem i osiągnięcie krótszego czasu odpowiedzi. Mała wartość f_c ogranicza grzanie dielektryczne (dielectric heating), pozwala na pracę przy podwyższonych temperaturach [176, 179, 194, 195]. Grzanie dielektryczne jest pewnym

problemem dla wszystkich urządzeń wykorzystujących mieszaniny ciekłokrystaliczne sterowane dwiema częstotliwościami, ponieważ materiały absorbują energię pola elektrycznego o wysokiej częstotliwości i generują ciepło, co z kolei wywiera wpływ na częstotliwość f_c [6, 179].

4.4. Przykłady mieszanin DF

Pierwsza mieszanina ciekłokrystaliczna sterowana dwiema częstotliwościami została opracowana w 1974 roku [6]. W pierwszym wyświetlaczu TN wykorzystującym materiał dwuczęstotliwościowy użyto dwuskładnikowej mieszaniny trójpierścieniowych diestrów (Rys. 40a) [159]. Materiał ten charakteryzował się dużą lepkością, co skutkowało stosunkowo długim czasem odpowiedzi. Następnie została opracowana trójskładnikowa mieszanina estrów, z których jeden miał terminalną grupę cyjanową, drugi dwie lateralne grupy -CN, natomiast trzeci składnik nie był podstawiony grupami -CN [6, 193] (Rys. 40b). Mieszaniny bazujące na estrach nie są wystarczająco stabilne fotochemicznie, ponadto wiązanie estrowe jest podatne na hydrolizę [9]. Innym przykładem mieszaniny DF, jest mieszanina, w której związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej są trójpierścieniowe estry z terminalnymi grupami cyjanowymi, a związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej pochodne pirydazyny (Rys. 40c). Mieszanina odznacza się niską częstotliwością f_c (ok. 1kHz) w temperaturze 20°C [175].

Dotychczas w Wojskowej Akademii Technicznej uzyskano wiele materiałów ciekłokrystalicznych charakteryzujących się dodatnią anizotropią dielektryczną przy niskich częstotliwościach i ujemną przy wysokich częstotliwościach [11, 13, 196-199]. Mieszaniny W1832A (Rys. 40d) i 1992H odznaczają się częstotliwościami przełączania odpowiednio 5,1 i 7,0 kHz, ich czas włączania i wyłączenia są rzędu kilku ms (przy napięciach 6-16V) i zależą od przyłożonego napięcia [174, 197, 199-200]. Uzyskano liczne mieszaniny o niskich częstotliwościach przełączania (kilka kHz w temperaturze 20°C) [10, 13]. Do opracowania nowych materiałów można wykorzystywać zależności pomiędzy dynamiką relaksacji dipoli a właściwościami ciekłych kryształów. Istotna jest obecność w mieszaninach związków o małej polarności zawierających dwa pierścienie fenyłowe. Dodatnią anizotropię dielektryczną przy niskich częstotliwościach zapewniają polarne związki mające co najmniej trzy pierścienie fenyłowe rozdzielone grupami mostkowymi. Ujemną anizotropię dielektryczną przy wysokich częstotliwościach zapewniają polarne związki o dwóch pierścieniach fenyłowych mające znaczny poprzeczny moment dipolowy [191]. Materiały ciekłokrystaliczne charakteryzujące się dodatnią anizotropią dielektryczną przy niskich częstotliwościach i ujemną przy częstotliwościach wyższych dają możliwość osiągnięcia anizotropii dielektrycznej obu znaków



Rys. 41. Schemat struktury związków o dodatniej (a) i ujemnej (b) anizotropii dielektrycznej.

Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej i dużym stosunku długości do szerokości, zawierające 3 lub 4 pierścienie fenyłowe lub cykloheksylowe odznaczają się niskimi częstotliwościami relaksacyjnymi, co jest cechą korzystną do ich wykorzystywania w technice DFA [7]. Dotychczas otrzymano wiele związków z terminalnymi polarnymi grupami funkcyjnymi (-OCF₃, -NCS, -F), odznaczają się znaczną dyspersją przenikalności elektrycznej mierzonej w kierunku równoległym do direktora i niemal stałą wartością przenikalności mierzoną w kierunku prostopadłym do direktora [9, 10, 12].

Zbadane były zależności pomiędzy strukturą tych związków a ich częstotliwością relaksacyjną. Dla związków z terminalną grupą -OCF₃ częstotliwości relaksacyjne zmniejszają się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, a obecność mostka acetylenowego w rdzeniu cząsteczki dodatkowo obniża częstotliwości relaksacyjne. Cykloheksylotolany z grupą -OCF₃ charakteryzują się wyższymi częstotliwościami relaksacyjnymi niż bicykloheksylobifenyle o podobnej długości. W przypadku bicykloheksylobifenyli z terminalną grupą -OCF₃ częstotliwość relaksacji zmniejsza się ze zwiększaniem się długości łańcucha alkilowego i zwiększaniem się całkowitej długości cząsteczki [9].

Bicykloheksylobifenyle z terminalną grupą -NCS odznaczają się najniższymi częstotliwościami relaksacji (w zakresie 6-10kHz), nieznacznie zmieniającymi się z długością łańcucha alkilowego, natomiast bicykloheksylotolany z terminalną grupą -NCS charakteryzują się niskimi częstotliwościami relaksacyjnymi, zwłaszcza te, które nie są podstawione atomami fluoru w pozycji orto- względem grupy izotiocyjanianowej. Fenyłotolany z grupą -NCS mają umiarkowane częstotliwości relaksacyjne i dużą dwójłomność, co zwiększa dwójłomność mieszaniny, jednak izotiocyjaniany nie są stabilne w zakresie promieniowania UV [203].

Czteropierścieniowe związki z terminalną grupą -NCS i jednym wiązaniem estrowym zapewniają szeroki zakres fazy nematycznej, odznaczają się znaczną dwójłomnością i niską częstotliwością relaksacyjną [8].

Związki z terminalną grupą cyjanową mają bardzo niskie częstotliwości relaksacyjne i dużą dodatnią anizotropię dielektryczną, jednak odznaczają się wysokimi temperaturami i dużymi entalpiami topnienia, przez co są niekorzystne do zastosowania w mieszaninach sterowanych dwiema częstotliwościami [194]. Ponadto silna polaryzacja wiązania potrójnego $C\equiv N$ powoduje tworzenie się dimerów, co powoduje zwiększenie lepkości [176].

Wydłużenie rdzenia cząsteczek o wiązanie potrójne węgiel-węgiel powoduje większe obniżenie częstotliwości relaksacyjnej niż wydłużanie łańcucha alkilowego. Ogólnie częstotliwości relaksacyjne związków różniących się polarną grupą terminalną zwiększają się w następującej kolejności grup funkcyjnych: $-CN < -NCS < -OCF_3 < -F$ [9, 10]. Natomiast zwiększanie liczby lateralnych atomów fluoru prowadzi do zmniejszania się f_r dla związków z terminalnym atomem -F, podczas gdy dla związków z grupą $-OCF_3$ bądź -NCS f_r nie zmienia się znacznie [9, 10].

W badaniach częstotliwości relaksacyjnych wieloskładnikowych mieszanin trój- i czteropierścieniowych związków z terminalnymi grupami -NCS, $-OCF_3$ lub atomem -F z tolanami lateralnie podstawionymi atomami fluoru o ujemnej anizotropii dielektrycznej wykazano, że częstotliwości relaksacyjne związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej są skorelowane z ich długością i z polarnością, zmniejszają się ze wzrostem długości cząsteczek, ze wzrostem długości rdzenia, lepkości i polarność, są małe dla cząsteczek o dużym stosunku długości do szerokości [12].

Wśród związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej wykorzystywanych w mieszaninach DF można wymienić lateralnie podstawione atomami fluoru tolan, felynotolany i terfenyle [176], które odznaczają się znaczną dwójłomnością dzięki sprzężeniu π -elektronowemu [7]. Połączenie pierścieni fenyłowych wiązaniem potrójnym, a także obecność atomu tlenu w terminalnej grupie alkoksylowej rozszerza sprzężenie elektronowe i zwiększa polaryzowalność tolanów o ujemnej anizotropii dielektrycznej [176].

Jak zostało wspomniane we wstępie, w mieszaninach DF występuje indukcja fazy SmA, niekorzystna dla tego rodzaju zastosowań. Dalsza część pracy opisuje wyniki badań umożliwiających określenie wpływu struktury związków na indukcję fazy SmA.

II Część badawcza

5. Opis eksperymentu

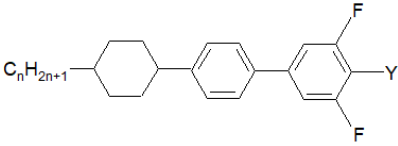
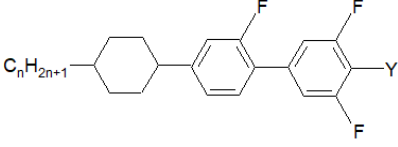
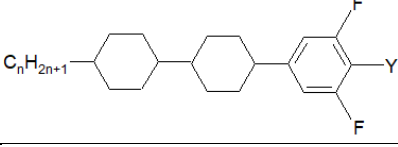
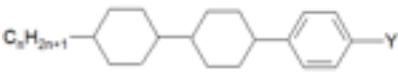
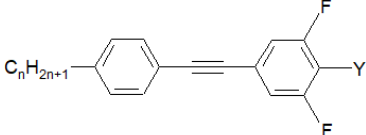
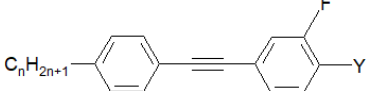
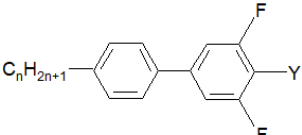
5.1. Zestawienie badanych związków

Zestawienie struktur badanych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej z polarną grupą terminalną zostało przedstawione w Tab. 3, gdzie Y jest grupą terminalną, n liczbą atomów węgla w terminalnym łańcuchu alkilowym. W tabeli podano temperatury przemian fazowych poszczególnych związków, gdzie Kr – kryształ, N – faza nematyczna, Izo – ciecz izotropowa, „*” - występowanie danej fazy, natomiast „-” – brak fazy. Żaden z pojedynczych badanych związków nie tworzył faz smektycznych, związki XX-XXII.Y.n nie wykazywały właściwości mezogenych.

Tab. 3. Zestawienie związków z polarną grupą terminalną.

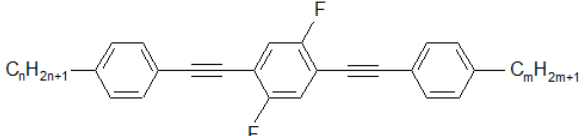
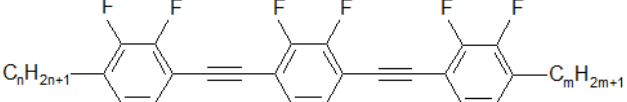
Związek	Struktura	Y	n	Kr		N		Izo	
I.Y.n		-OCF ₃	2	*	131,6	*	280	*	
			3	*	127,3	*	300	*	
			4	*	106	*	285	*	
			5	*	106,6	*	275	*	
		-NCS	4	*	94	*	>300		
			5	*	92,5	*	>300		
		-F	4	*	91,3	*	>300		
II.Y.n		-NCS	4	*	120,8	*	>300		
III.Y.n		-NCS	4	*	148,8	*	>300		
IV.Y.n		-OCF ₃	2	*	124,3	*	273	*	
			3	*	112,6	*	276	*	
			4	*	108,9	*	283	*	
			5	*	110,6	*	285	*	
		-NCS	2	*	116,5	*	>300		
			3	*	119,1	*	>300		
			4	*	100,5	*	>300		
			5	*	97,6	*	>300		
-F	4	*	92,1	*	262	*			
V.Y.n		-NCS	4	*	105,1	*	>300		
VI.Y.n		-NCS	4	*	104,7	*	>300		

Związek	Struktura	Y	n	Kr		N		Izo	
VII.Y.n		-OCF ₃	2	*	96,6	*	250	*	
			3	*	117,1	*	280	*	
			4	*	97,9	*	265	*	
			5	*	81,4	*	268	*	
		-NCS	2	*	79,5	*	>300		
			3	*	83,4	*	>300		
			4	*	64,2	*	>300		
			5	*	62,5	*	>300		
		-CN	3	*	160,1	*	>300		
		-F	3	*	105,5	*	261,3	*	
4	*		97,9	*	251	*			
-H	3	*	122	*	245	*			
VIII.Y.n		-OCF ₃	2	*	82,7	*	232	*	
			3	*	86,9	*	256	*	
			4	*	86	*	249	*	
			5	*	73,5	*	255	*	
		-CN	3	*	106,9	*	>300		
		-F	3	*	90,4	*	230,3	*	
			4	*	84,6	*	230,9	*	
-H	3	*	110,5	*	222,5	*			
IX.Y.n		-NCS	3	*	126,6	*	>300		
X.Y.n		-OCF ₃	3	*	110	*	273,1	*	
		-CF ₃	3	*	161	*	242	*	
		-NCS	3	*	142,1	*	>300		
XI.Y.n		-OCF ₃	2	*	71,2	*	92,1	*	
			3	*	64	*	127,7	*	
			4	*	57,4	*	115,1	*	
			5	*	63,8	*	120,5	*	
		-NCS	3	*	95,4	*	228,9	*	
			4	*	77,9	*	210,1	*	
5	*	65,0	*	220,1	*				
XII.Y.n		-OCF ₃	5	*	49,6	*	118,6	*	
XIII.Y.n		-OCF ₃	5	*	65,7	*	120,4	*	
XIV.Y.n		-NCS	3	*	50,3	*	198,7	*	
XV.Y.n		-NCS	5	*	73,4	*	166,0	*	

Związek	Struktura	Y	n	Kr		N		Izo
XVI.Y.n		-NCS	5	*	50,3	*	198,7	*
		-CN	5	*	91	*	127,6	*
XVII.Y.n		-OCF ₃	5	*	22,7	*	54,8	*
XVIII.Y.n		-OCF ₃	3	*	64,8	*	117,3	*
		-OCF ₃	5	*	63,2	*	122,3	*
		-F	3	*	66	*	96,6	*
		-F	5	*	89,6	*	103,1	*
XIX.Y.n		-F	3	*	90,2	*	160,1	*
		-F	5	*	102,7	*	155,0	*
XX.Y.n		-NCS	3	*	73,9	-		*
XXI.Y.n		-NCS	3	*	52	-		*
XXII.Y.n		-NCS	5	*	16	-		*

W Tab. 4 zostały przedstawione struktury oraz temperatury przemian fazowych badanych związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej z niepolarnymi grupami terminalnymi, gdzie m i n są długościami łańcuchów alkilowych bądź alkoksylowych. Temperatury monotropowych przemian fazowych zostały zamieszczone w nawiasach.

Tab. 4. Zestawienie związków z terminalnymi grupami niepolarnymi.

Związek	Struktura	n	m	Kr		N		Izo
A.n.m		5	5	*	88,9	*	174,4	*
B.n.m		3	3	*	185,1	*	197,6	*

Związek	Struktura	n	m	Kr		N		Izo
C.n.m		3	3	*	96,3	*	131,6	*
		5	5	*	59,8	*	120,6	*
D.n.m		3	3	*	86,8	*	89,4	*
E.n.m		5	2	*	76,3	*	198,7	*
F.n.m		3	5	*	50,2	*	158,9	*
G.n.m		5	2	*	80,1	*	229,6	*
H.n.m		3	2	*	69,9	*	(63,0)	*
			3	*	47,1	*	(39,9)	*
			4	*	40,7	*	50,9	*
		5	2	*	61,5	*	62,2	*
			3	*	35,9	*	44,2	*
			4	*	35,5	*	54,2	*
J.n.m		5	2	*	56,3	-		*
K.n.m		3	3	*	80,4	-		*
			4	*	46,4	-		*
			5	*	56,3	-		*
L.n.m		3	4	*	25,6	-		*
M.n.m		5	2	*	35,2	-		*
			4	*	25,8	-		*
N.n.m		5	2	*	53,1	-		*
O.n.m		5	5	*	146,7	*	172,8	*
P.n.m		5	5	*	104	*	211,4	*
R.n.m		5	5	*	81,6	*	136	*

Związek	Struktura	n	m	Kr		N		Izo
S.n.m		5	5	*	66,1	*	99,5	*
T.n.m		5	5	*	84,6	-		*
U.n.m		5	2	*	51	*	76	*
W.n.m		3	1	*	66	*	61	*
		3	2	*	90,9	*	96,6	*
		5	1	*	46,4	*	58	*
		5	2	*	63,5	*	90,4	*
		8	2	*	51	*	76	*
Y.n.m		3	1	*	63,2	-		*
Z.n.m		3	2	*	49,9	*	50,7	*

Wszystkie związki zostały otrzymane w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. W pracy będą występowały dwa pojęcia: mieszanina i układ. Pojęcie układ dotyczy mieszalności dwóch związków obejmującej cały zakres stężeń, natomiast pojęcie mieszanina jest używane dla ustalonego stężenia. W pracy zbadano 67 związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej z polarnymi grupami terminalnymi i 35 związków z niepolarnymi grupami terminalnymi. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej wymienione w Tab. 3 były mieszane ze związkami z Tab. 4. W ten sposób utworzono dwuskładnikowe układy związków, w których określono temperaturowo-stężeniowy zakres występowania fazy SmA. Wykonano 216 wykresów równowagi fazowej, które zostały zebrane w załączniku nr 1.

5.2. Metody pomiarowe

Termomikroskopia polaryzacyjna

Do identyfikacji faz oraz pomiarów temperatur przemian fazowych badanych związków oraz ich mieszanin wykorzystano mikroskop polaryzacyjny Olympus BX51, połączony z kamerą wysokiej rozdzielczości, wyposażony w stolik grzewczy Linkam THMS 600 sterowany termoregulatorem Linkam CI94. Próbki umieszczano pomiędzy dwoma szkiełkami bez nanoszenia warstwy porządkującej. Tekstury badanych mieszanin ciekłokrystalicznych analizowano w cyklu grzania i chłodzenia z szybkością 2°C/min. Na wykresach równowagi fazowej zaznaczono temperatury przemian fazowych zmierzone w cyklu grzania.

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Temperatury oraz entalpie przemian fazowych wybranych związków ciekłokrystalicznych oraz niektórych mieszanin wyznaczono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Do wykonania pomiarów wykorzystano aparat DSC SETARAM 141. Próbkę o masie 10mg były badane w atmosferze gazu obojętnego (N₂), w cyklu grzania i chłodzenia z prędkością 2°C/min. Z otrzymanych termogramów odczytywano temperatury początku przemiany z punktu przecięcia stycznych do zbocza piku z linią bazową.

Pomiary rentgenowskie

W celu określenia zależności grubości warstw smektycznych od temperatury przeprowadzono pomiary rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (*small angle X-ray scattering*, SAXS) i wykorzystano do tego aparat Bruker D8 Discover wyposażony w lampę miedzianą emitującą promieniowanie o długości fali, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (K _{α}), monochromator lustrzany Göebela i licznik proporcjonalny *LinxEye* firmy Bruker. Do kontroli temperatury zastosowano komorę *HTK 1200N* (Anton Paar) wraz z kontrolerem temperatury *TCU 1000N* (Anton Paar), ze stabilizacją temperatury z niepewnością $\pm 0,1$ K. Próbkę przygotowano w postaci cienkich warstw na szklanych płytkach z naniesioną warstwą orientującą umożliwiającą uzyskanie uporządkowania homeotropowego. Na podstawie położenia maksimów dyfrakcyjnych na widmie promieniowania rentgenowskiego wyznaczono grubość warstwy smektycznej d z wykorzystaniem prawa Bragga podanego wzorem 38, gdzie θ jest kątem dyfrakcji, n rzędem ugięcia, λ długością fali promieniowania rentgenowskiego.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (38)$$

Pomiary zostały wykonane w Instytucie Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej oraz w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk.

Obliczenia kwanowo-mechaniczne

Do obliczeń długości cząsteczek, momentów dipolowych, polaryzowalności, ładunków cząstkowych na określonych atomach poszczególnych związków i potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Waalsa (*molecular electrostatic potential*, MEP) wykorzystano program Scigress. Do wykonania optymalizacji geometrycznej cząsteczek zastosowano metodę DGauss B88-LYP DFT z bazą DZVP. Z uwagi na sparometryzowanie dostosowujące wyniki obliczeń do danych eksperymentalnych do obliczenia energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wykorzystano metodę MM3.

6. Wyniki badania mieszalności związków

Wszystkie wykresy równowagi fazowej dla zbadanych układów dwuskładnikowych zostały zebrane w załączniku nr 1. Przedstawiają one temperatury przemian fazowych w pełnym zakresie stężeń. Takie zestawienie jest uzasadnione, ponieważ w badanych układach występują obszary dwufazowe (SmA+N, SmA+Izo). Kolejność wykresów jest taka, że na początku zamieszczono wykresy równowagi fazowej dla układów wszystkich związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej ze związkiem A.5.5, a w dalszej kolejności wykresy dla układów tych związków z kolejnymi związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej. W tym rozdziale są zamieszczone odpowiednie zestawienia wykresów w celu porównania wpływu określonych elementów struktury na indukcję, w związku z tym niektóre wyniki mogą się powtarzać na wykresach lub w tabelach. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w taki sposób, aby jak najlepiej przedstawić różnice między analizowanymi przypadkami. Ocena, czy indukcja jest silniejsza, czy słabsza jest dokonywana na podstawie zakresu temperatury i stężenia występowania fazy SmA, przy czym przede wszystkim analizowany jest parametr T_{\max} (temperatura, w której występuje maksimum indukcji fazy SmA). Wartość stężenia, przy którym występuje maksymalna indukcja (x_{\max}) jest podawana orientacyjnie. Jego dokładne wyznaczenie wymaga przygotowania o wiele większej liczby mieszanin dwuskładnikowych. Dlatego nie tyle sama wartość x_{\max} będzie istotna w rozważaniach, a informacja, w którą stronę to maksimum będzie przesunęło się na osi stężeń. Na wykresach zbiorczych linie Kr-SmA, Kr-N i N-Izo odpowiadają związkowi o najsilniejszej indukcji (który jest zaznaczony kolorem czerwonym), dodatkowe linie opisują indukcję innych związków.

6.1. Wpływ struktury związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA

6.1.1. Wpływ budowy rdzenia

6.1.1.1. Związki z grupą -OCF₃

Pierwszym z przeanalizowanych elementów jest wpływ potrójnego wiązania węgiel-węgiel pomiędzy pierścieniami fenyłowymi w rdzeniu cząsteczki na indukcję fazy SmA. Został on pokazany na przykładzie trzech par szeregów homologicznych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zawierających terminalną grupę trifluorometoksyłową -OCF₃: I.OCF₃.n i VII.OCF₃.n, IV.OCF₃.n i VIII.OCF₃.n oraz XII.OCF₃.5 i XVII.OCF₃.5 (n=2, 3, 4, 5). Struktury tych związków oraz wyniki ich mieszalności ze związkiem o ujemnej anizotropii

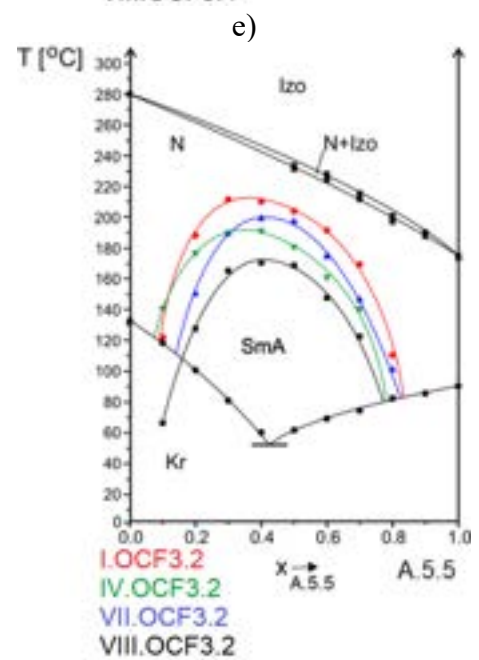
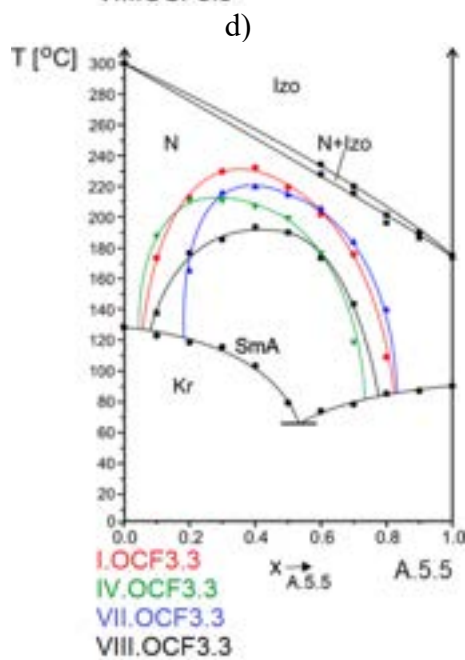
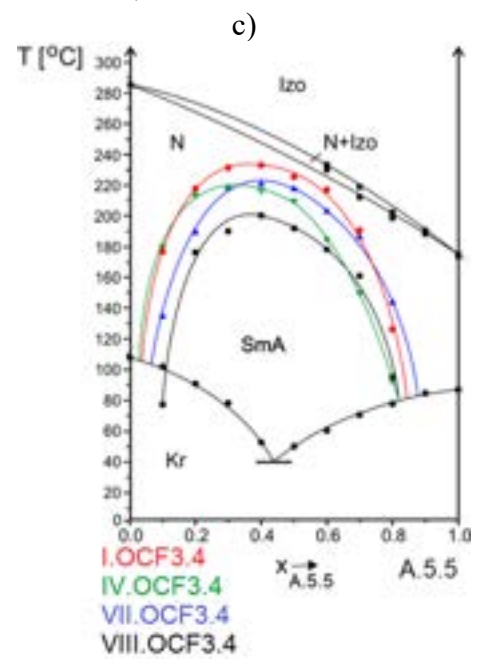
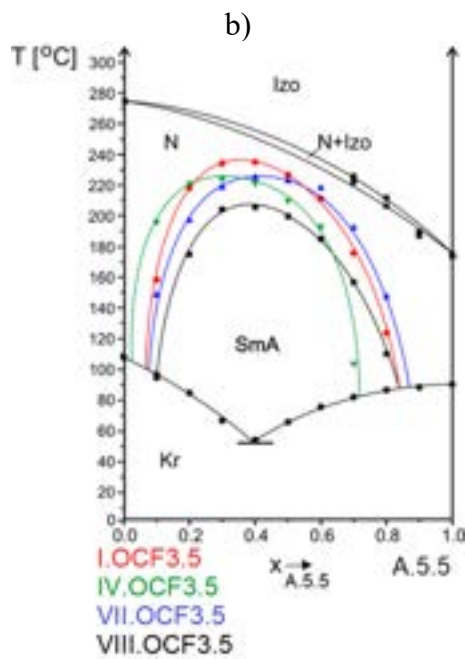
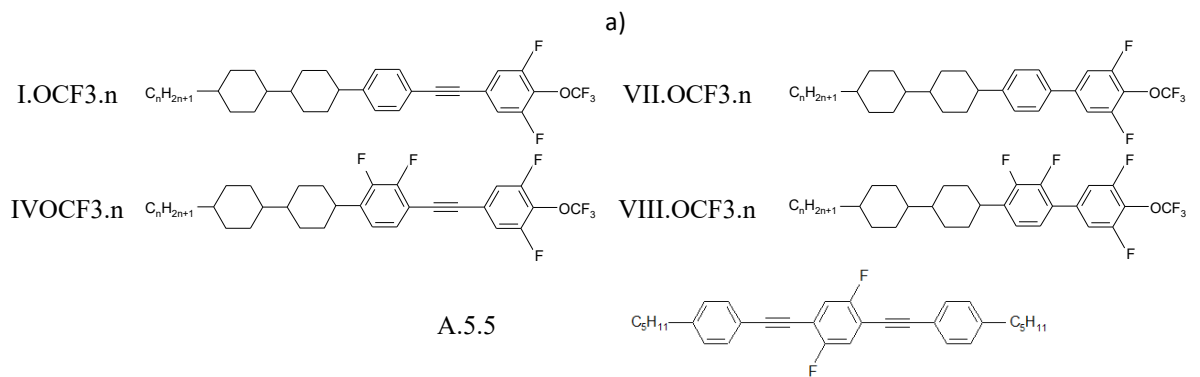
dielektrycznej A.5.5 zostały przedstawione na Rys. 42 i 43, odpowiednio dla związków czteropierścieniowych i trójpierścieniowych.

Pojedyncze związki charakteryzują się występowaniem fazy nematycznej i nie tworzą faz smektycznych. Jednak w mieszaninie ze związkiem A.5.5 obserwuje się indukcję fazy SmA. We wszystkich badanych układach związki tworzą eutektyki w fazie krystalicznej. Na rysunkach zaznaczono wykres równowagi fazowej związku, dla którego indukowana faza SmA jest oznaczona kolorem czerwonym. Na każdym wykresie zbiorczym zaznaczono również linie ograniczające temperaturowo-stężeniowy obszar występowania fazy SmA dla innych układów. W Tab. 5 zestawiono maksymalne temperatury T_{\max} występowania indukowanej fazy SmA oraz stężenie wyrażone w ułamkach molowych, dla którego to maksimum występuje.

Dla wszystkich przypadków przedstawionych na Rys. 42 obserwuje się, że dla bicykloheksylotolanów (związki I.OCF3.n i IV.OCF3.n) indukcja jest silniejsza, a dla związków o analogicznych strukturach (VII.OCF3.n i VIII.OCF3.n), w których wiązanie potrójne nie występuje, indukcja jest słabsza. Taką samą zależność obserwuje się dla krótszych związków trójpierścieniowych (patrz układ XII.OCF3.5 i XVII.OCF3.5 na Rys. 43).

Przykładowo w przypadku układów związków I.OCF3.n i IV.OCF3.n (gdzie $n=5$) ze związkiem A.5.5 maksymalna temperatura stabilności fazy SmA wynosi odpowiednio 234 i 223,7°C (Tab. 5, Rys. 42b), natomiast w układach związków bez wiązania potrójnego (VII.OCF3.5 i VIII.OCF3.5) z A.5.5 jest ona niższa odpowiednio o 9,6 i 18,7 stopni.

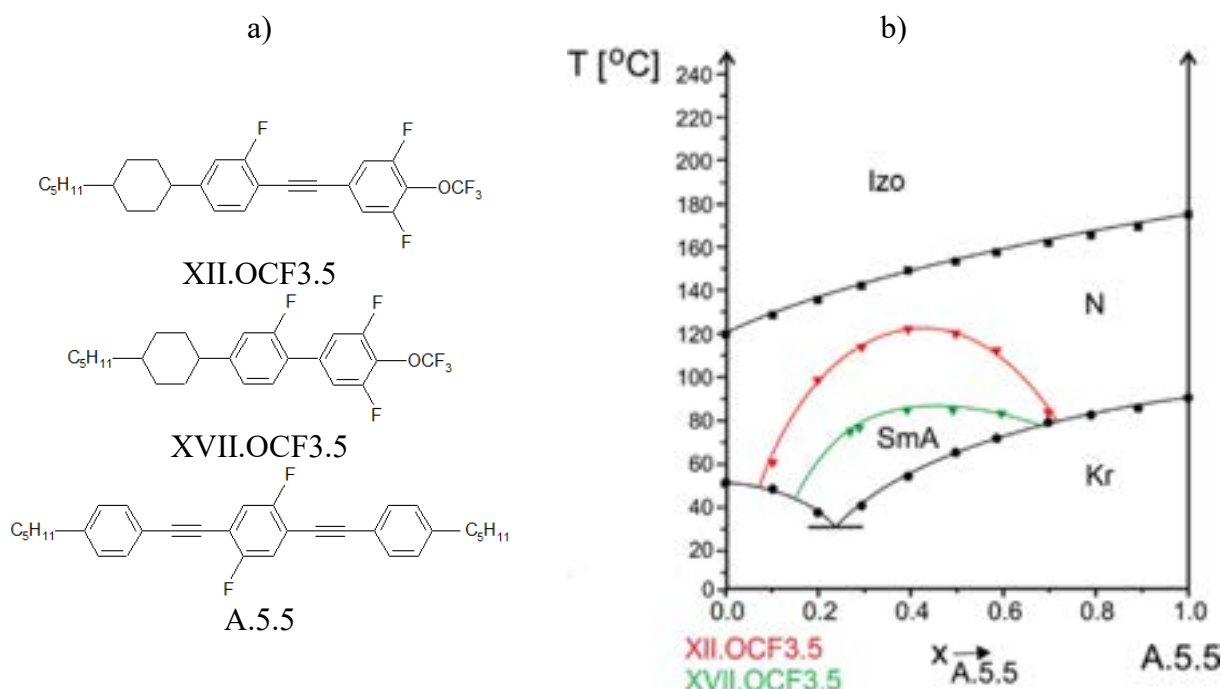
Podobną zależność zaobserwowano dla układów zawierających związki I.OCF3.n i IV.OCF3.n o $n=4$ (Rys. 42c), $n=3$ (Rys. 42d) oraz $n=2$ (Rys. 42e) atomach węgla w terminalnym łańcuchu alkilowym, w których obniżenie T_{\max} następuje w takim samym stopniu. Dla struktur trójpierścieniowych obniżenie T_{\max} po usunięciu wiązania potrójnego jest większe i wynosi 35 stopni. Stężenie x_{\max} dla związków czteropierścieniowych przesuwają się z 0,35/0,3 do 0,4 uł. mol. związku A.5.5 dla związków czteropierścieniowych i z 0,4 do 0,45 dla związków trójpierścieniowych. To oznacza, że więcej cząsteczek związku A.5.5 w mieszaninie dwuskładnikowej jest wymagane do otrzymania maksymalnej termicznej stabilności indukowanej fazy SmA w przypadku braku w rdzeniu mostka acetylenowego.



Rys. 42. Struktury związków (a) i wykresy równowagi fazowej układów I, IV, VII, VIII.OCF₃.n ze związkiem A.5.5 dla n=5 (b), n=4 (c), n=3 (d) i n=2 (e).

Tab. 5. Maksymalna temperatura T_{\max} występowania indukowanej fazy SmA w układach związków I, IV, VII, VIII, XII, XVII.OCF₃.n ze związkiem A.5.5 oraz stężenie x_{\max} , przy którym to maksimum występuje.

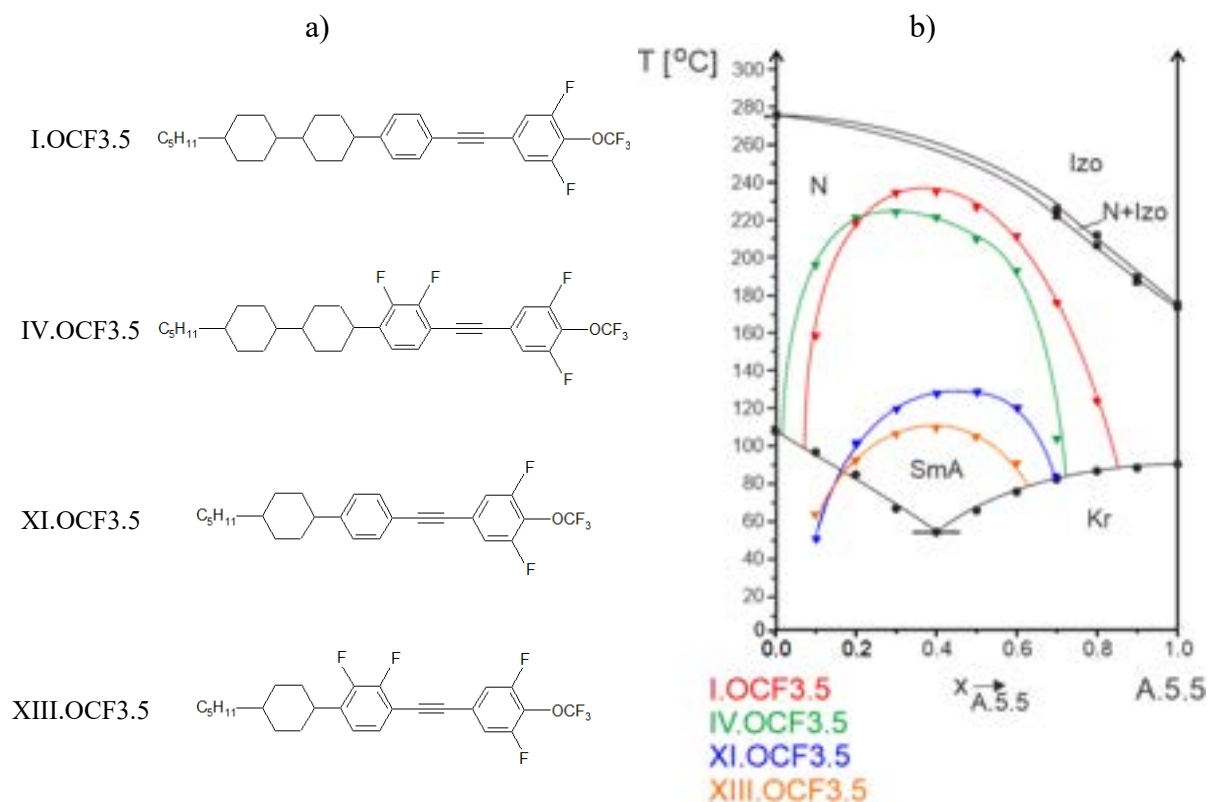
Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. A.5.5]
I.OCF ₃ .5 - A.5.5	234,0	0,35
IV.OCF ₃ .5 - A.5.5	223,7	0,3
VII.OCF ₃ .5 - A.5.5	224,6	0,4
VIII.OCF ₃ .5 - A.5.5	205,0	0,4
I.OCF ₃ .4 - A.5.5	232,0	0,35
IV.OCF ₃ .4 - A.5.5	218,2	0,3
VII.OCF ₃ .4 - A.5.5	220,3	0,4
VIII.OCF ₃ .4 - A.5.5	199,7	0,4
I.OCF ₃ .3 - A.5.5	230,0	0,35
IV.OCF ₃ .3 - A.5.5	210,0	0,3
VII.OCF ₃ .3 - A.5.5	219,2	0,4
VIII.OCF ₃ .3 - A.5.5	193,0	0,4
I.OCF ₃ .2 - A.5.5	210,0	0,35
IV.OCF ₃ .2 - A.5.5	190,0	0,3
VII.OCF ₃ .2 - A.5.5	198,6	0,4
VIII.OCF ₃ .2 - A.5.5	169,8	0,4
XII.OCF ₃ .5 - A.5.5	121,0	0,4
XVII.OCF ₃ .5 - A.5.5	86,0	0,45



Rys. 43. Struktury związków XII.OCF₃.5, XVII.OCF₃.5 i A.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XII.OCF₃.5-A.5.5 i XVII.OCF₃.5-A.5.5 (b).

Wpływ pierścieni cykloheksylowych i fenylowych w rdzeniu cząsteczki na indukcję fazy SmA został pokazany na przykładzie trzech par związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zawierających terminalną grupę trifluorometoksyłową: I.OCF3.5 i XI.OCF3.5, IV.OCF3.5 i XIII.OCF3.5 oraz VII.OCF3.n i XVIII.OCF3.n. Struktury tych związków oraz wyniki ich mieszalności ze związkiem o ujemnej anizotropii dielektrycznej A.5.5 zostały przedstawione na Rys. 44 i 45, odpowiednio dla pierścieni cykloheksylowych i fenylowych.

Na Rys. 44a widoczne są struktury par związków (I.OCF3.5 i XI.OCF3.5 oraz IV.OCF3.5 i XIII.OCF3.5) różniących się liczbą pierścieni cykloheksylowych, wykres zbiorczy przedstawiający indukcję w układach tych związków z A.5.5 widoczny jest na Rys. 44b. Usunięcie jednego pierścienia cykloheksylowego ze związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej skutkuje znacznym zmniejszeniem temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA. Temperatura największej stabilności fazy SmA ulega zmniejszeniu o ponad 100 stopni (Tab. 6). Zarówno dla związków z lateralnie podstawionymi atomami fluoru, jak i bez, maksymalna temperatura występowania indukowanej fazy SmA dla związków krótszych występuje przy mniejszych stężeniach związku z terminalną grupą -OCF₃.



Rys. 44. Struktury związków różniące się liczbą pierścieni cykloheksylowych (a), wykres równowagi fazowej dla układów I, IV, XI, XIII.OCF3.5 – A.5.5 (b).

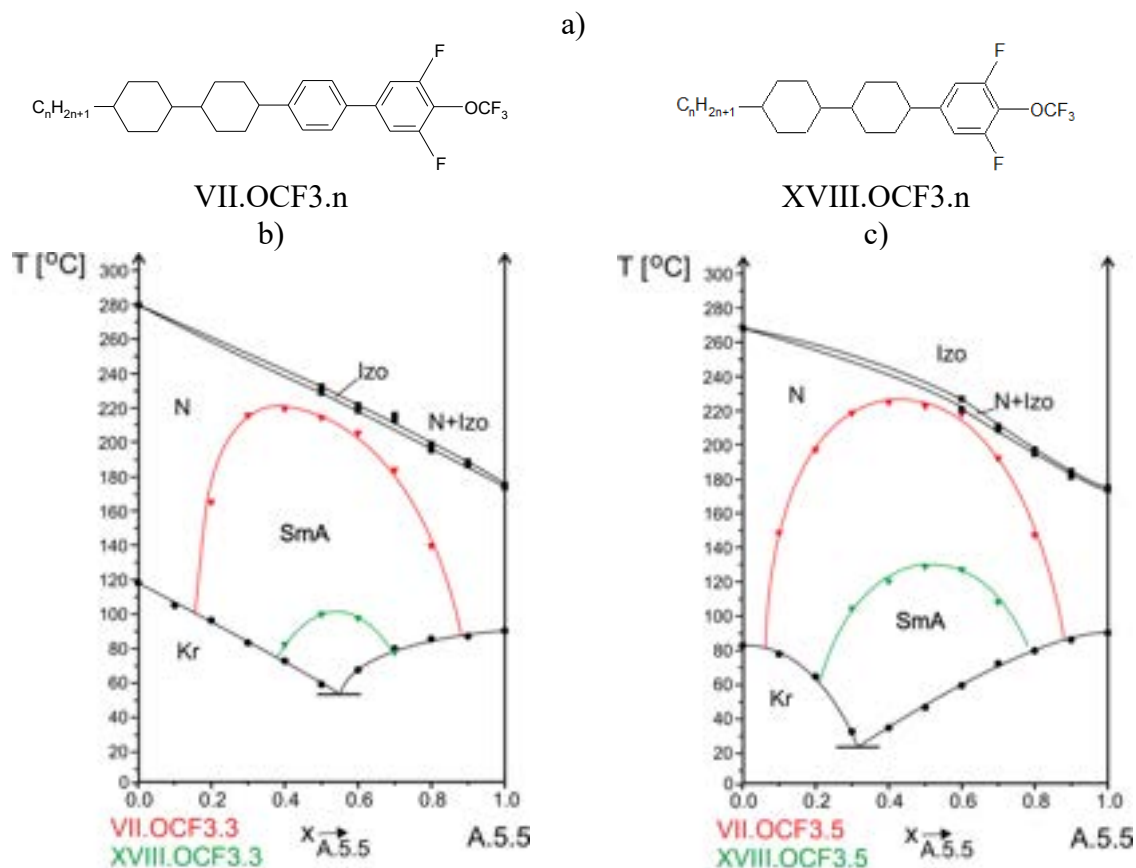
Tab. 6. Maksymalna temperatura T_{\max} występowania indukowanej fazy SmA w układach związków I.OCF3.5, IV.OCF3.5, VII.OCF3.n, XI.OCF3.5, XIII.OCF3.5 i XVIII.OCF3.n ze związkiem A.5.5 oraz stężenie x_{\max} , przy którym to maksimum występuje.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [ul. mol. A.5.5]
I.OCF3.5 - A.5.5	234,0	0,35
XI.OCF3.5 - A.5.5	128,0	0,45
IV.OCF3.5 - A.5.5	223,7	0,3
XIII.OCF3.5 - A.5.5	108,0	0,4
VII.OCF3.3 - A.5.5	219,2	0,4
XVIII.OCF3.3 - A.5.5	101,0	0,55
VII.OCF3.5 - A.5.5	224,6	0,4
XVIII.OCF3.5 - A.5.5	128,0	0,5

Na Rys. 45a. Przedstawiono struktury związków dwóch szeregów homologicznych (VII.OCF3.n i XVIII.OCF3.n), różniących się liczbą pierścieni fenylowych. Wykresy zbiorcze równowagi fazowej w układach tych związków o długości łańcucha alkilowego $n=3$ i 5 ze związkiem A.5.5 przedstawiono na Rys. 45b, c. Usunięcie jednego pierścienia fenyłowego z rdzenia cząsteczki związku z grupą $-OCF_3$ powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 118,2 i 96,6 stopni, odpowiednio dla $n=3$ i 5 . W przypadku związków trójpierścieniowych maksimum stabilności indukowanej fazy smektycznej ulega przesunięciu w stronę większego stężenia związku A.5.5 (Tab. 6), tak samo, jak dla związków acetylenowych (Rys. 44). Usunięcie pierścienia fenyłowego wraz z wiązaniem potrójnym (związki I.OCF3.n i XVIII.OCF3.n, $n=3, 5$) powoduje, że indukcja zmniejsza się jeszcze bardziej, tj. o 129 i 106 stopni dla $n=3$ i 5 (Tab. 5, 6).

W celu uzyskania potwierdzenia, że wpływ struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5 nie jest przypadkowy, zbadano indukcję w układach z innymi związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Wpływ struktury związków z terminalną grupą $-OCF_3$ na indukcję fazy SmA badano również w układach z tolanem H.5.4 (Rys. 46a). W tym przypadku również największą zdolnością do indukowania fazy SmA odznacza się związek I.OCF3.3. Zarówno usunięcie pierścienia cykloheksyloвого (związek XI.OCF3.3), jak i usunięcie pierścienia fenyłowego wraz z wiązaniem potrójnym (związek XVIII.OCF3.3), podobnie jak w układach ze związkiem A.5.5, prowadzi do znacznego zmniejszenia się temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA. T_{\max} zmniejsza się odpowiednio o 76,7 i o 85,2 stopnia w przypadku usunięcia pierścienia cykloheksyloвого i fenyłowego wraz z wiązaniem potrójnym, Rys. 46b. W przypadku układów ze związkami zawierającymi potrójne wiązanie węgiel-węgiel

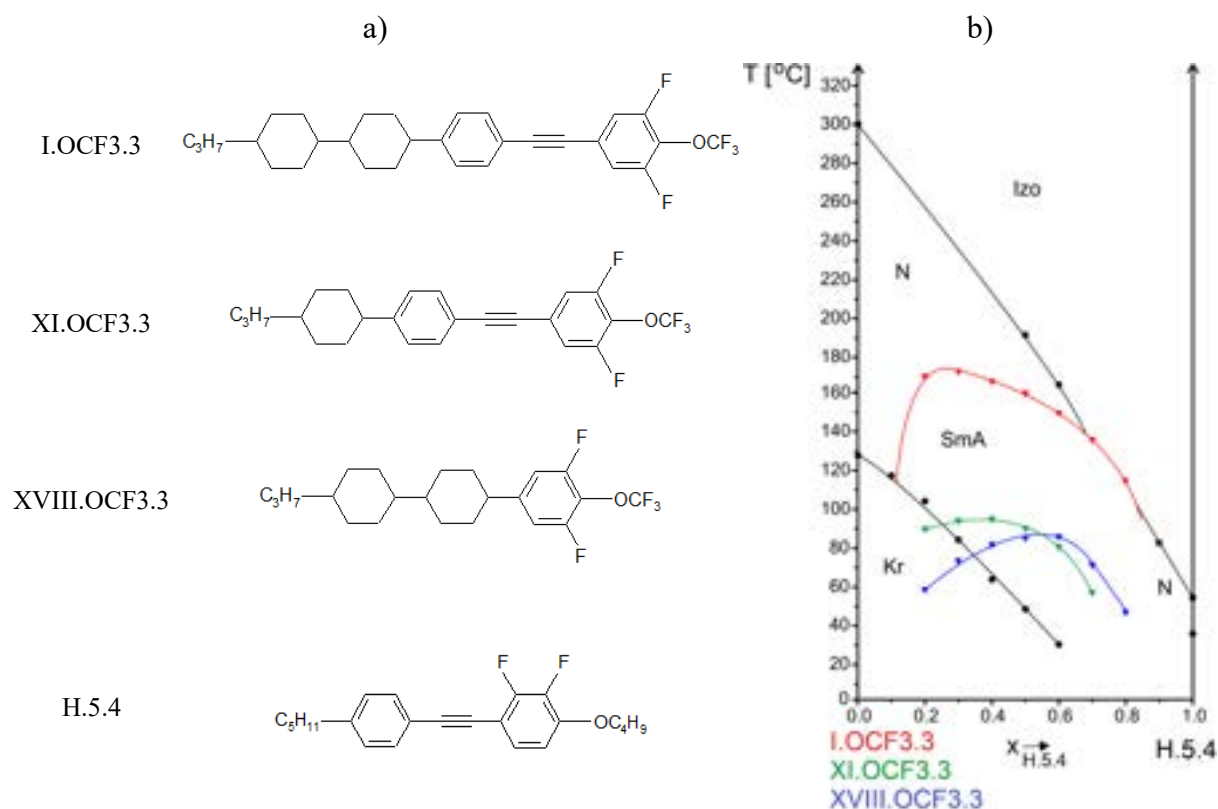
(I.OCF3.3, XI.OCF3.3) maksimum stabilności fazy SmA występuje przy większym stężeniu związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej, natomiast w układzie XVIII.OCF3.3 – H.5.4 ulega przesunięciu w kierunku większego stężenia związku H.5.4 (Tab. 7).



Rys. 45. Struktury związków różniących się liczbą pierścieni fenylowych w rdzeniu cząsteczki (a), wykres równowagi fazowej w układach VII, XVIII.OCF3.n-A.5.5 dla n=3 (b), n=5 (c).

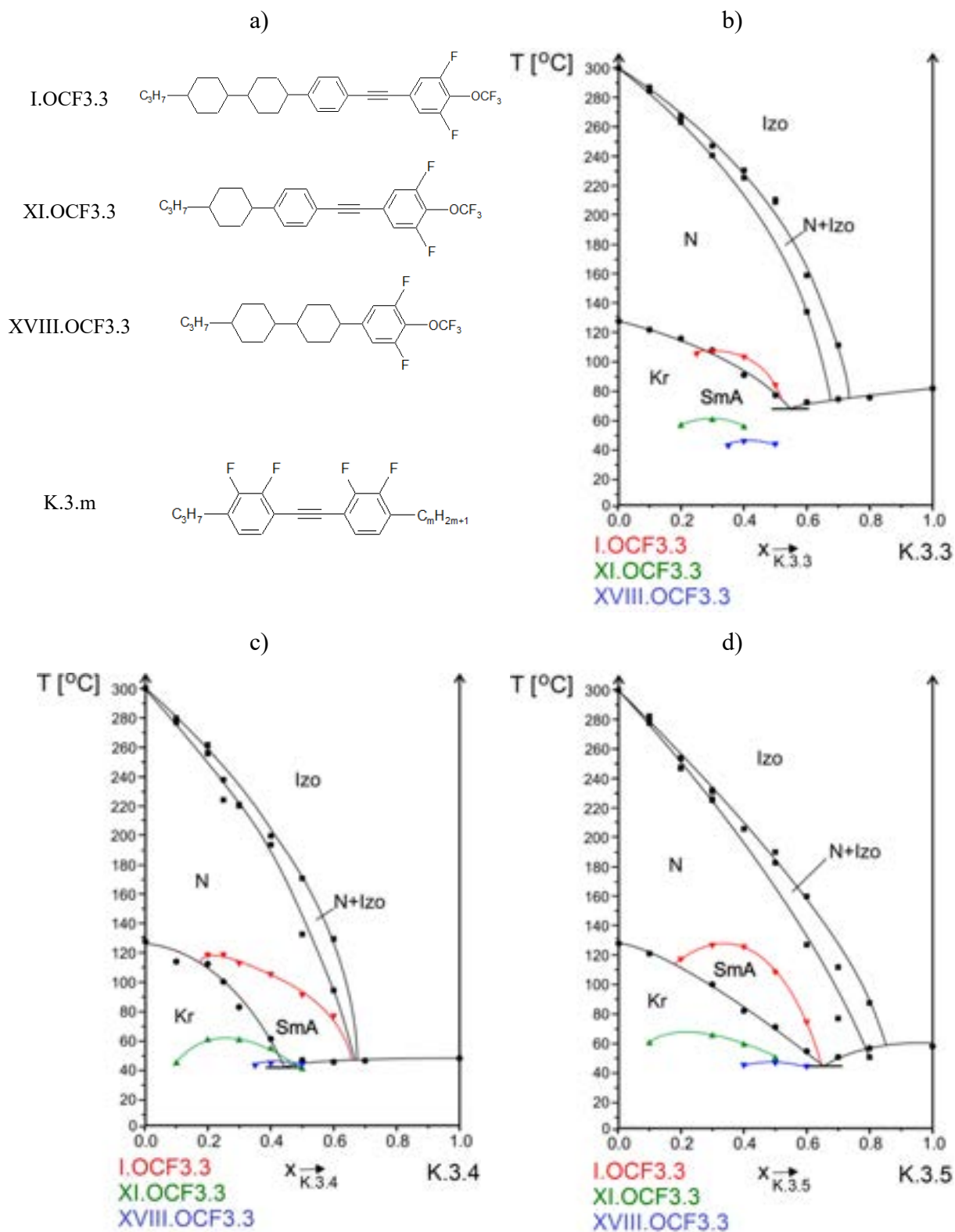
Tab. 7. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków I.OCF3.3, XI.OCF3.3, XVIII.OCF3.3 ze związkiem H.5.4.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. H.5.4]
I.OCF3.3 – H.5.4	170,7	0,3
XI.OCF3.3 – H.5.4	94	0,35
XVIII.OCF3.3 – H.5.4	85,5	0,6



Rys. 46. Struktury związków różniących się strukturą rdzenia (a), wykres równowagi fazowej dla układów I, XI, XVIII.OCF3.3 – H.5.4 (b).

Wyniki badania mieszalności związków I.OCF3.3, XI.OCF3.3 i XVIII.OCF3.3 ze związkami szeregu K.3.m, gdzie $m=3-5$ (Rys. 47a), pokazano na Rys. 47b-d. Tolany K.3.m o ujemnej anizotropii dielektrycznej charakteryzują się występowaniem tylko fazy krystalicznej i izotropowej, jednak w ich mieszaninach z nematykami o dodatniej anizotropii dielektrycznej, również obserwowana jest indukcja fazy SmA. Wśród badanych układów ze związkiem K.3.3, największa indukcja, z T_{\max} wynoszącym $106,1^{\circ}\text{C}$, występuje dla czteropierścieniowego związku I.OCF3.3, natomiast dla struktur trójpierścieniowych (Rys. 47b) obserwuje się zmniejszenie temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji, przy czym usunięcie pierścienia fenyloвого wraz z wiązaniem potrójnym powoduje większe zmniejszenie się indukcji (o $61,8$ stopni) niż usunięcie pierścienia cykloheksylowego (o $47,1$ stopni). Podobne zależności występują w układach tych samych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej z pozostałymi związkami szeregu K.3.m ($m=4$ – Rys. 47c i $m=5$ – Rys. 47d). Maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N występuje przy stężeniu związków K.3.m mieszczącym się w granicach $0,25-0,35$ uł. mol. dla układów ze związkami I.OCF3.3 i XI.OCF3.3, natomiast w układach ze związkiem XVIII.OCF3.3, z dwoma pierścieniami cykloheksylowymi, maksimum to występuje w pobliżu składu równomolowego (Tab. 8).



Rys. 47. Struktura związków K.3.m, I.OCF3.3, XI.OCF3.3 i XVIII.OCF3.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układów I, XI, XVIII.OCF3.3 – K.3.m, gdzie m=3 (b), m=4 (c), m=5 (d).

Tab. 8. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków

I.OCF3.3, XI.OCF3.3, XVIII.OCF3.3 ze związkami K.3.m (m=3-5).

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. K.3.m]
I.OCF3.3 – K.3.3	106,1	0,3
XI.OCF3.3 – K.3.3	59,0	0,3
XVIII.OCF3.3 – K.3.3	44,3	0,4
I.OCF3.3 – K.3.4	118	0,25
XI.OCF3.3 – K.3.4	61,0	0,25
XVIII.OCF3.3 – K.3.4	45,0	0,45
I.OCF3.3 – K.3.5	126,0	0,35
XI.OCF3.3 – K.3.5	64,5	0,3
XVIII.OCF3.3 – K.3.5	46,4	0,5

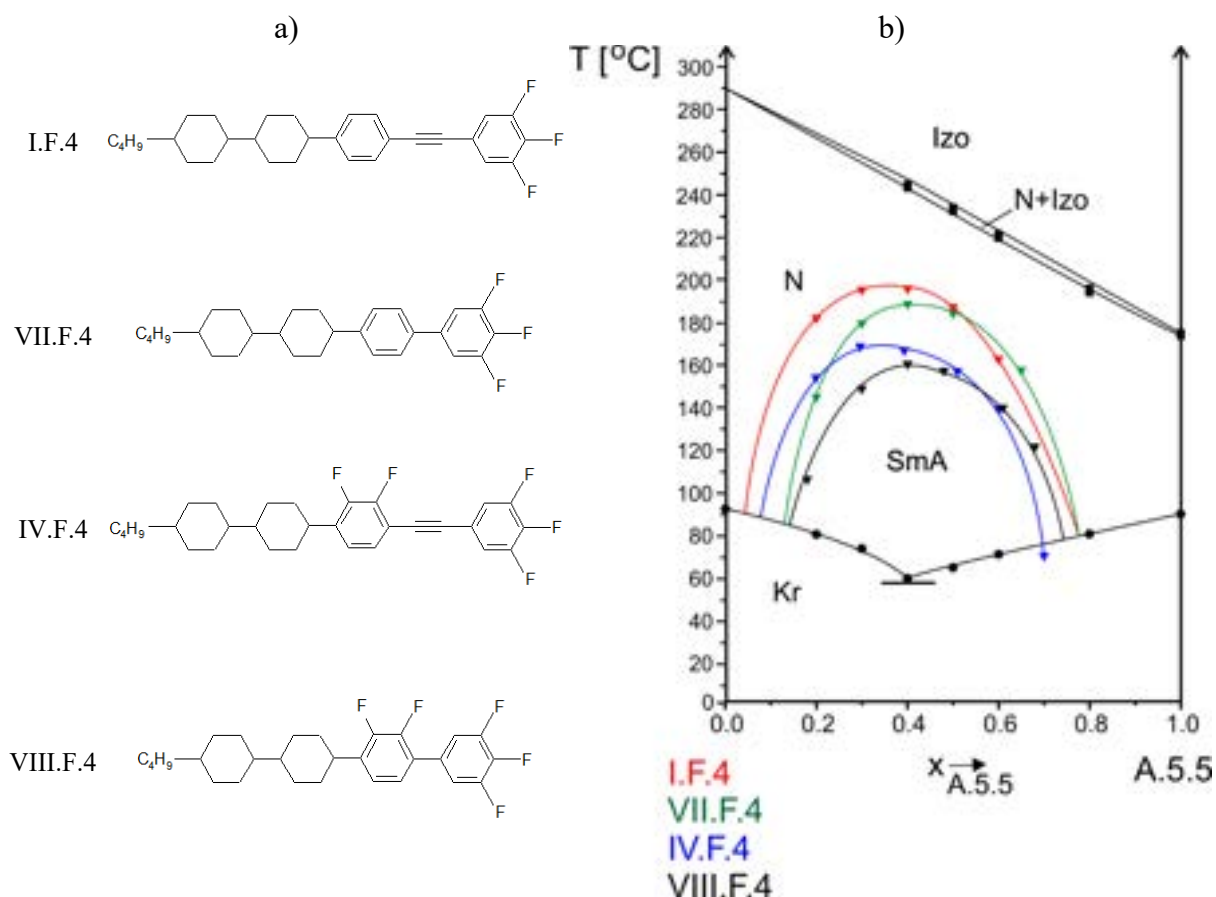
6.1.1.2. Związki z atomem -F w położeniu terminalnym

Kolejna zbadana grupa związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zawierała atom fluoru w pozycji terminalnej. Rys. 48a przedstawia struktury czterech związków czteropięściennych różniących się budową rdzenia, z których każdy był mieszany ze związkiem A.5.5. Na Rys. 48b widoczne są wyniki badania mieszalności w tych układach. Związkiem o największej zdolności do indukowania fazy SmA jest związek I.F.4, a usunięcie wiązania potrójnego skutkuje zmniejszeniem indukcji fazy SmA o 7 stopni (układ VII.F.4–A.5.5). Podobny wpływ obecności wiązania potrójnego został zaobserwowany dla pary związków, których rdzenie są lateralne podstawione atomami fluoru (związki IV.F.4 i VIII.F.4). Dla struktur z wiązaniem potrójnym maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje przy mniejszych stężeniach związku A.5.5 niż dla struktur bez wiązania potrójnego (Tab. 9).

Tab. 9. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach I, IV, VII,

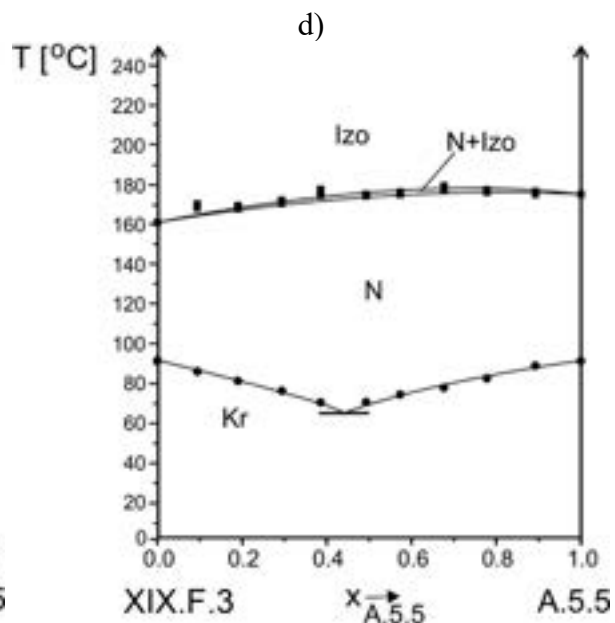
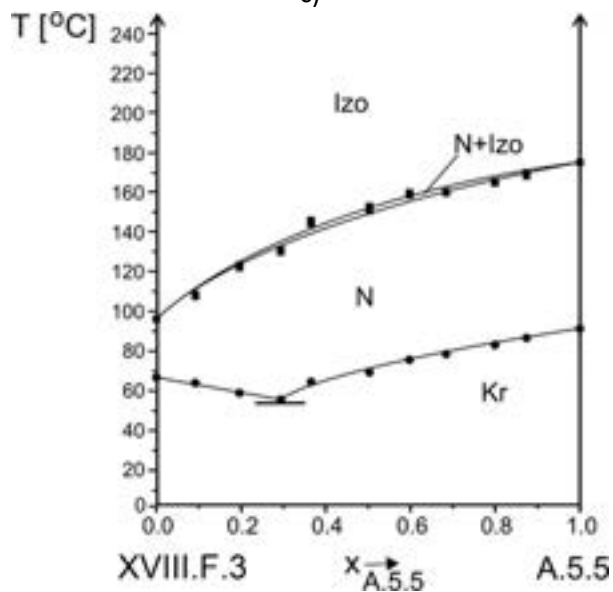
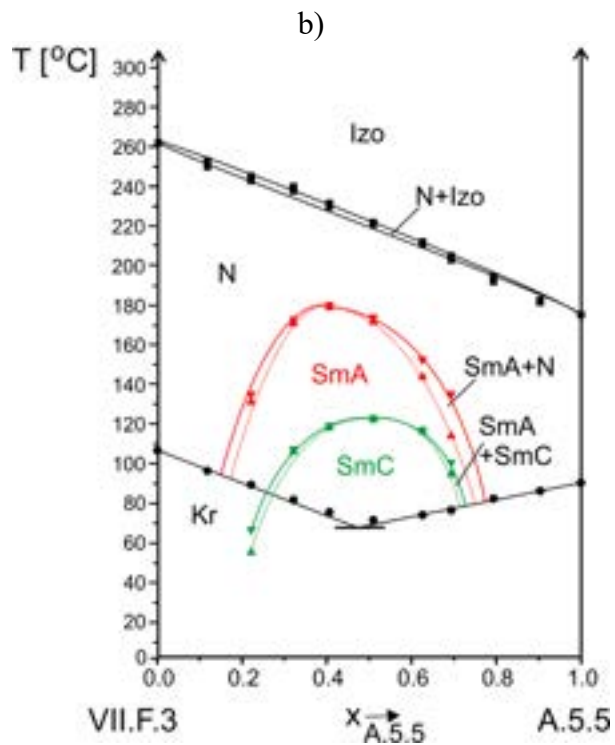
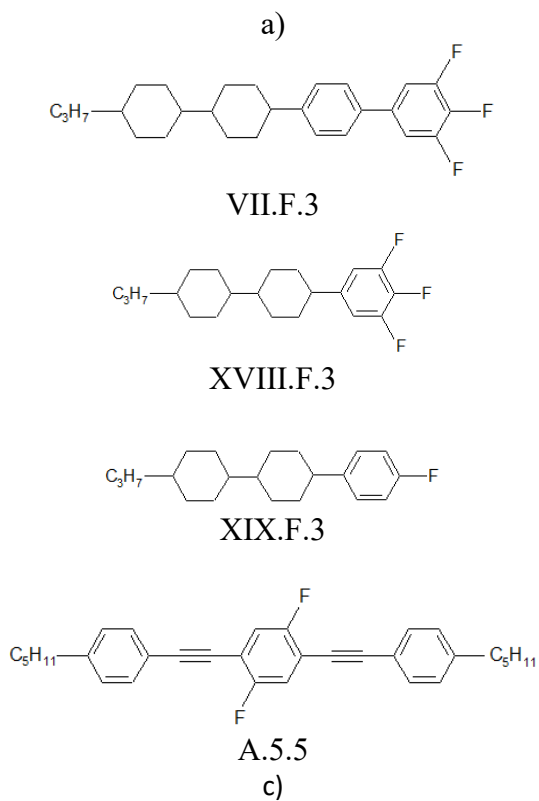
VIII.F.4 - A.5.5.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. A.5.5]
I.F.4 – A.5.5	195,0	0,35
IV.F.4 – A.5.5	168,0	0,3
VII.F.4 – A.5.5	188,0	0,4
VIII.F.4 – A.5.5	160,0	0,4



Rys. 48. Struktury związków: I, IV, VII, VIII.F.4 (a), wykres równowagi fazowej dla układów: I, IV, VII, VIII.F.4-A.5.5 (b).

W układzie czteropierścieniowego związku VII.F.3 (Rys. 49) ze związkiem A.5.5 obserwowano indukcję fazy SmA, a także tworzenie się fazy SmC w temperaturach poniżej występowania fazy SmA, i której T_{\max} występuje przy równomolowym stężeniu związków i wynosi 122°C (Rys. 49b). Usunięcie pierścienia fenyloвого z rdzenia związku VII.F.3 prowadzi do zaniku indukcji faz smektycznych (Rys. 49c). W przypadku innego związku trójpierścieniowego bez atomów fluoru w pozycjach 3 i 5, XIX.F.3, z atomem fluoru w położeniu terminalnym i o długości łańcucha alkilowego $n=3$, nie zaobserwowano indukcji fazy SmA w układzie ze związkiem A.5.5 (Rys. 49d).



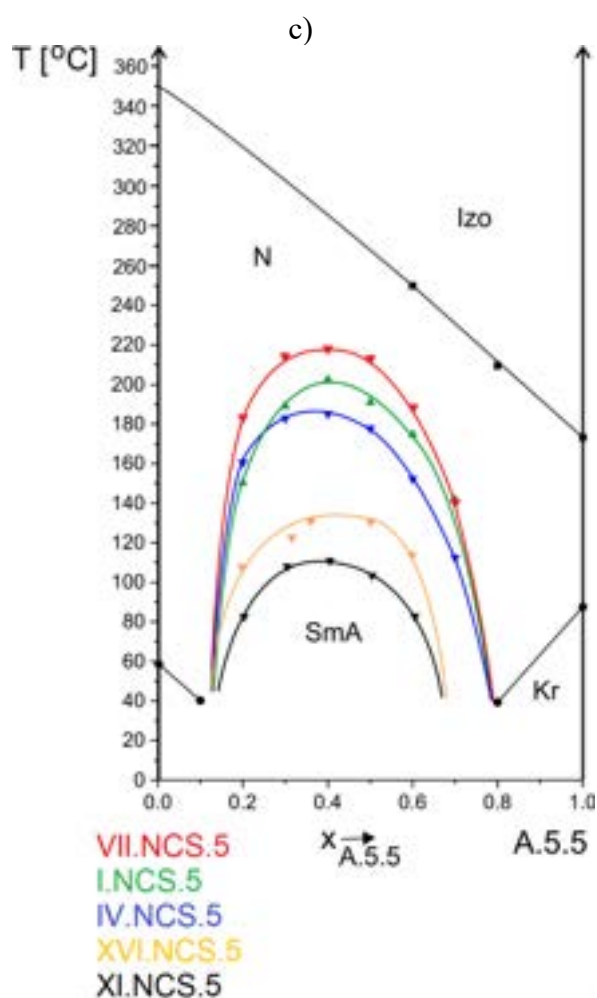
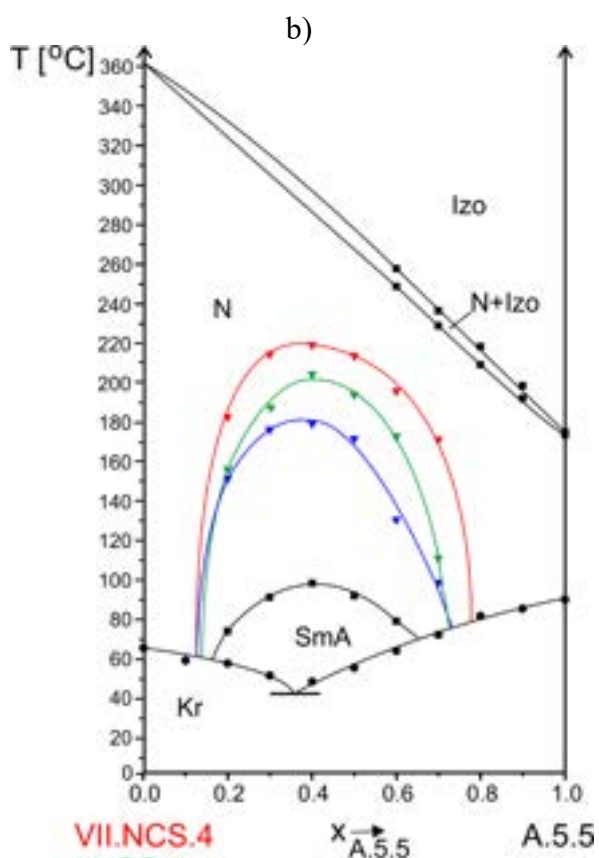
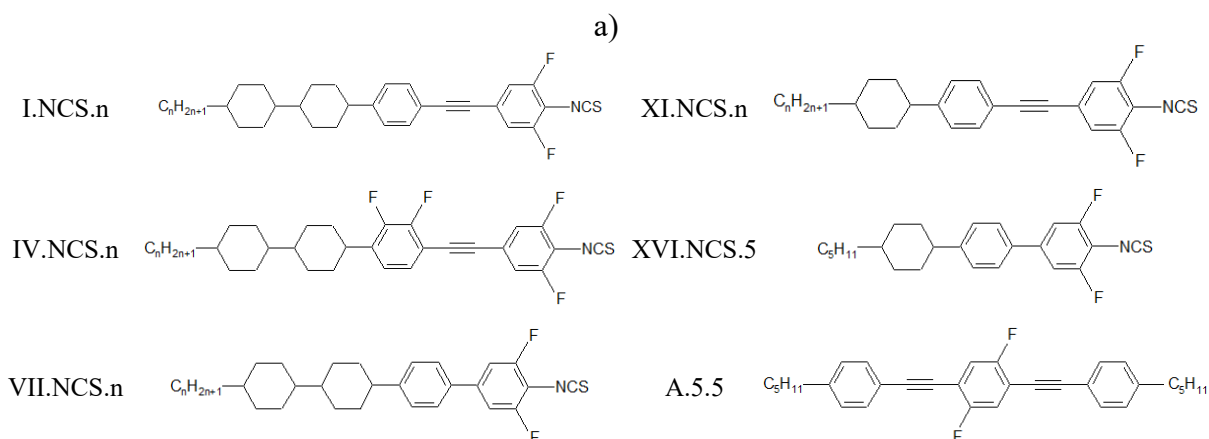
Rys. 49. Struktury związków VII.F.3, XVIII.F.3, XIX.F.3 i A.5.5 (a), wykresy równowagi fazowej dla układów: VII.F.3-A.5.5 (b), XVIII.F.3 – A.5.5 (c), XIX.F.3 – A.5.5 (d).

6.1.1.3. Związki z grupą -NCS

Wpływ budowy rdzenia związków charakteryzujących się dodatnią anizotropią dielektryczną na indukcję fazy SmA w mieszaninach ze związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej był również badany dla związków, w których polarną grupą terminalną jest grupa izotiocyjanianowa (-NCS). Wpływ obecności wiązania potrójnego związków należących do szeregów homologicznych: I.NCS.n i VII.NCS.n o strukturach przedstawionych na Rys. 50a na indukcję fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5 pokazano na Rys. 50b (dla n=4) i 50c (dla n=5). W przeciwieństwie do związków z terminalną grupą trifluorometoksylową, w przypadku związków z grupą izotiocyjanianową najsilniejszą indukcję fazy SmA powodują czteropierścieniowe związki VII.NCS.n, które nie mają wiązania potrójnego pomiędzy pierścieniami fenyłowymi. Obecność wiązania potrójnego (związki I.NCS.n) skutkuje zmniejszeniem indukcji (Tab. 10). Taki sam wpływ obecności wiązania potrójnego węgiel-węgiel został zaobserwowany dla trójpierścieniowych związków XI.NCS.5 i XVI.NCS.5 (Rys. 50b). W ich układach ze związkiem A.5.5 występuje indukcja fazy SmA, która jest o 19 stopni silniejsza dla związku bez wiązania potrójnego (Rys. 51b). W obu przypadkach położenie maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N odpowiada stężeniu 0,4 uł. mol. związku A.5.5 (Tab. 10).

W układach z innym związkiem o ujemnej anizotropii dielektrycznej, H.5.4 (Rys. 51a), widoczny jest taki sam wpływ obecności wiązania potrójnego w rdzeniu cząsteczek związku z terminalną grupą -NCS. Silniejsza indukcja występuje w przypadku układu ze związkiem VII.NCS.4, a obecność wiązania potrójnego pomiędzy pierścieniami fenyłowymi powoduje zmniejszenie indukcji o 18 stopni (Rys. 51b). W zbadanych układach ze związkiem H.5.4 maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N występuje dla stężenia 0,45 uł. mol. H.5.4 (Tab. 11).

Zwiększenie się indukcji fazy SmA po usunięciu wiązania potrójnego z rdzenia cząsteczki związku z grupą -NCS występuje również w przypadku układów trójpierścieniowych związków XI.NCS.5, XVI.NCS.5 z bifenylem M.5.4 (Rys. 52). W układach XI.NCS.5-M.5.4 i XVI.NCS.5-M.5.4 maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy SmA występuje przy stężeniu 0,55 uł. mol. związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej.



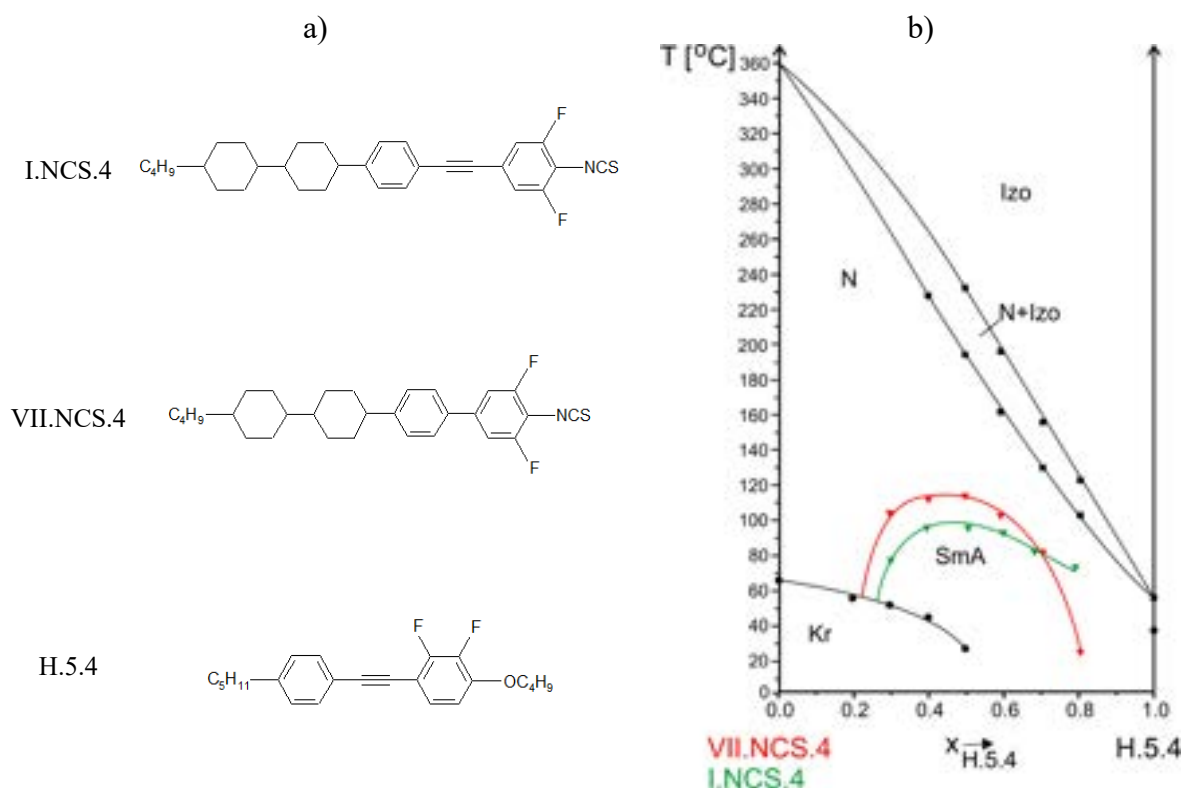
Rys. 50. Struktury związków z terminalną grupą -NCS różniących się budową rdzenia i struktura związku A.5.5 (a), wykresy równowagi fazowej dla układów I, VI, VII, XI.NCS.4 – A.5.5 (b), I, VI, VII, XI, XVI.NCS.5 – A.5.5 (c).

Tab. 10. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach
I.NCS.n, IV.NCS.n, VII.NCS.n, XI.NCS.n, XVI.NCS.5 - A.5.5.

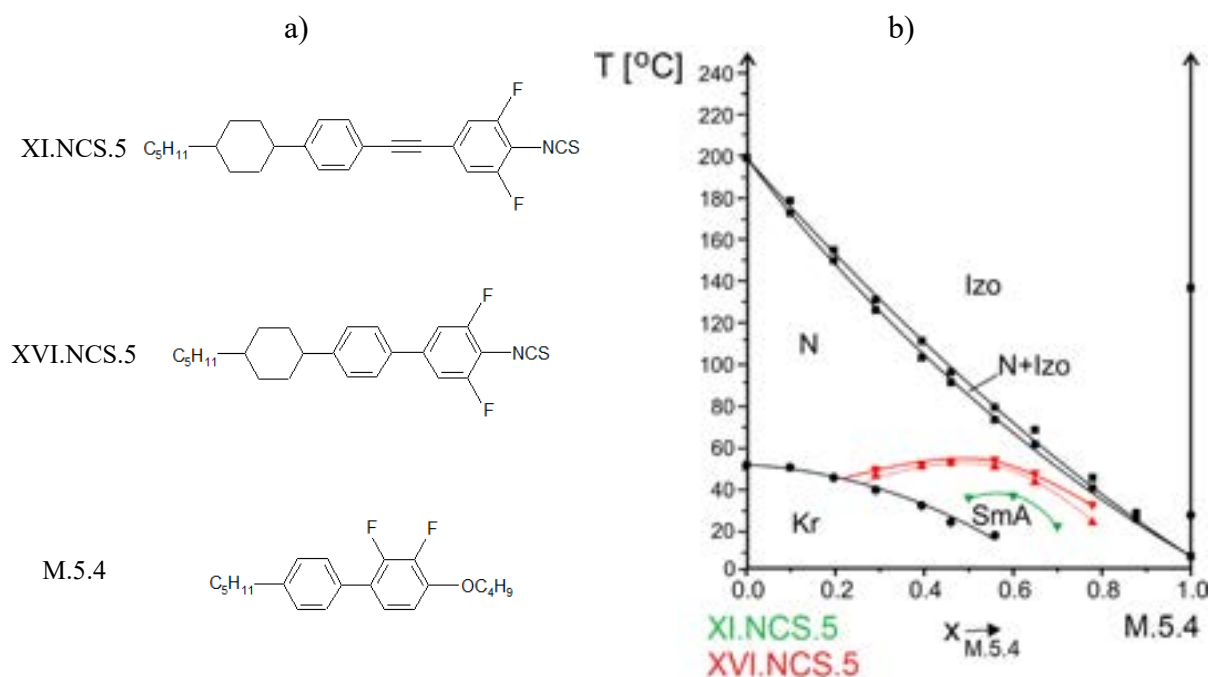
Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. A.5.5]
I.NCS.4 – A.5.5	200,0	0,4
IV.NCS.4 – A.5.5	178,4	0,4
VII.NCS.4 – A.5.5	218,9	0,4
XI.NCS.4 – A.5.5	97,0	0,4
I.NCS.5 – A.5.5	202,5	0,4
IV.NCS.5 – A.5.5	185,0	0,4
VII.NCS.5 – A.5.5	220,0	0,4
XI.NCS.5 – A.5.5	112,0	0,4
XVI.NCS.5 – A.5.5	131,0	0,4

Tab. 11. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach
I.NCS.4, VII.NCS.4 – H.5.4 i XI.NCS.5, XVI.NCS.5-M.5.4.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. H.5.4/ M.5.4]
I.NCS.4 – H.5.4	94,0	0,45
VII.NCS.4 – H.5.4	112,0	0,45
XI.NCS.5 – M.5.4	35,4	0,55
XVI.NCS.5 – M.5.4	52,5	0,55



Rys. 51. Struktury związków I.NCS.4, VII.NCS.4 i H.5.2 (a), wykres równowagi fazowej w układach I, VII.NCS.4-H.5.4 (b).

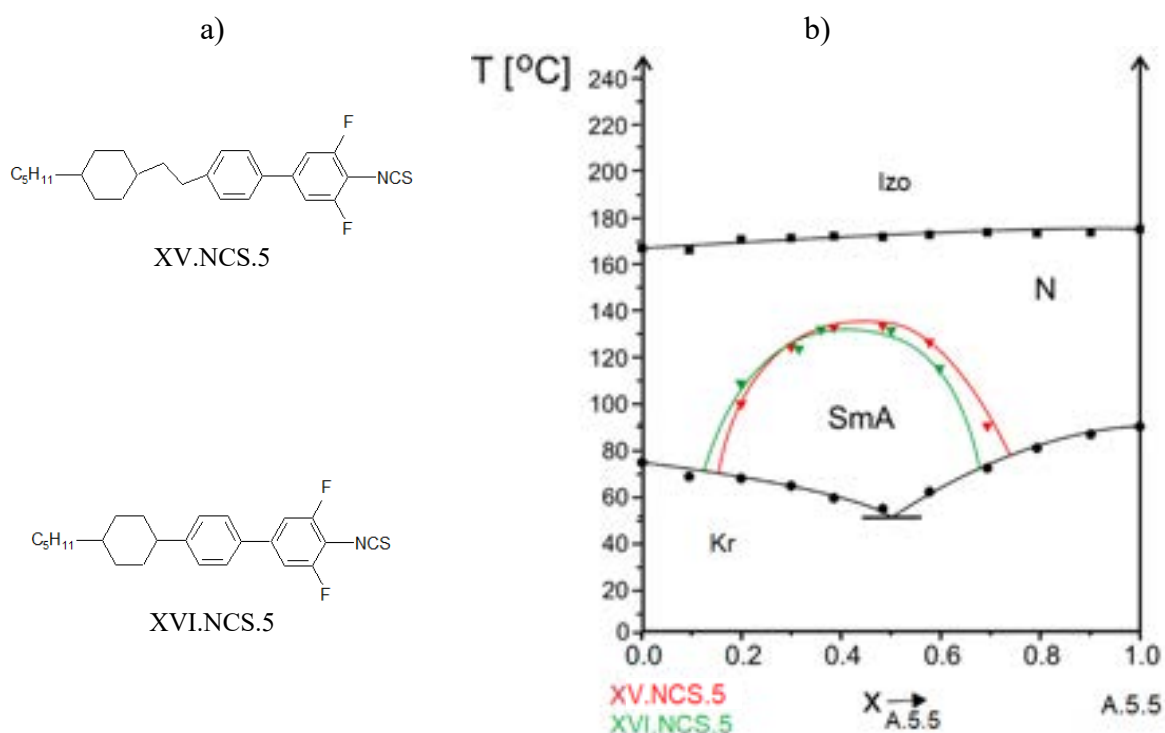


Rys. 52. Struktury związków XI.NCS.5, XVI.NCS.5 i M.5.4 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI, XVI.NCS.5 – M.5.4 (b).

Wpływ obecności grupy $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ został pokazany dla związków XV.NCS.5 i XVI.NCS.5, (Rys. 53). W układach tych związków ze związkiem A.5.5 obserwowana jest indukcja fazy SmA w zbliżonym zakresie temperaturowo-stężeniowym. Związek, w którego rdzeniu znajduje się grupa etylenowa powoduje nieznacznie silniejszą indukcję fazy SmA (T_{max} w układzie XV.NCS.5-A.5.5 wynosi 136°C , a w układzie XVI.NCS.5-A.5.5 131°C).

Usunięcie pierścienia cykloheksylowego ze związku I.NCS.4 (związek XI.NCS.4) skutkuje bardzo wyraźnym zmniejszeniem się temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA (o ponad 100 stopni, Rys. 50b). Taka sama zależność występuje dla związków, których łańcuchy alkilowe zawierają 5 atomów węgla ($n=5$, Rys. 50c). We wszystkich układach maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje przy stężeniu 0,4 uł. mol. związku A.5.5 (Tab. 10). Usunięcie pierścienia cykloheksylowego z rdzenia trójpierścieniowego związku prowadzi do zaniku indukcji. Na Rys. 54a widoczna jest struktura trójpierścieniowego związku XI.NCS.3, który w mieszaninach ze związkiem A.5.5 powoduje indukcję fazy SmA (Rys. 54b) z maksimum w temperaturze $65,9^\circ\text{C}$ przy stężeniu 0,4 uł. mol. A.5.5 (Tab. 12). Usunięcie pierścienia cykloheksylowego ze związku XI.NCS.3 powoduje zanik indukcji (układ XX.NCS.3 – A.5.5). W przypadku innego dwupierścieniowego związku XXI.NCS.3, z jednym atomem fluoru w pozycji lateralnej, również nie obserwuje się indukcji fazy SmA w mieszaninach ze związkiem A.5.5.

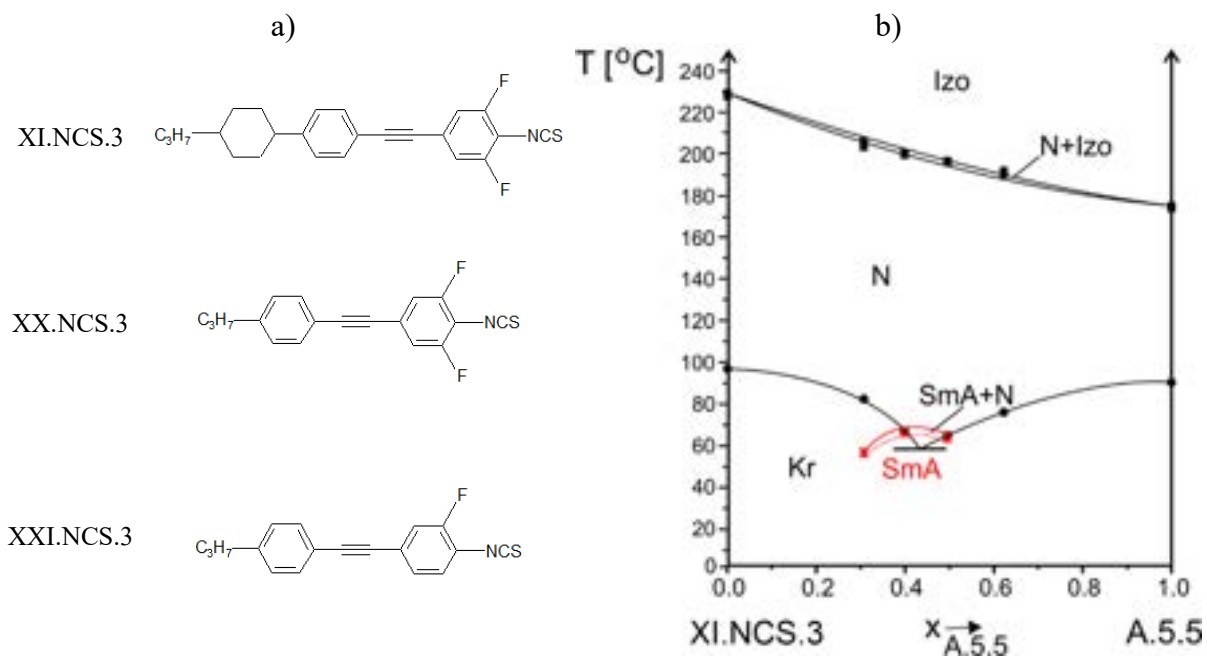
Wśród trójpierścieniowych związków z terminalną grupą izotiocyjanianową najsilniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w układzie ze związkiem A.5.5 charakteryzuje się terfenyl XIV.NCS.3. Powoduje on indukcję z maksimum w temperaturze 154°C, przy stężeniu ok. 0,3 uł. mol. A.5.5 (Rys. 55). Usunięcie pierścienia fenylowego powoduje zanik indukcji (układ bifenyłu XXII.NCS.5, ze związkiem A.5.5).



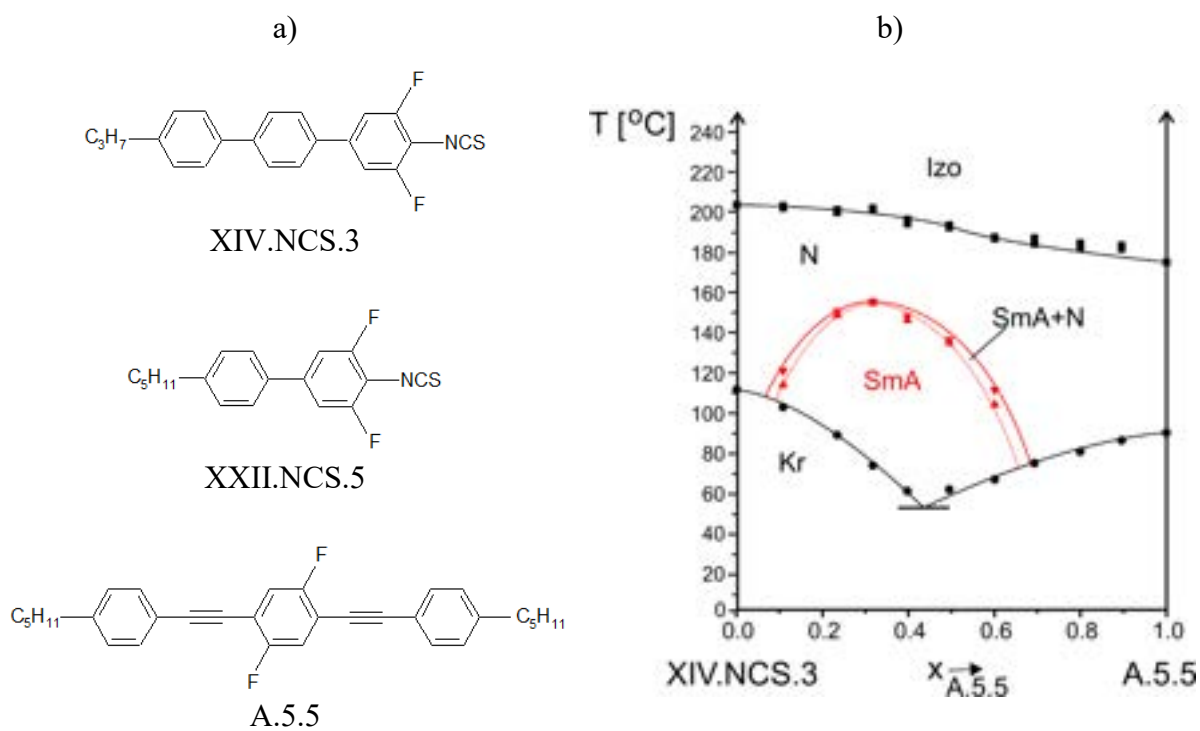
Rys. 53. Struktury związków XIV.NCS.5 i XVI.NCS.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XIV.NCS.5-A.5.5 i VI.NCS.5-A.5.5 (b).

Tab. 12. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach dwu- i trójpierścieniowych związków z grupą -NCS ze związkiem A.5.5.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. A.5.5]
XI.NCS.3 – A.5.5	65,9	0,4
XIV.NCS.3 – A.5.5	154,0	0,3
XV.NCS.5 – A.5.5	136,0	0,5
XVI.NCS.5 – A.5.5	131,0	0,4
XX.NCS.3 – A.5.5	-	-
XXI.NCS.3 – A.5.5	-	-
XXII.NCS.5 – A.5.5	-	-



Rys. 54. Struktury związków XI.NCS.3, XX.NCS.3, XXI.NCS.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układu XI.NCS.3–A.5.5 (b).



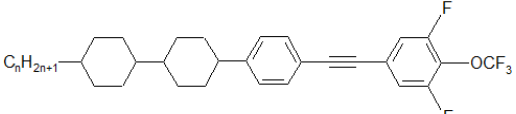
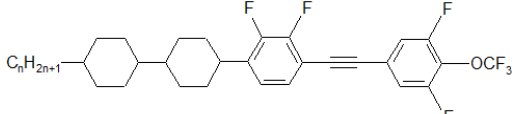
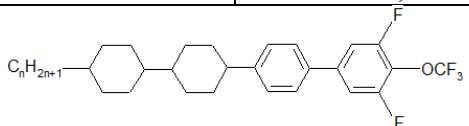
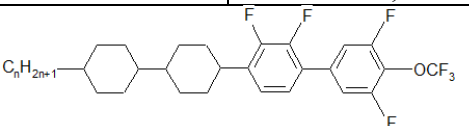
Rys. 55. Struktury związków XIV.NCS.3, XXII.NCS.3 i A.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układu XIV.NCS.3–A.5.5 (b).

6.1.2. Wpływ podstawienia rdzenia cząsteczki atomami fluoru

6.1.2.1. Związki z terminalną grupą -OCF₃

Jednym z elementów struktury związków z terminalną grupą trifluorometoksyłową, których wpływ na indukcję fazy SmA był analizowany, jest lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki atomami fluoru. Obecność dwóch dodatkowych atomów fluoru w pozycjach lateralnych powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA w układach z czteropierścieniowymi związkami z potrójnym wiązaniem węgiel-węgiel (struktury I.OCF₃.n i IV.OCF₃.n) oraz związkami bez wiązania potrójnego (struktury VII.OCF₃.n i VIII.OCF₃.n, Rys. 42). W Tab. 13 zamieszczono maksymalne temperatury występowania fazy SmA w układach związku A.5.5 z dwiema parami szeregów homologicznych związków z terminalną grupą trifluorometoksyłową, różniącymi się lateralnym podstawieniem rdzenia cząsteczek atomami fluoru. W przypadku związków I.OCF₃.n i IV.OCF₃.n podstawienie rdzenia cząsteczki atomami fluoru powoduje zmniejszenie T_{max} o 10-20 stopni, przy takiej samej długości terminalnego łańcucha alkilowego n. Dla związków należących do szeregów VII.OCF₃.n oraz VIII.OCF₃.n, o takiej samej długości łańcucha alkilowego, lateralne podstawienia rdzenia dwoma atomami fluoru prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 20-30 stopni.

Tab. 13. Maksymalna temperatura występowania fazy SmA (T_{max}) w układach związków różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia atomami fluoru.

			
Układ	T _{max} [°C]	Układ	T _{max} [°C]
I.OCF ₃ .2 - A.5.5	210,0	IV.OCF ₃ .2 - A.5.5	190,0
I.OCF ₃ .3 - A.5.5	230,0	IV.OCF ₃ .3 - A.5.5	210,0
I.OCF ₃ .4 - A.5.5	232,0	IV.OCF ₃ .4 - A.5.5	218,2
I.OCF ₃ .5 - A.5.5	234,0	IV.OCF ₃ .5 - A.5.5	223,7
			
Układ	T _{max} [°C]	Układ	T _{max} [°C]
VII.OCF ₃ .2 - A.5.5	198,6	VIII.OCF ₃ .2 - A.5.5	169,8
VII.OCF ₃ .3 - A.5.5	219,2	VIII.OCF ₃ .3 - A.5.5	193,0
VII.OCF ₃ .4 - A.5.5	220,3	VIII.OCF ₃ .4 - A.5.5	199,7
VII.OCF ₃ .5 - A.5.5	224,6	VIII.OCF ₃ .5 - A.5.5	205,0

Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczki związku trójpierścieniowego z grupą -OCF₃ atomami fluoru był badany w układach XI.OCF₃.5, XII.OCF₃.5 i XIII.OCF₃.5 (Rys. 56a). Związki te były mieszane ze A.5.5 (Rys. 56b). Wraz ze zwiększaniem się liczby atomów fluoru następuje stopniowe zmniejszanie się indukcji, o 7 stopni dla XII.OCF₃.5 i o 20 stopni dla XIII.OCF₃.5. Taki sam wpływ lateralnego podstawienia rdzenia atomami fluoru związków XI.OCF₃.5, XII.OCF₃.5 i XIII.OCF₃.5 na indukcję był obserwowany w układach z innym związkiem o ujemnej anizotropii dielektrycznej, H.5.4 (Rys. 56c). W badanych układach trójpierścieniowych związków z terminalną grupą -OCF₃ z innymi homologami szeregu H.5.m (m=2-4) podstawienie rdzenia związku z grupą -OCF₃ również zmniejsza indukcję fazy SmA, a maksimum stabilności fazy smektycznej występuje przy większych stężeniach związku z terminalną grupą polarną (Tab. 14).

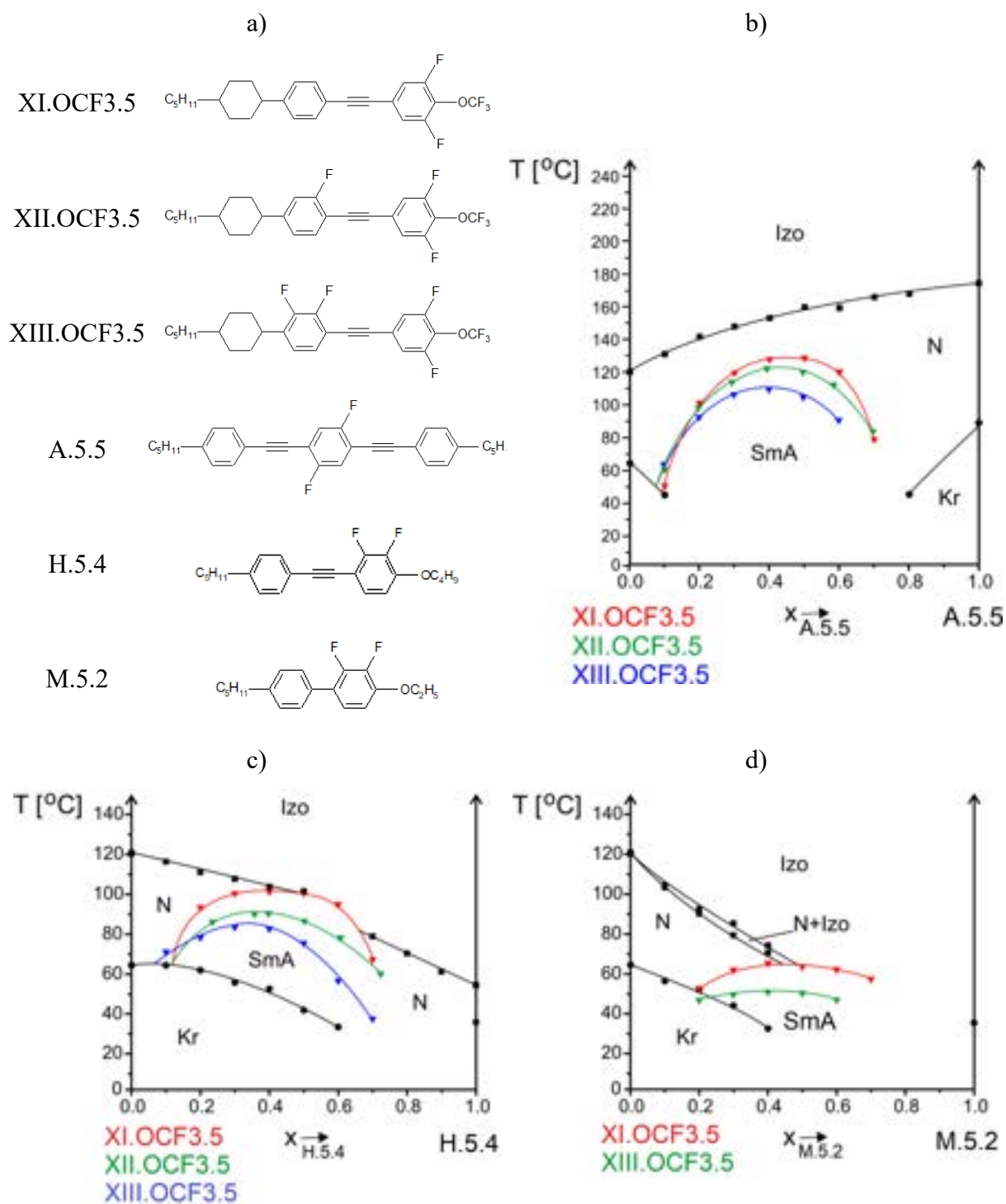
Wpływ podstawienia rdzenia cząsteczki związku z terminalną grupą polarną atomami fluoru w pozycji lateralnej na indukcję fazy SmA w układach z bifenylem M.5.2 został przedstawiony na Rys. 56d. Obecność dwóch lateralnych atomów fluoru w rdzeniu cząsteczki związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej prowadzi do zmniejszenia indukcji fazy SmA. Maksimum termicznej stabilności fazy smektycznej indukowanej w układach ze związkami M.5.m występuje przy takim samym stężeniu – 0,4 uł. mol. M.5.2 (Tab. 15).

Tab. 14. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI-XIII.OCF₃.5 ze związkami H.5.m (m=2-4).

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. H.5.m]
XI.OCF ₃ .5 - H.5.2	96,0	0,35
XIII.OCF ₃ .5 - H.5.2	72,5	0,3
XI.OCF ₃ .5 - H.5.3	96,5	0,35
XIII.OCF ₃ .5 - H.5.3	76,0	0,35
XI.OCF ₃ .5 – H.5.4	102,0	0,4
XII.OCF ₃ .5 – H.5.4	90,0	0,35
XIII.OCF ₃ .5 – H.5.4	83,0	0,3

Tab. 15. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach XI-XIII.OCF₃.5 – M.5.m (m=2, 4).

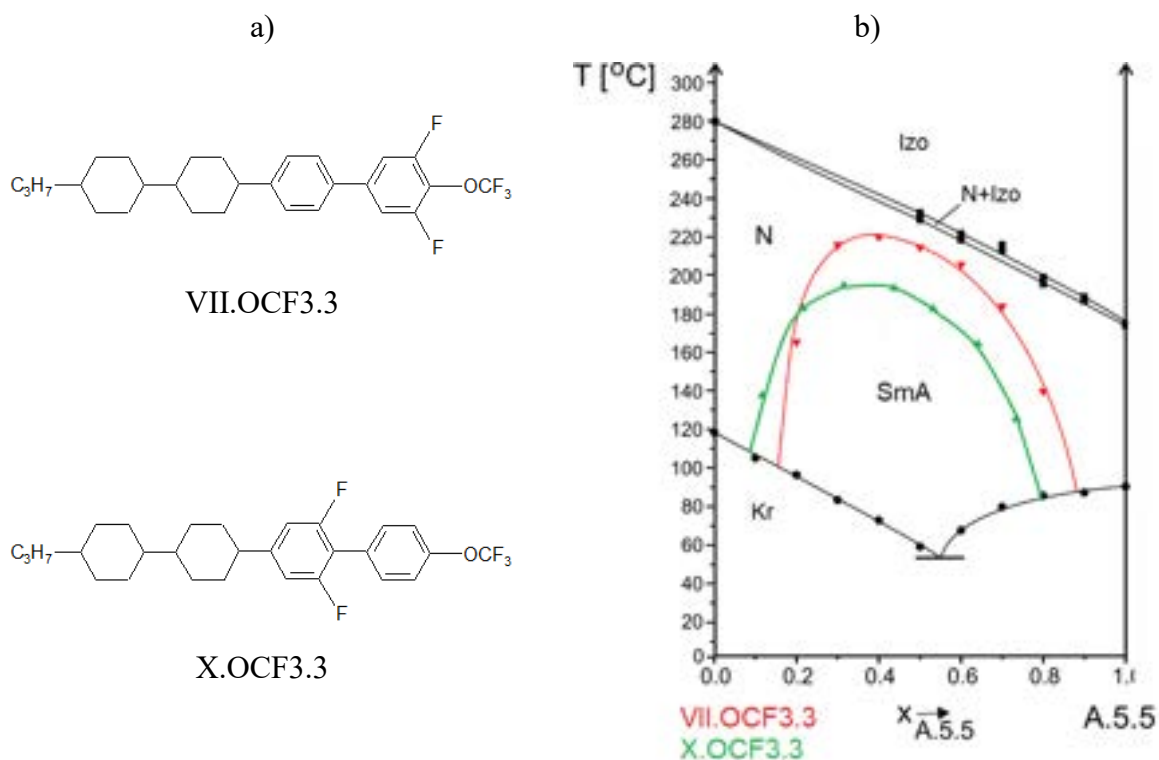
Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. M.5.2]
XI.OCF ₃ .5 – M.5.2	65,0	0,4
XIII.OCF ₃ .5 – M.5.2	50,5	0,4
XI.OCF ₃ .5 – M.5.4	102,0	0,4
XII.OCF ₃ .5 – M.5.4	86,0	0,4
XIII.OCF ₃ .5 – M.5.4	83,0	0,4



Rys. 56. Struktury związków XI-XIII.OCF3.5, A.5.5, H.5.4, M.5.2, (a) wykres równowagi fazowej dla układów XI-XIII.OCF3.5 – A.5.5 (b), XI-XIII.OCF3.5 – H.5.4 (c) XI, XIII.OCF3.5 – M.5.2 (d).

Porównanie temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA dla układów związków VII.OCF3.3 i X.OCF3.3 ze związkiem A.5.5 zostało przedstawione na Rys. 57. Silniejsza indukcja została zaobserwowana w przypadku związku VII.OCF3.3, którego rdzeń

jest podstawiony dwoma atomami fluoru w pozycji orto- względem terminalnej grupy $-\text{OCF}_3$. Podstawienie dwoma atomami fluoru drugiego pierścienia fenylowego (związek X. OCF_3 .3) prowadzi do zmniejszenia się indukcji. T_{max} dla układów VII. OCF_3 .3-A.5.5 i X. OCF_3 .3-A.5.5 wynoszą odpowiednio 219,2 oraz 196°C.

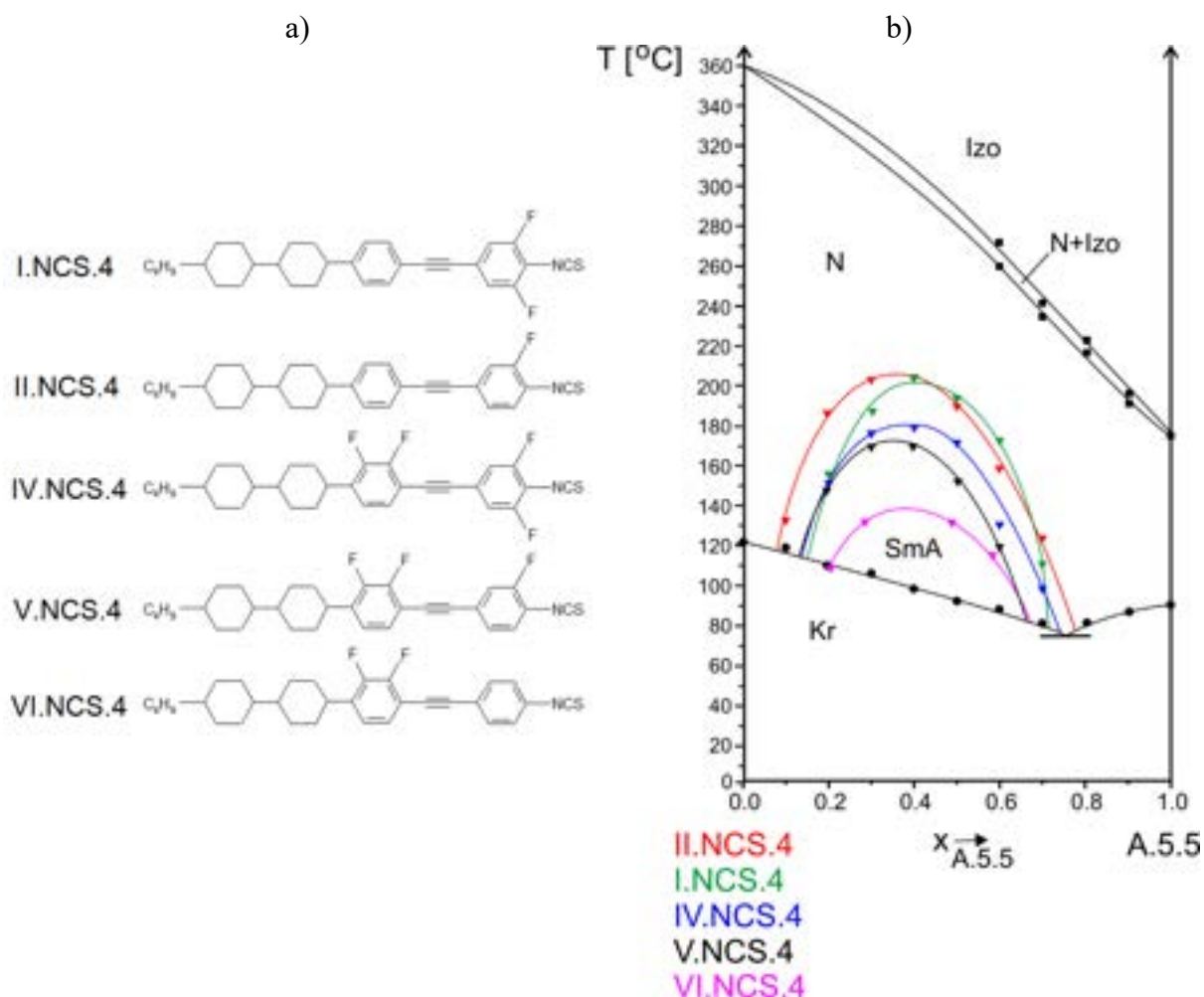


Rys. 57. Struktury związków VII. OCF_3 .3, X. OCF_3 .3 (a), wykres równowagi fazowej dla układów VII. OCF_3 .3-A.5.5 i X. OCF_3 .3-A.5.5.

6.1.2.2. Związki z terminalną grupą -NCS

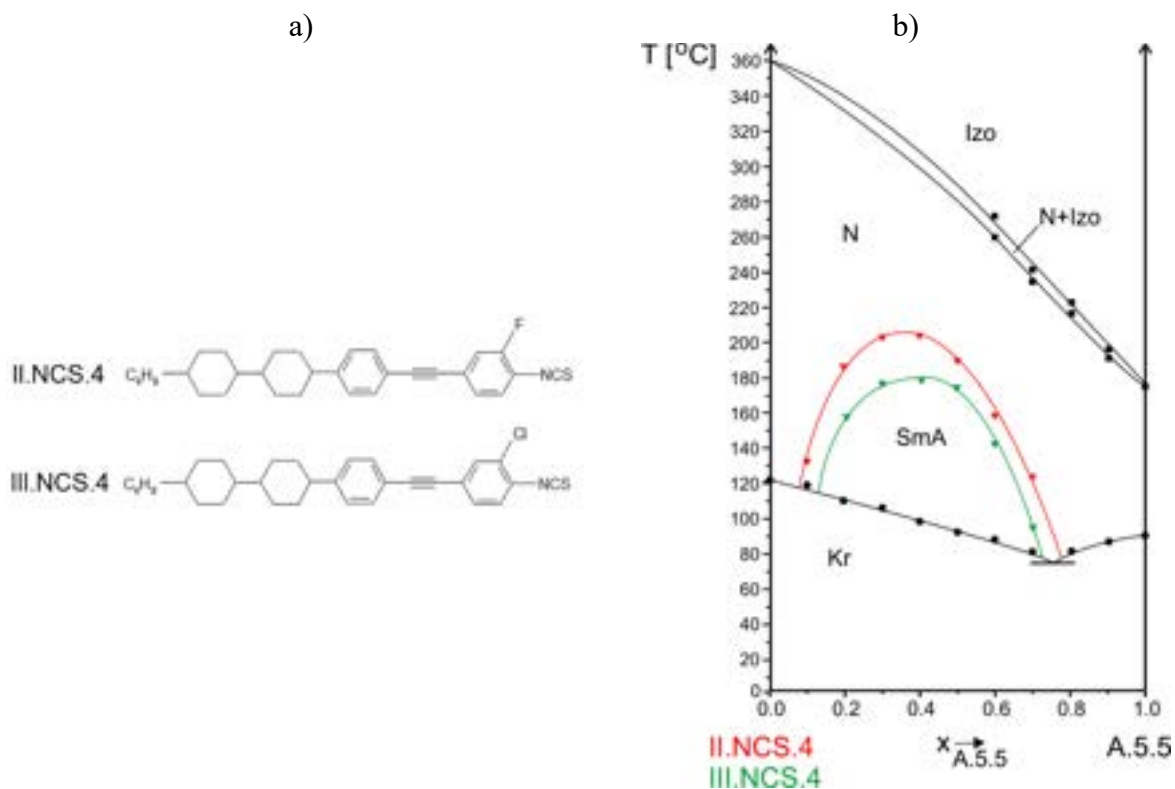
Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczki atomami fluoru na indukcję fazy SmA był badany także w układach ze związkami z terminalną grupą izotiocyjanianową. W przypadku związków podstawionych atomami fluoru w pozycji orto- względem grupy -NCS lateralne podstawienie rdzenia dodatkowymi atomami fluoru prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA, podobnie jak w przypadku związków z terminalną grupą $-\text{OCF}_3$. W przypadku pary związków I.NCS.4 i IV.NCS.4 wartość T_{max} zmniejsza się z 200°C do 178,4°C (układy I.NCS.4-A.5.5 i IV.NCS.4-A.5.5), natomiast dla związków II.NCS.4 i V.NCS.4 wartość T_{max} ulega większej zmianie, z 205°C do 162°C (układy I.NCS.4-A.5.5 i IV.NCS.4-A.5.5, Rys. 58). W przypadku związków I.NCS.4 i II.NCS.4 usunięcie jednego atomu fluoru z pozycji orto- względem grupy -NCS powoduje nieznaczne zwiększenie się indukcji fazy SmA. Jednak dla pary związków IV.NCS.4 i V.NCS.4, które są lateralnie

podstawione dwoma atomami fluoru w środkowej części cząsteczki, usunięcie jednego atomu fluoru z pozycji orto- względem grupy -NCS powoduje zmniejszenie indukcji o 16,4 stopnia. Usunięcie kolejnego atomu fluoru z położenia orto- w stosunku do grupy -NCS prowadzi do zmniejszenia się indukcji z 162°C do 138°C.

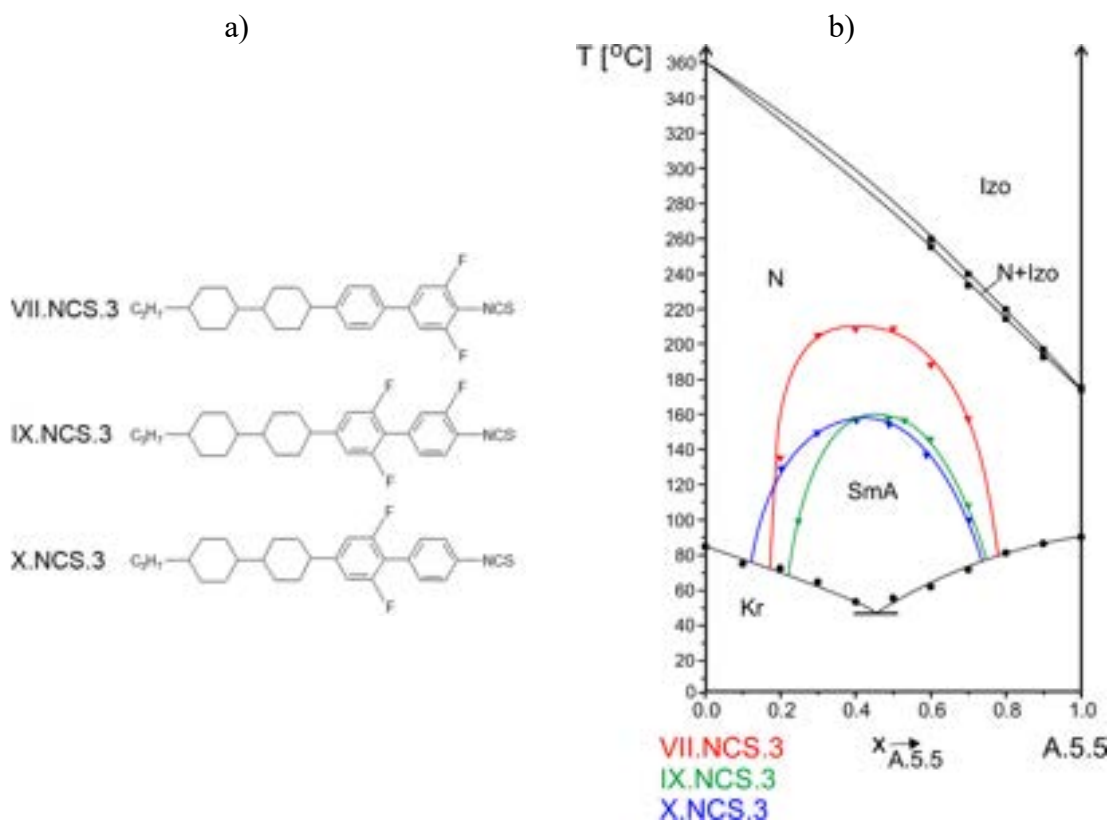


Rys. 58. Struktury związków z terminalną grupą -NCS różniące się lateralnym podstawieniem rdzenia atomami fluoru (a), wykres równowagi fazowej dla układów I, II, IV-VI.NCS.4 – A.5.5 (b).

Wpływ podstawienia rdzenia cząsteczki atomem fluoru lub chloru w pozycji orto- względem grupy izotiocyjanianowej (Rys. 59a) na indukcję fazy SmA przedstawiono na Rys. 59b. Zastąpienie atomu fluoru atomem chloru powoduje zmniejszenie się temperaturowego i stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem A.5.5 (T_{max} w układzie II.NCS.4-A.5.5 jest to 205°C, podczas gdy dla układu III.NCS.4-A.5.5 to 179°C).



Rys. 59. Struktury związków II.NCS.4 i III.NCS.4 (a), wykres równowagi fazowej dla układów II.NCS.4-A.5.5 i III.NCS.4-A.5.5 (b).



Rys. 60. Struktury związków VII.NCS.3, IX.NCS.3 i X.NCS.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układów VII.NCS.3-A.5.5, IX.NCS.3-A.5.5 i X.NCS.3-A.5.5 (b).

Wpływ podstawienia rdzenia atomami fluoru na indukcję fazy SmA w układach bicykloheksylobifenyli z terminalną grupą izotiocyjanianową ze związkiem A.5.5 przedstawiono na Rys. 60. Związek VII.NCS.3, którego rdzeń jest podstawiony dwoma atomami fluoru w terminalnym pierścieniu fenyłowym powoduje znacznie silniejszą indukcję fazy SmA niż związek X.NCS.3, podstawiony atomami fluoru w pierścieniu fenyłowym w środkowej części cząsteczki (T_{\max} w układzie VII.NCS.3-A.5.5 to 208°C, podczas gdy w układzie X.NCS.3-A.5.5 jest to 157°C). Dodanie atomu fluoru w pozycję orto- względem grupy -NCS (związki IX.NCS.3.3 i X.NCS.3) powoduje nieznaczne zmniejszenie się indukcji fazy SmA (T_{\max} zmniejsza się o 2 stopnie, ale zakres stężeń zmniejsza się o 0,1 uł. mol związku A.5.5).

6.1.3. Wpływ grupy terminalnej na indukcję fazy SmA

Innym elementem struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, którego wpływ na indukcję fazy SmA był badany, jest rodzaj polarnej grupy terminalnej. W badanych układach związków różniących się polarną grupą terminalną Y ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi zaobserwowano wpływ tych grup na temperaturowo-stężeniowego zakres indukowanej fazy SmA.

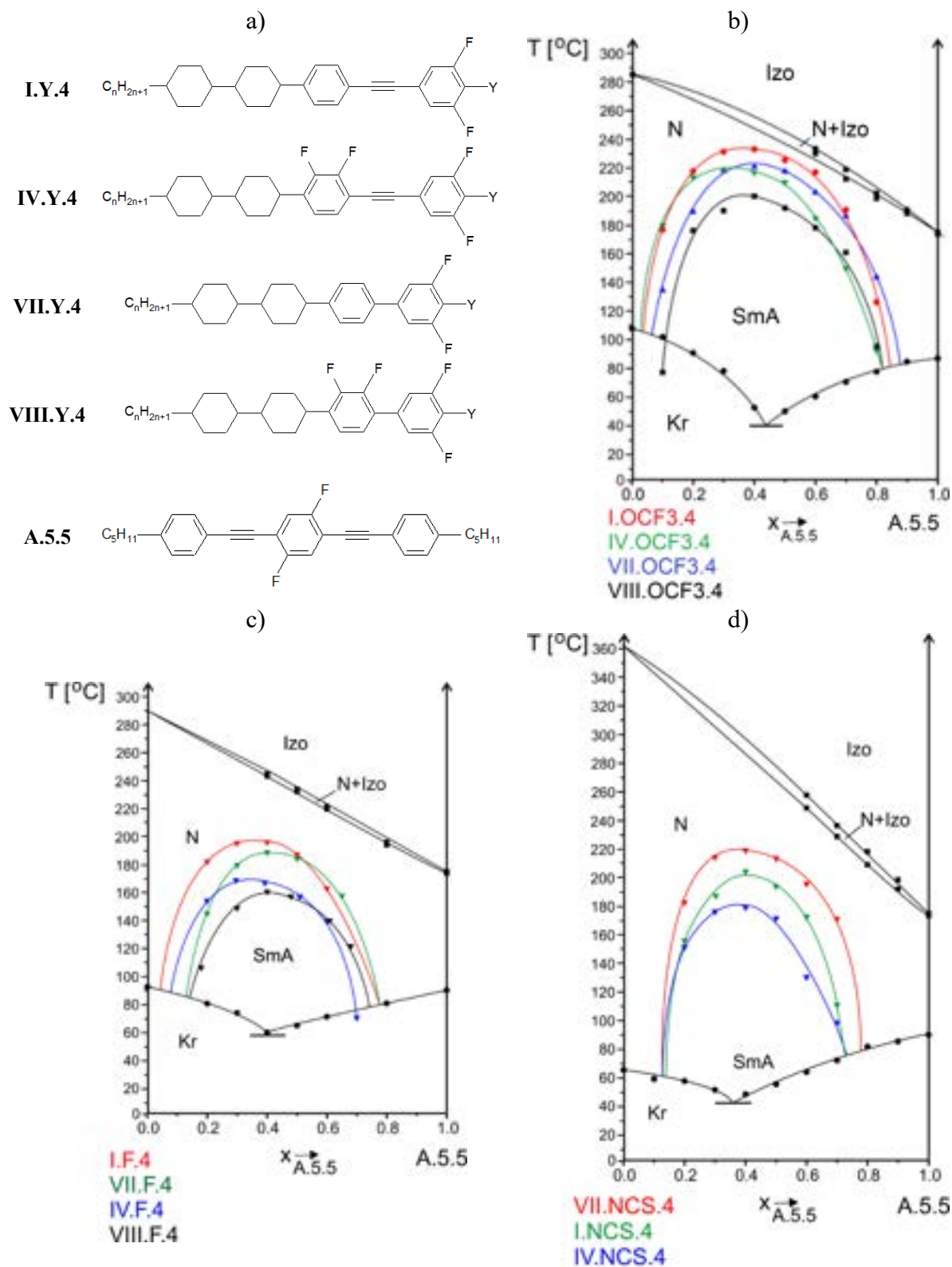
Wpływ budowy rdzenia na indukcję fazy SmA w układach związków I.Y.n, IV.Y.n, VII.Y.n oraz VIII.Y.n (struktury na Rys. 61a), gdzie $n=4$, a Y jest terminalną grupą -OCF₃, -NCS lub atomem -F, ze związkiem A.5.5 przedstawiono na Rys. 61b-d. W przypadku związków z grupą trifluorometoksyłową oraz z atomem fluoru w pozycji terminalnej najsilniejszą indukcję powoduje związek I.Y.4, którego rdzeń stanowi bicykloheksylołolan. Wśród związków z terminalną grupą -OCF₃, zarówno bicykloheksylobifenyli VII.OCF₃.4, jak i bicykloheksylołolan IV.OCF₃.4, lateralnie podstawiony atomami fluoru, powodują w układach z A.5.5 indukcję fazy SmA w mniejszym zakresie temperaturowym (Rys. 61b). Dla IV.OCF₃.4 obserwowane jest zmniejszenie indukcji o 13,8 stopnia, natomiast dla VII.OCF₃.4 o 11,7 stopnia, przy czym dla związków IV.Y.4 obserwowane jest niewielkie przesunięcie maksimum na krzywej SmA-N w stronę większego stężenia związku z polarną grupą terminalną. Zarówno usunięcie wiązania potrójnego, jak i lateralne podstawienie związku I.OCF₃.4 atomami fluoru wywiera podobny wpływ na temperaturowy zakres indukowanej fazy SmA. W przypadku związków z atomem fluoru w położeniu terminalnym usunięcie wiązania potrójnego również powoduje zmniejszenie się indukcji - indukcja fazy SmA jest słabsza o 7 stopni dla układu VII.F.4-A.5.5 niż dla układu I.F.4-A.5.5 (Rys. 61c). Dla związków z terminalnym atomem fluoru lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki dwoma atomami

fluoru (związek IV.F.4) powoduje większe zmniejszenie się indukcji fazy SmA (o 27 stopni) niż usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia cząsteczki. Zarówno dla związku z grupą -OCF₃, jak i z atomem fluoru w pozycji terminalnej, najsłabszą indukcję zaobserwowano w układach ze związkami VIII.Y.4, których rdzenie, bicykloheksylobifenyle, są podstawione dwoma dodatkowymi atomami fluoru.

Związki z terminalną grupą -NCS różnią się istotnie od związków z grupą -OCF₃ lub terminalnym atomem -F pod względem zależności indukcji od budowy rdzenia. W przypadku tych związków usunięcie wiązania podwójnego z rdzenia cząsteczkowego skutkuje zwiększeniem się indukcji fazy SmA w układzie ze związkiem A.5.5 o 18,9 stopnia (Rys. 61d), a najsilniejsza indukcja fazy SmA jest obserwowana dla bicykloheksylobifenylu VII.NCS.4. Podobnie, jak w przypadku związków z Y = -OCF₃ i -F, lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki bicykloheksylostanu dwoma atomami fluoru prowadzi do zmniejszenia się temperaturowego zakresu indukcji fazy SmA, w tym przypadku o 21,6 stopnia (IV.NCS.4-A.5.5).

Dla związków o takiej samej strukturze rdzenia, ale różniących się polarną grupą terminalną zbadano wpływ grupy terminalnej na temperaturowo-stężeniowy zakres indukcji fazy SmA w ich układach ze związkiem A.5.5. W badanych układach związków należących do szeregów I.Y.n, IV.Y.n, VII.Y.n oraz VIII.Y.n, gdzie Y = -OCF₃, -NCS, -F, n=4, tendencje do indukowania fazy SmA w układach tych związków z A.5.5 zmniejszają się w następującej kolejności grup terminalnych Y: -OCF₃ > -NCS > -F, dla takiej samej długości łańcucha alkilowego n.

W układach czteropierścieniowych związków różniących się polarną grupą terminalną Y ze związkiem A.5.5 na stężenie, przy którym indukowana faza SmA osiąga maksymalną stabilność termiczną ma wpływ rodzaj terminalnej grupy funkcyjnej. W przypadku związków z grupą izotiocyanianową należących do szeregów I, IV, VII.NCS.n w układach ze związkiem A.5.5 maksimum na krzywej przejścia fazowego SmA-N występuje przy stężeniu 0,4 uł. mol. A.5.5 (Tab. 16). Związki z terminalną grupą trifluorometoksyłową, których rdzeń zawiera wiązanie potrójne (I.OCF₃.n i IV.OCF₃.n) w układach ze związkiem A.5.5 powodują indukcję fazy SmA z maksimum przy stężeniu 0,3-0,35 uł. mol. A.5.5. Usunięcie wiązania potrójnego (związki VII.OCF₃.n i VIII.OCF₃.n) prowadzi do nieznacznego przesunięcia się maksimum na krzywej przejścia fazowego SmA-N w układach z A.5.5 do stężenia 0,4 uł. mol. związku A.5.5. W układach czteropierścieniowych związków z atomem fluoru w pozycji terminalnej z bistolaniem A.5.5 maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy SmA występuje przy stężeniu w zakresie 0,3-0,4 uł. mol. związku A.5.5.



Rys. 61. Struktury związków I.Y.4, IV.Y.4, VII.Y.4, VIII.Y.4 i A.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów I, IV, VII, VIII.OCF₃.4 - A.5.5 (b), I, IV, VII, VIII.F.4 - A.5.5 (c), I, IV, VII.NCS.4 - A.5.5 (d).

Tab. 16. Porównanie temperatur i stężeń maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków różniących się polarną grupą terminalną ze związkiem A.5.5.

Związek	n	Y					
		-OCF ₃		-NCS		-F	
		T _{max} [°C]	X _{max} [uł. mol. A.5.5]	T _{max} [°C]	X _{max} [uł. mol. A.5.5]	T _{max} [°C]	X _{max} [uł. mol. A.5.5]
I.Y.n	2	210,0	0,35				
	3	230,0	0,35				
	4	232,0	0,35	200,0	0,4	195,0	0,35
	5	234,0	0,35	202,5	0,4		
IV.Y.n	2	190,0	0,35	140,8	0,4		
	3	210,0	0,3	162,2	0,4		
	4	218,2	0,3	178,4	0,4	168,0	0,4
	5	223,7	0,3	185,0	0,4		
VII.Y.n	2	198,6	0,4	195,3	0,4		
	3	219,2	0,4	208,0	0,4	175,0	0,4
	4	220,3	0,4	218,9	0,4	188,0	0,3
	5	224,6	0,4	220,0	0,4		
VIII.Y.n	2	169,8	0,4				
	3	193,0	0,4			140,0	0,4
	4	199,7	0,4			160,0	0,4
	5	205,0	0,4				

Na Rys. 62a, b przedstawiono wykresy równowagi fazowej dla układów bicykloheksylotolanów I.Y.n, gdzie Y= -OCF₃, -NCS, F; n=4, 5. Zarówno dla n=4, jak i n=5, związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową indukuje w układach z A.5.5 fazę SmA w najszerszym zakresie temperaturowo-stężeniowym. Zastąpienie grupy -OCF₃ grupą -NCS powoduje zmniejszenie się zakresu stężenia i temperatury, w którym indukowana jest faza SmA. W przypadku związków z n=4 obecność atomu fluoru w pozycji terminalnej powoduje zmniejszenie się zakresu temperaturowego indukowanej fazy SmA o 5 stopni, w porównaniu ze związkiem z grupą -NCS, ponadto dla związku I.F.4 obserwowane jest niewielkie przesunięcie stężenia maksymalnej stabilności fazy SmA w stronę większego stężenia związku z atomem fluoru w pozycji terminalnej (Tab. 16).

Porównanie indukcji fazy SmA w układach związków IV.Y.n (Y= -OCF₃, -NCS, -F; n=4, 5) przedstawiono na Rys. 62c, d. W przypadku tych związków, również dla Y=-OCF₃ obserwuje się indukcję fazy SmA w najszerszym zakresie temperatury i stężenia. Obecność grupy izotiocyanianowej w pozycji terminalnej powoduje znaczne zmniejszenie się indukcji oraz

przesunięcie stężenia maksymalnej stabilności fazy SmA do 0,4 uł. mol. związku A.5.5 (Tab. 16). Związek z atomem fluoru w położeniu terminalnym (IV.F.4) powoduje najsłabszą indukcję w układzie z A.5.5 wśród związków IV.Y.4.

Na Rys. 62e, f zostały pokazane wykresy równowagi fazowej dla układów bicykloheksylobifenyli VII.Y.n (Y= -OCF₃, -NCS, -F; n=4, 5) z bistolanem A.5.5. W przeciwieństwie do bicykloheksyloctolanów I.Y.n oraz IV.Y.n, dla bicykloheksylobifenyli VII.Y.n obserwowana jest niewielka różnica w temperaturowym zakresie indukcji fazy SmA dla związków z terminalnymi grupami -OCF₃ i -NCS. Obecność grupy trifluorometoksyłowej w pozycji terminalnej powoduje najsilniejszą indukcję fazy SmA, a zastąpienie jej grupą izotiocyjanianową skutkuje zmniejszeniem się indukcji odpowiednio o 0,3 i 2,1 stopnia dla n=4 i n=5. Związek VII.F.4 odznacza się znacznie mniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w układzie z A.5.5 w porównaniu ze związkami VII.OCF₃.4 i VII.NCS.4.

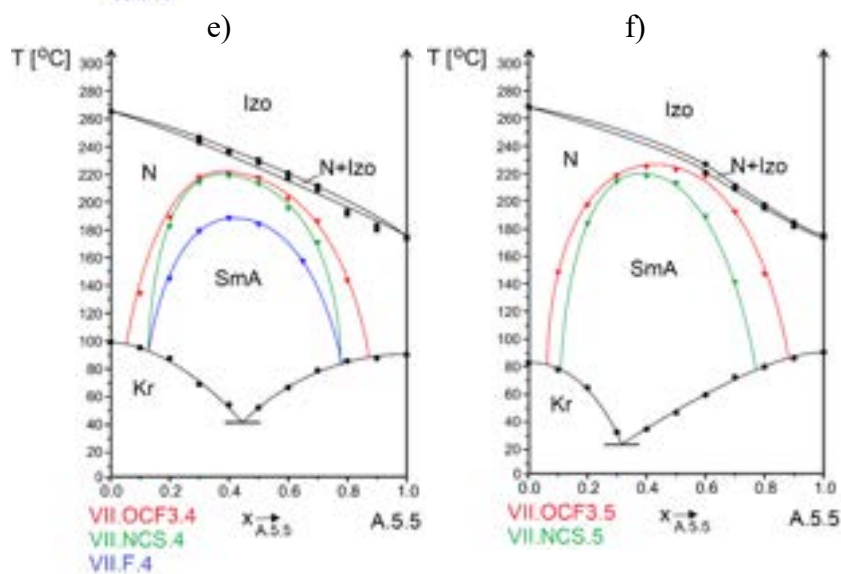
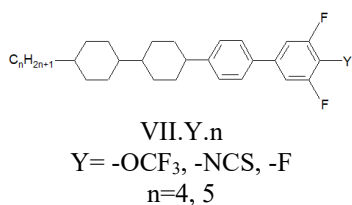
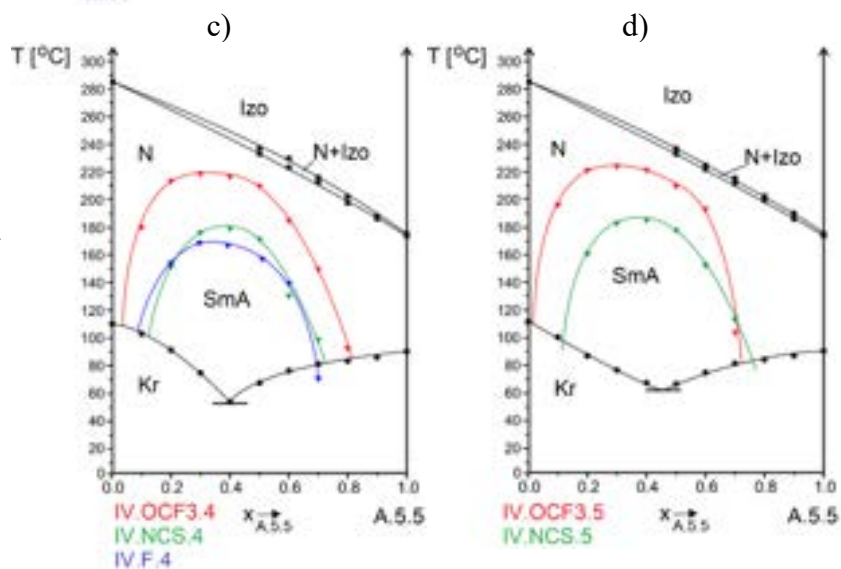
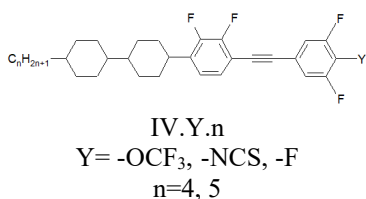
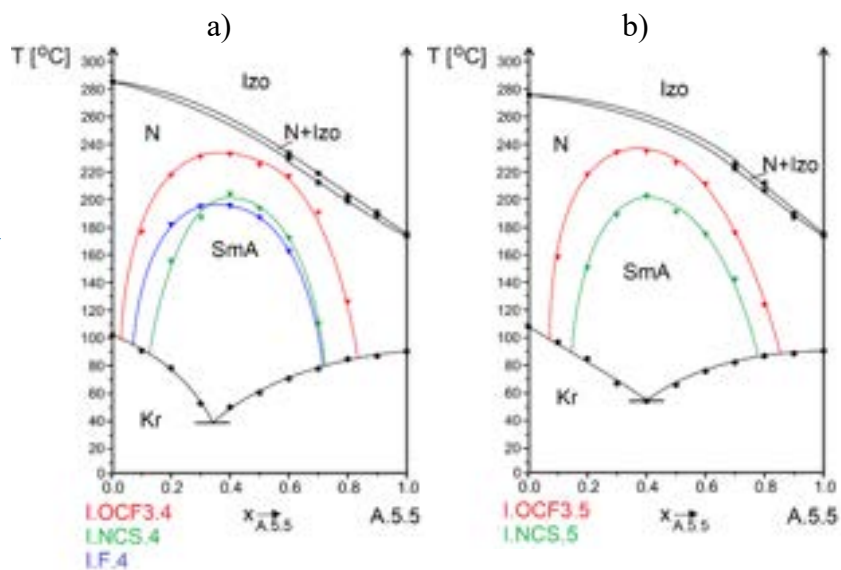
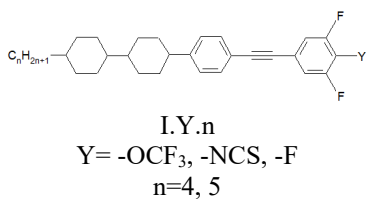
Wpływ grupy terminalnej na indukcję fazy SmA zbadano również dla bicykloheksylobifenyli VII.Y.n, VIII.Y.n i X.Y.n, gdzie n=3, które różnią się podstawieniem rdzenia cząsteczkowego atomami fluoru. Wśród związków VII.Y.n o długości łańcucha alkilowego n=3 mieszalność w układach z A.5.5 badano dla związków z następującymi podstawnikami terminalnymi Y: -OCF₃, -NCS, -CN, -F, -H (Rys. 63b). Najsilniejszą indukcję fazy SmA zaobserwowano dla związku z terminalną grupą trifluorometoksyłową, obecność grupy izotiocyjanianowej w pozycji terminalnej powodowała niewielkie zmniejszenie się zarówno temperaturowego, jak i stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA. Podstawienie rdzenia cząsteczki atomem fluoru w pozycji terminalnej powoduje znaczne zmniejszenie się indukcji, przy czym dla Y=-OCF₃, -NCS, i -F maksimum na krzywej przejścia fazowego SmA-N występuje przy takim samym stężeniu (0,4 uł. mol. związku A.5.5). Obecność w pozycji terminalnej atomu wodoru bądź grupy cyjanowej skutkuje niewielkim zmniejszeniem się temperaturowego zakresu indukcji w porównaniu ze związkiem VII.F.3 (T_{max} w układach VII.H.3-A.5.5 oraz VII.CN.3-A.5.5 to 170°C, podczas gdy w układzie VII.F.3-A.5.5 jest to 175°C). W przypadku układu ze związkiem VII.H.3 widoczne jest przesunięcie stężenia, przy którym indukcja występuje w najszerszym zakresie temperaturowym (T_{max}) w stronę mniejszej zawartości związku z niepolarnymi grupami terminalnymi (0,3 uł. mol. A.5.5), natomiast dla układu ze związkiem z terminalną grupą cyjanową obserwuje się przesunięcie maksimum w stronę większej zawartości związku A.5.5 (0,6 uł. mol. A.5.5). W przypadku układu VII.F.3-A.5.5, przy stężeniach 0,2-0,7 uł. mol A.5.5, zaobserwowano dodatkowo indukcję fazy SmC z maksimum przy 122°C dla stężenia 0,5 uł. mol. A.5.5.

Porównanie indukcji fazy SmA w układach związków VIII.Y.3, gdzie Y= -OCF₃, -CN, -F, -H ze związkiem A.5.5 przedstawiono na Rys. 63c. W układzie VIII.OCF₃.3-A.5.5 zaobserwowano znacznie silniejszą indukcję fazy SmA niż w przypadku związków z -F, -H, -CN w pozycji terminalnej. Maksimum na krzywej SmA-N, podobnie jak w układach VII.Y.3-A.5.5, jest przesunięte w stronę mniejszego stężenia związku z niepolarnymi grupami terminalnymi (0,3 uł. mol. A.5.5) dla Y=-H, natomiast dla Y=-CN w stronę większego stężenia związku A.5.5 (0,6 uł. mol. A.5.5). W przypadku układów VIII.OCF₃.3-A.5.5 oraz VIII.F.4 maksimum występuje przy stężeniu 0,4 uł. mol. związku A.5.5.

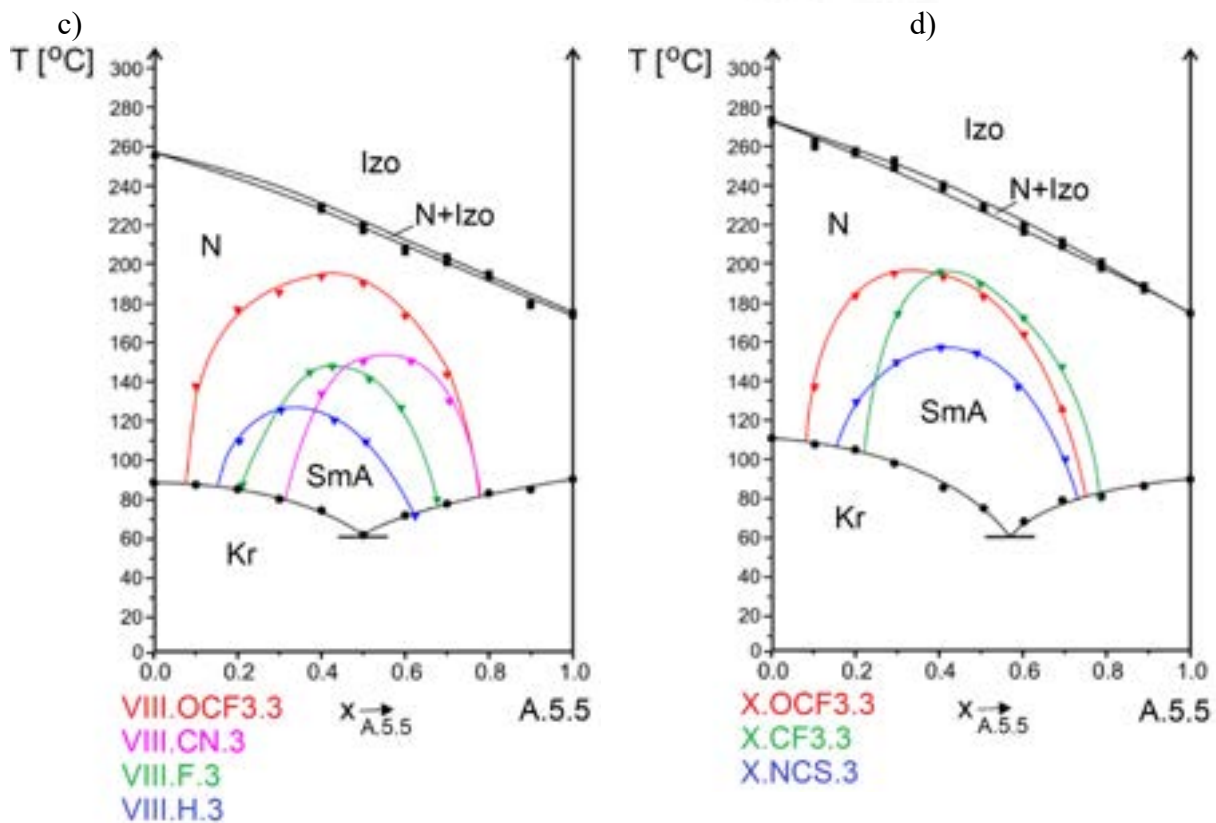
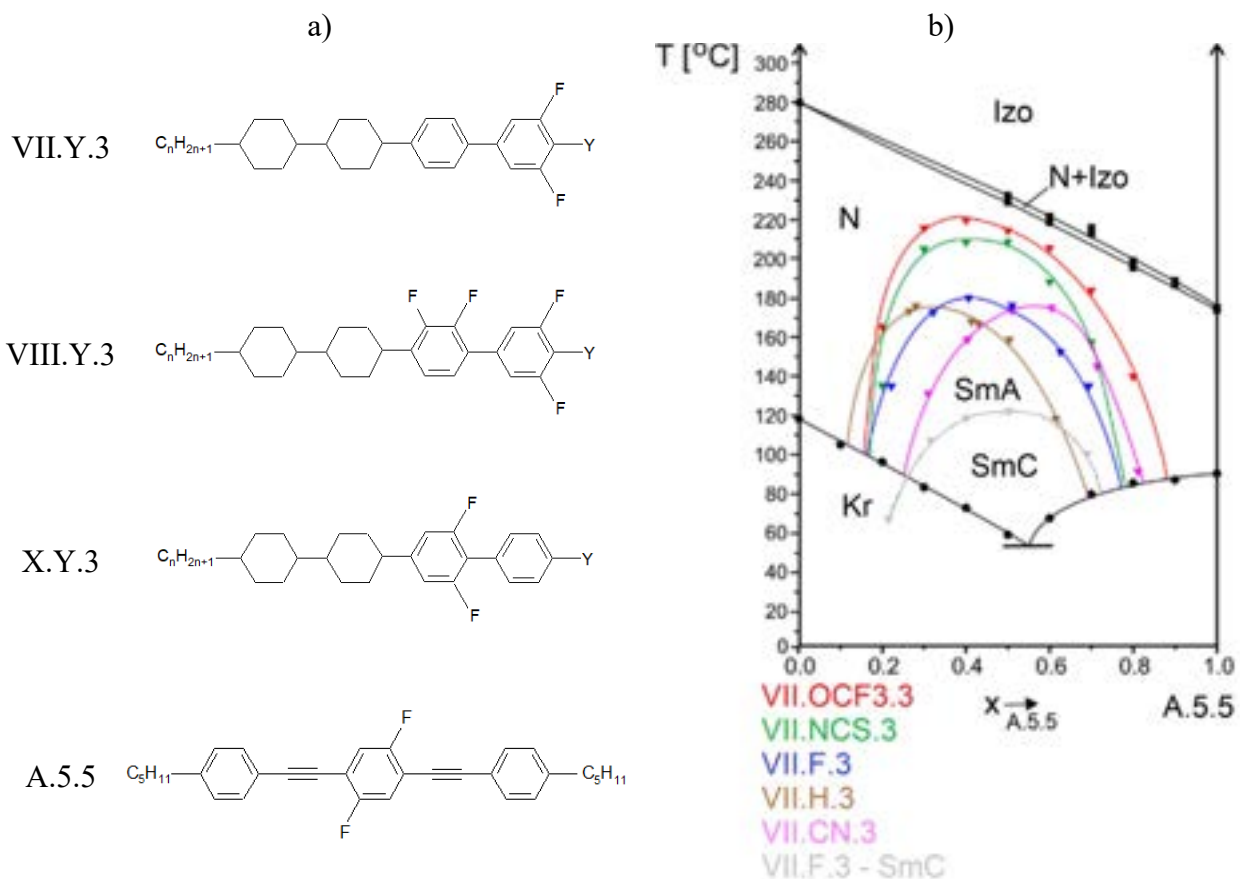
Wykres równowagi fazowej dla układów X.Y.3-A.5.5, gdzie Y= -OCF₃, -CF₃, -NCS zaprezentowano na Rys. 63d. Również w tym przypadku związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową odznacza się najsilniejszą tendencją do indukowania fazy SmA. Związek z terminalną grupą trifluorometylową w układzie z A.5.5 powoduje indukcję w zbliżonym zakresie temperatur (T_{\max} zmniejsza się 0,2 stopnia), lecz w węższym zakresie stężeń, z maksimum przesuniętym w stronę większego stężenia związku A.5.5 (Tab. 17). Związek z grupą izotiocyanianową w pozycji terminalnej powoduje najslabszą indukcję fazy SmA.

Tab. 17. Porównanie temperatur i stężeń maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków VII.Y.3, VIII.Y.3 i X.Y.3 ze związkiem A.5.5.

Związek	Y	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. A.5.5]
VII.Y.3	-OCF ₃	219,2	0,4
	-NCS	208	0,4
	-CN	170	0,6
	-F	175	0,4
	-H	170	0,3
VIII.Y.3	-OCF ₃	193	0,4
	-CN	149	0,6
	-F	140	0,4
	-H	120	0,3
X.Y.3	-OCF ₃	196	0,3
	-CF ₃	194	0,4
	-NCS	157	0,4



Rys. 62. Wykres równowagi fazowej dla układów I.Y.4-A.5.5 (a), I.Y.5-A.5.5 (b), IV.Y.4-A.5.5 (c), IV.Y.5-A.5.5 (d), VII.Y.4-A.5.5 (e), VII.Y.5-A.5.5 (f), Y = -OCF₃, -NCS, -F.



Rys. 63. Struktury związków VII.Y.3, VIII.Y.3, X.Y.3 i A.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów VII.Y.3-A.5.5 (b), VIII.Y.3-A.5.5 (c), X.Y.3-A.5.5 (d),
Y = -OCF₃, -CF₃, -NCS, -CN, -F, -H.

Mieszalność związków VII.Y.3, różniących się podstawnikiem terminalnym Y badano również w układach z innymi związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi: terfenylami C.5.5 i T.5.5 (Rys. 64a, b) oraz tolanami H.5.2 i W.5.2 (Rys. 64c, d). Wykorzystane tolan i terfenyle różniły się lateralnym podstawieniem rdzenia cząsteczek atomami fluoru bądź grupą cyjanową. W Tab. 18 i Tab. 19 zamieszczono odpowiednio stężenia i temperatury odpowiadające maksimum na krzywej przejścia fazowego SmA-N dla poszczególnych układów, gdzie symbolem „*” oznaczono układy, w których oprócz fazy SmA indukowane są wyżej uporządkowane fazy smektyczne (SmE), natomiast „-” oznacza brak indukcji faz smektycznych w danym układzie.

W układach związków VII.Y.3 z terfenylem C.5.5 związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową charakteryzuje się najsilniejszą tendencją do indukowania fazy SmA wśród związków VII.Y.3. Obecność grupy izotiocyjanianowej z pozycji terminalnej powoduje zmniejszenie się indukcji o 21 stopni. W przypadku związku VII.H.3, obserwuje się indukcję fazy SmA w zakresie temperaturowym zbliżonym do obserwowanego dla związku VII.NCS.3, z maksimum przesuniętym w stronę większego stężenia związku VII.H.3 (0,3 uł. mol. C.5.5). Podstawienie rdzenia cząsteczki w pozycji terminalnej atomem fluoru prowadzi do niewielkiego zmniejszenia się temperaturowego zakresu indukcji fazy SmA, w porównaniu ze związkami VII.NCS.3 (o 5 stopni) i VII.H.3 (o 3 stopnie). Najsłabszą indukcję fazy SmA zaobserwowano w przypadku związku z terminalną grupą cyjanową VII.CN.3, terminalne podstawienie rdzenia grupą -CN prowadzi ponadto do przesunięcia się maksimum na krzywej przejścia fazowego SmA-N w stronę większego stężenia związku C.5.5 (0,7 uł. mol. C.5.5).

W układach związków VII.Y.n z terfenylem T.5.5, utworzona zostaje tylko faza SmA, nie obserwowano natomiast indukcji wyżej uporządkowanych faz smektycznych (Rys. 64b). W układach związków VII.Y.3 z tolanem W.5.2 we wszystkich przypadkach indukowana jest faza SmA, czemu towarzyszy indukcja wyżej uporządkowanej fazy SmE w niższych temperaturach w każdym układzie (Rys. 64c). W układach VII.Y.3-H.5.2, tylko dla Y=-H, indukcji fazy SmA towarzyszy tworzenie się fazy SmE, natomiast w układzie VII.CN.3-H.5.2 nie zaobserwowano indukcji żadnej fazy smektycznej. Tendencja związków VII.Y.3, różniących się podstawnikiem terminalnym Y, do indukowania faz smektycznych zmniejsza się w kolejności zaprezentowanej w Tab. 20. Kolejność ustalona dla układów z terfenylami i tolanami różni się od tej dla bistolanu A.5.5.

Analizując wyniki przedstawione w Tab. 20 dla związków VII.Y.3 mieszanych z różnymi związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi widoczne jest, że związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową charakteryzuje się najsilniejszą tendencją do indukowania fazy SmA

w układach ze związkami różniącymi się budową rdzenia i podstawnikami lateralnymi, natomiast związek z terminalną grupą cyjanową powoduje najslabszą indukcję. W przypadku grupy -NCS tendencja do indukowania fazy SmA zależy od struktury związku z niepolarnymi grupami terminalnymi, z którym jest mieszany. W układach ze związkami W.5.2 i H.5.5 tendencja do indukowania fazy SmA związku z grupą -NCS jest znacznie mniejsza niż związków z atomami fluoru lub wodoru w pozycji terminalnej.

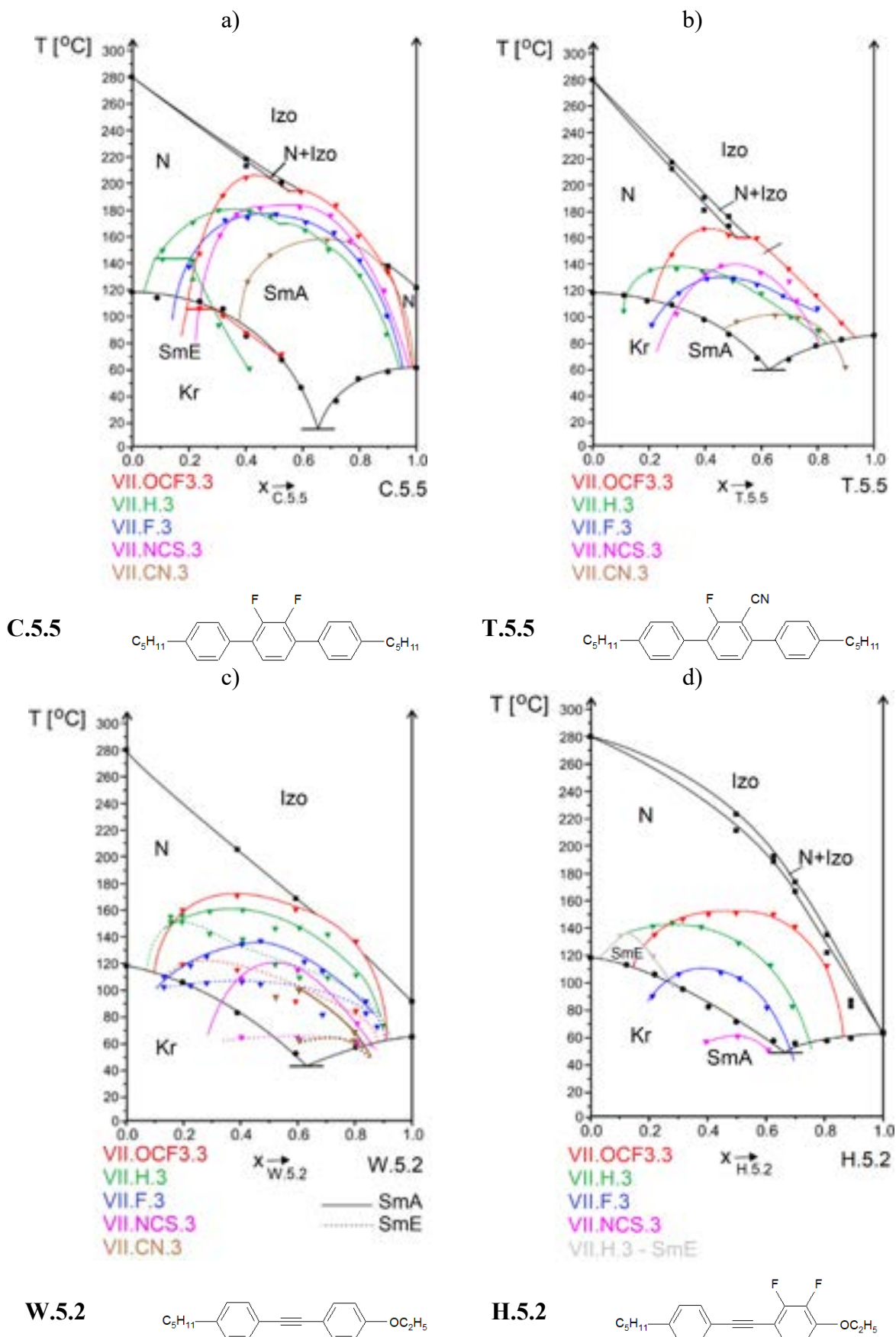
W układach VII.H.3-W.5.2 i VII.H.3-H.5.2 indukcja fazy SmA jest wyraźnie silniejsza niż indukcja obserwowana w układach VII.F.3 z terfenylami, natomiast w układach VII.H.3 i VII.F.3 z A.5.5 dla związku z terminalnym atomem fluoru obserwowano nieznacznie silniejszą indukcję niż dla VII.H.3. Wpływ grupy terminalnej związków VII.Y.3 w układach ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi ulega zmianie w zależności od struktury związku z niepolarnymi grupami terminalnymi, z którym mieszane są związki VII.Y.3. W każdej parze związków różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia (terfenyle C.5.5 i T.5.5 oraz tołany H.5.2 i W.5.2) nie obserwuje się zmiany kolejności grup terminalnych, z którą zmienia się indukcja. Stężenie, przy którym osiągnęte jest maksimum termicznej stabilności fazy SmA jest zależne od grupy terminalnej Y związków VII.Y.3, dla Y=-H jest to 0,3 uł. mol., dla -OCF₃, -NCS -F to 0,4-0,5 uł. mol., natomiast dla Y=-CN to 0,6-0,7 uł. mol. związki z niepolarnymi grupami terminalnymi (Tab. 18).

Tab. 18. Stężenie odpowiadające T_{\max} dla fazy SmA w układach ze związkami VII.Y.3 [ułamek molowy związku A.5.5/C.5.5/T.5.5/W.5.2/H.5.2].

Związek	A.5.5	C.5.5	T.5.5	W.5.2	H.5.2
VII.H.3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
VII.F.3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4
VII.OCF ₃ .3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
VII.NCS.3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
VII.CN.3	0,6	0,7	0,7	0,6	-

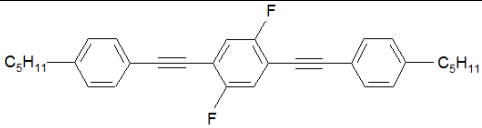
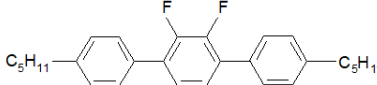
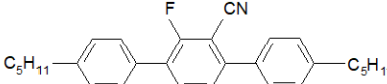
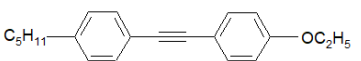
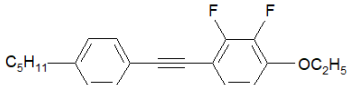
Tab. 19. T_{\max} dla fazy SmA w układach ze związkami VII.Y.3 [°C].

Związek	A.5.5	C.5.5	T.5.5	W.5.2	H.5.2
VII.H.3	170,0	180,0*	137,0	158,0*	143,0*
VII.F.3	175,0	177,0	128,0	136,0*	106,0
VII.OCF ₃ .3	219,2	203,0*	167,0	170,0*	150,0
VII.NCS.3	208,0	182,0	138,0	114,0*	59,0
VII.CN.3	170,0	158,0	101,0	100,0*	-



Rys. 64. Wykres równowagi fazowej dla układów VII.Y.3 (Y= OCF₃, -NCS, -CN, -F, -H) ze związkem C.5.5 (a), T.5.5 (b), W.5.2 (c) i H.5.2 (d),

Tab. 20. Porównanie wpływu podstawnika terminalnego Y związków VII.Y.3 na indukcję fazy SmA w układach związków z niepolarnymi grupami terminalnymi.

Związek	Struktura	Wpływ -Y na indukcję
A.5.5		$-\text{OCF}_3 > -\text{NCS} > -\text{F} > -\text{H} \approx -\text{CN}$
C.5.5		$-\text{OCF}_3 > -\text{NCS} \approx -\text{H} > -\text{F} > -\text{CN}$
T.5.5		$-\text{OCF}_3 > -\text{NCS} \approx -\text{H} > -\text{F} > -\text{CN}$
W.5.2		$-\text{OCF}_3 > -\text{H} > -\text{F} > -\text{NCS} > -\text{CN}$
H.5.2		$-\text{OCF}_3 > -\text{H} > -\text{F} > -\text{NCS}$

Wpływ polarnej grupy terminalnej badano również w układach ze związkami trójpiścieniowymi XI.Y.5. Na Rys. 65a przedstawiono strukturę związków XI.Y.5 różniących się polarną grupą terminalną Y= -OCF₃ i -NCS oraz struktury związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, w układach, z którymi badano mieszalność związków XI.OCF₃.5 oraz XI.NCS.5.

Porównanie indukcji w układach XI.Y.5-A.5.5 przedstawiono na Rys. 65b. W układzie ze związkiem z terminalną grupą trifluorometoksyłową obserwowana jest indukcja fazy SmA, dla której T_{max} wynosi 128°C przy stężeniu 0,45 uł. mol. związku A.5.5 (Tab 21 i Tab. 22). Zastąpienie grupy -OCF₃ grupą -NCS powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA w układzie z A.5.5 (T_{max} jest przy stężeniu 0,4 uł. mol. A.5.5 i wynosi 112°C). Na Rys. 65c, d, e przedstawiono wykresy równowagi fazowej związków XI.Y.5 ze związkami, których rdzenie są lateralnie podstawione atomami fluoru, odpowiednio G.5.2, H.5.4 i M.5.4. We wszystkich przypadkach związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową indukuje fazę SmA w zakresie temperaturowo-stężeniowym znacznie szerszym niż związek z terminalną grupą izotiocyanianową. Temperatura maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI.Y.5 z cykloheksylotolanem G.5.2 jest osiągnięta przy stężeniu 0,6 uł. mol. G.5.2, natomiast w układach z tolanem H.5.4 przy stężeniu 0,4-0,45 uł. mol. H.5.4. W układach XI.Y.5 z tolanami H.5.n o mniejszej długości łańcucha alkoksyłowego (H.5.2 i H.5.3) indukcja fazy SmA obserwowana jest w przypadku związku z terminalną grupą -OCF₃, a zastąpienie jej grupą izotiocyanianową prowadzi do zaniku indukcji (Tab. 21). W układach związków XI.Y.5 z tolanami należącymi do szeregu K.3.n również tylko związek z terminalną grupą

trifluorometoksyłową wykazuje tendencję do indukowania fazy SmA, zjawisko indukcji nie jest obserwowane w układach XI.NCS.4-K.3.n. W przypadku układów XI.Y.5 z bifenyłami M.5.n (gdzie n=2, 4), homolog o krótszym łańcuchu alkoksylowym (M.5.2) powoduje indukcję fazy SmA tylko ze związkiem z terminalną grupą -OCF₃, natomiast związek M.5.4 o dłuższym łańcuchu alkoksylowym powoduje indukcję zarówno z XI.OCF₃.5, jak i XI.NCS.5.

Wykres równowagi fazowej dla układów XI.Y.5 z fenylotolanem z lateralną grupą cyjanową R.5.5 jest widoczny na Rys. 65f. Oba związki XI.Y.5 w układzie z R.5.5 indukują fazę SmA z maksimum termicznej stabilności przy równomolowym stężeniu związków. Faza SmA indukowana w układzie XI.OCF₃.5-R.5.5 odznacza się szerszym zakresem temperaturowo-stężeniowym niż w układzie XI.NCS.5-R.5.5, w układzie XI.OCF₃.5-R.5.5 obserwowane jest też bezpośrednie przejście fazowe pomiędzy fazą SmA a fazą izotropową w zakresie stężeń 0,3-0,6 uł. mol. R.5.5. W układach cykloheksylotolanów XI.Y.5 z terfenylem T.5.5, którego rdzeń cząsteczkowy jest lateralnie podstawiony grupą cyjanową, związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową wykazuje silniejszą tendencję do indukowania fazy SmA niż związek z grupą izotiocyjanianową (T_{max} w układach XI.OCF₃.4-T.5.5 oraz XI.NCS.5-T.5.5 wynoszą odpowiednio 119 i 106°C, Tab. 21). Jedynie w układach XI.Y.5 ze związkiem N.5.2 w żadnym przypadku nie obserwowano indukcji fazy SmA. Cykloheksylotolan XI.OCF₃.5 odznacza się, w porównaniu do XI.NCS.5 znacznie silniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w układach ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi, różniącymi się zarówno budową rdzenia, podstawnikami lateralnymi i długością łańcuchów alkilowych bądź alkoksylowych. Stężenie, w którym zostaje osiągnięte maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy SmA jest identyczne dla obu terminalnych grup funkcyjnych (np. w układach z G.5.2, R.5.5) lub różni się nieznacznie (różnica wynosi do 0,1 uł. mol. związku z niepolarnymi grupami terminalnymi).

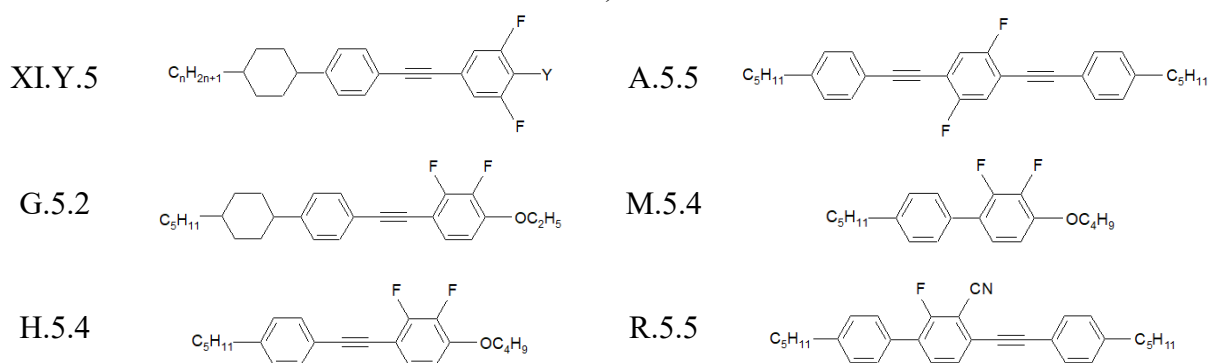
Tab. 21. Porównanie temperatur maksymalnej stabilności fazy SmA w układach ze związkami XI.Y.5 i XVI.Y.5, Y=-OCF₃, -NCS, -CN.

Związek	A.5.5	P.5.5	R.5.5	T.5.5	G.5.2	H.5.2	H.5.3	H.5.4	K.3.3	K.3.4	K.3.5	M.5.2	M.5.4	N.5.2
XI.OCF ₃ .5	128,0	181,0	148,0	119,0	152,5	97,5	99,0	102	58,9	62,7	68,9	65,0	78,0	-
XI.NCS.5	112,0		137,0	106,0	102,7	-	-	57,6	-	-	-	-	35,4	-
XVI.NCS.5	131,0	177,0	143,0	108,0										
XVI.CN.5	101,0	162,0	147,0	71,0				27,6						

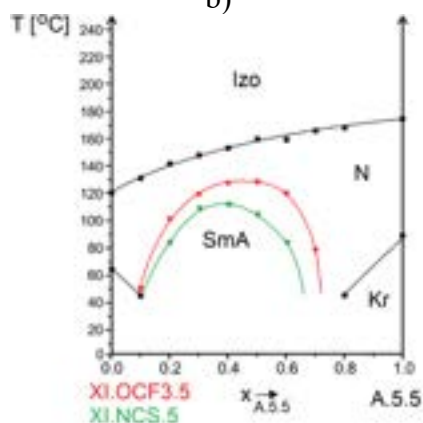
Tab. 22. Porównanie stężeń maksymalnej stabilności termicznej fazy SmA w układach ze związkami XI.Y.5 i XVI.Y.5, Y=-OCF₃, -NCS, -CN.

Związek	A.5.5	P.5.5	R.5.5	T.5.5	G.5.2	H.5.2	H.5.3	H.5.4	K.3.3	K.3.4	K.3.5	M.5.2	M.5.4	N.5.2
XI.OCF ₃ .5	0,45	0,6	0,5	0,4	0,6	0,35	0,35	0,45	0,3	0,4	0,3	0,7	0,5	-
XI.NCS.5	0,4		0,5	0,5	0,6	-	-	0,4	-	-	-	-	0,6	-
XVI.NCS.5	0,45	0,55	0,4	0,5										
XVI.CN.5	0,6	0,65	0,6	0,7				0,6						

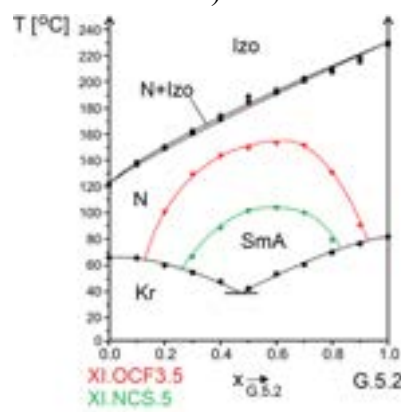
a)



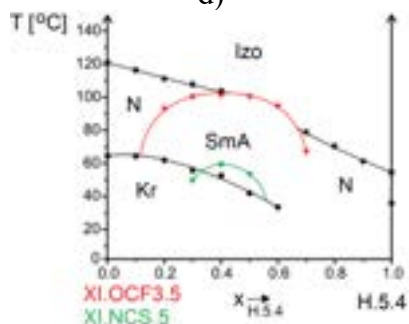
b)



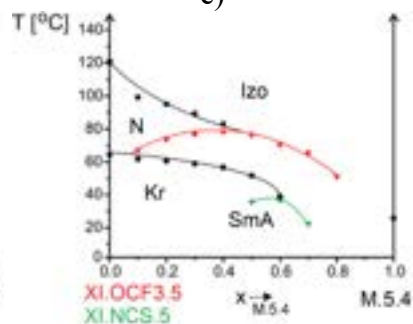
c)



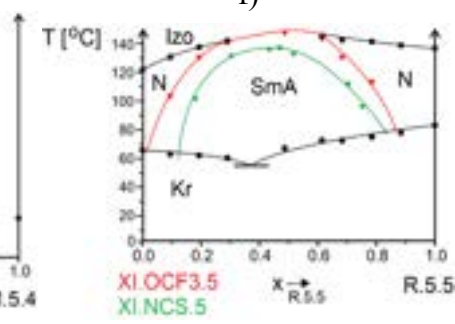
d)



e)



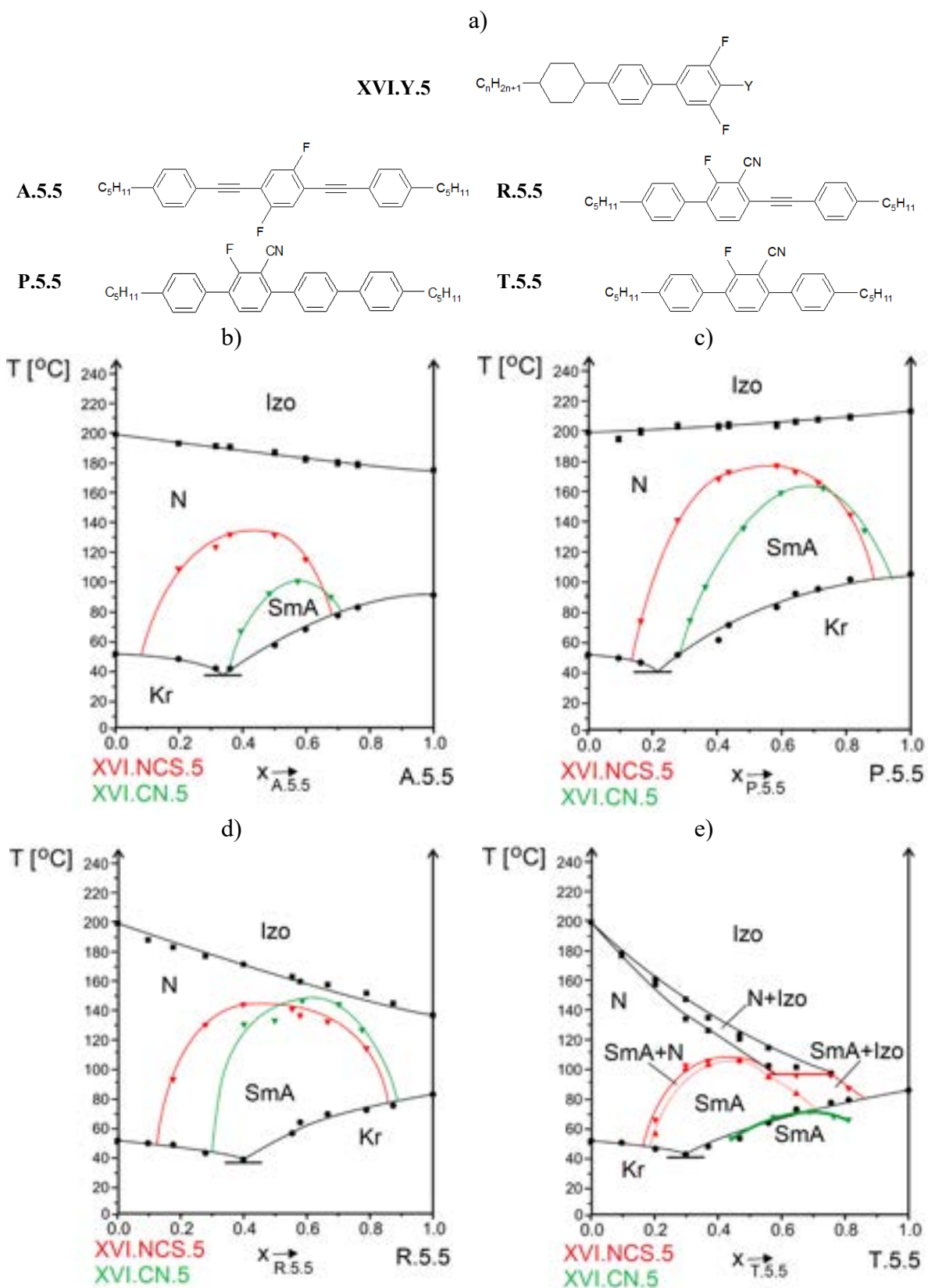
f)



Rys. 65. Struktury związków XI.Y.5 (Y= -OCF₃, -NCS), A.5.5, G.5.2, H.5.4, M.5.4, R.5.5 (a), wykresy równowagi fazowej dla układów XI.Y.5 ze związkiem A.5.5 (b), G.5.2 (c), H.5.4 (d), M.5.4 (e) i R.5.5 (f).

Wpływ polarnych grup terminalnych został również zbadany w układach cykloheksylobifenyli XVI.Y.5 (Y=NCS, -CN) z różnymi związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Strukturę cykloheksylobifenyli XVI.Y.5, gdzie Y=-NCS, -CN, a także związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, które wykorzystano do badania mieszalności w układach z XVI.Y.5: A.5.5, P.5.5, R.5.5 i T.5.5 zaprezentowano na Rys. 66a. Na Rys. 66b przedstawiono wykres równowagi fazowej dla układów XVI.Y.5-A.5.5. Związek z terminalną grupą izotiocyanianową powoduje znacznie silniejszą indukcję fazy SmA niż związek z terminalną grupą cyjanową, T_{\max} w układach XVI.NCS.5-A.5.5 oraz XVI.CN.5-A.5.5 wynoszą odpowiednio 131°C i 101°C. Maksimum termicznej stabilności fazy SmA indukowanej w układzie XVI.CN.5-A.5.5 znajduje się przy większym stężeniu A.5.5 (0,6 uł. mol. A.5.5) w porównaniu z układem XVI.NCS.5-A.5.5 (0,45 uł. mol. A.5.5).

Wykresy równowagi fazowej dla układów związków XVI.Y.5 z innymi związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej, lateralnie podstawionymi grupą cyjanową i różniącymi się budową rdzenia, przedstawiono na Rys. 66c-e. W układach związków XVI.Y.5 z kwaterfenylem P.5.5 oraz terfenylem T.5.5 związek z grupą izotiocyanianową powoduje silniejszą indukcję fazy SmA niż związek z terminalną grupą cyjanową; natomiast w układach XVI.Y.n z fenylotolanem R.5.5 związek XVI.CN.5 powoduje indukcję fazy SmA w nieznacznie szerszym zakresie temperaturowym niż XVI.NCS.5 (T_{\max} w układzie XVI.NCS.5-R.5.5 to 143°C, a w XVI.CN.5-R.5.5 to 147°C). Maksima termicznej stabilności fazy SmA indukowanej w układach XVI.CN.5 ze związkami z lateralną grupą cyjanową występują przy większych stężeniach związków P.5.5, R.5.5 lub T.5.5 w porównaniu z układami ze związkiem XVI.NCS.5 (Tab. 22).



Rys. 66. Struktury związków XVI.Y.5, A.5.5, R.5.5, P.5.5 i T.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XVI.Y.5-A.5.5 (b), XVI.Y.5-P.5.5 (c), XVI.Y.5-R.5.5 (d), XVI.Y.5-T.5.5 (e), Y = -NCS, -CN.

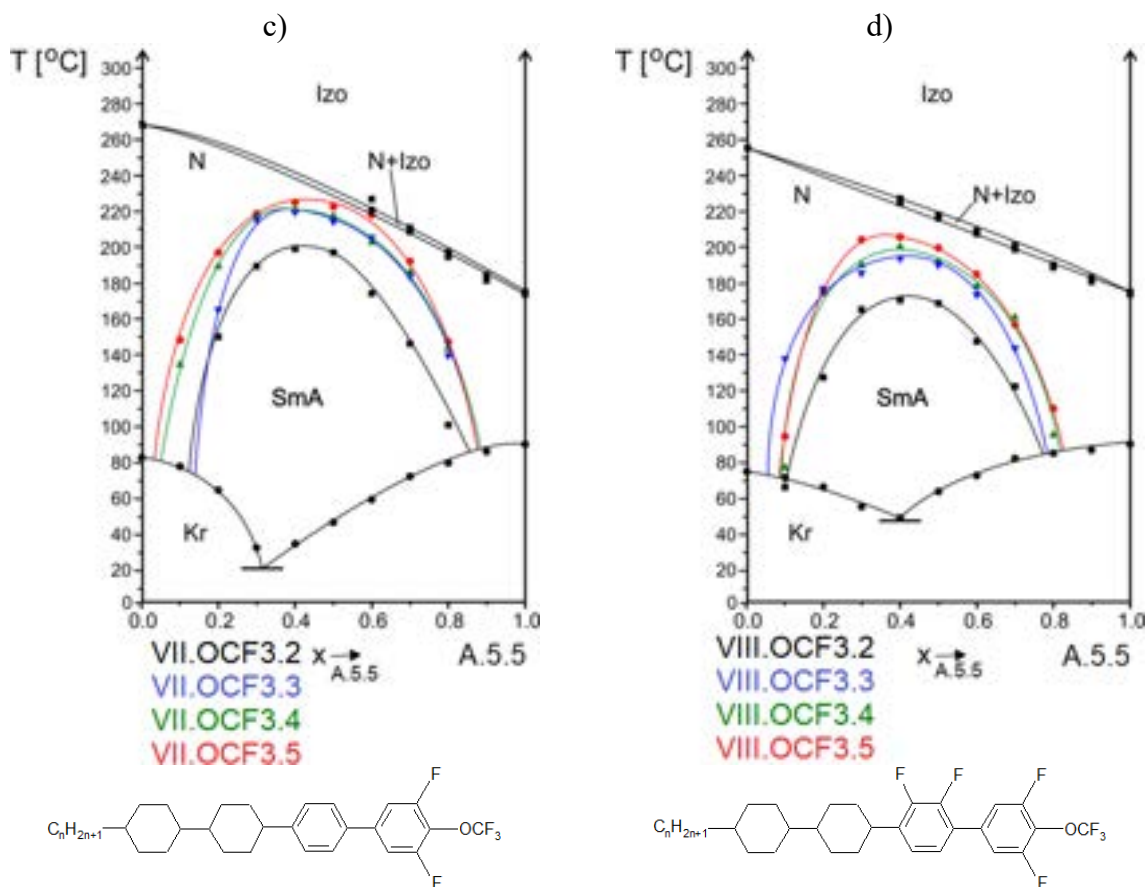
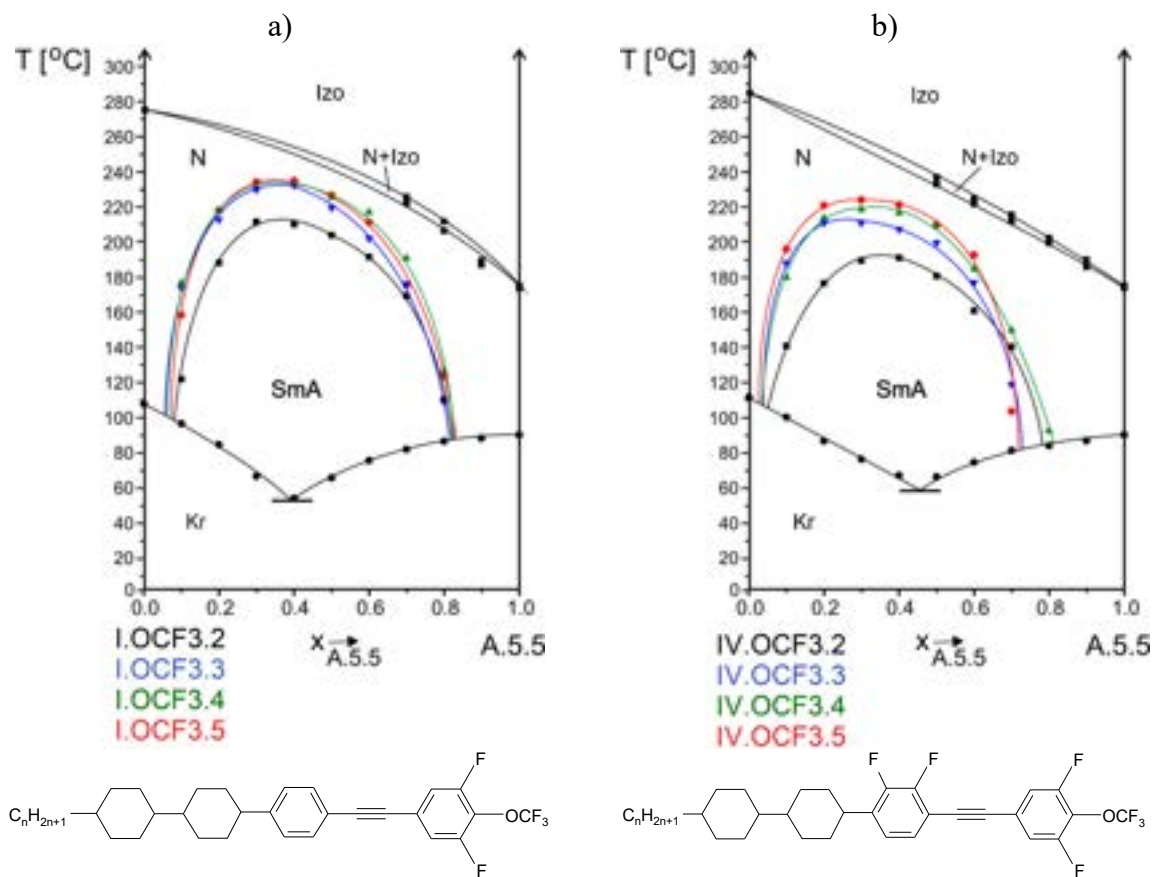
6.1.4. Wpływ długości łańcucha alkilowego

6.1.4.1. Związki z grupą -OCF₃

Innym elementem struktury związków charakteryzujących się dodatnią anizotropią dielektryczną, którego wpływ na indukcję fazy SmA był badany, jest długość łańcucha alkilowego. Na rys. 67a-d widoczne są struktury związków należących do czterech szeregów homologicznych, dla których długość łańcucha alkilowego n zmienia się od 2 do 5 atomów węgla oraz wyniki badania mieszalności tych związków ze związkiem A.5.5. Rys. 67a przedstawia zmiany indukcji dla związków I.OCF₃. n . Dla długości łańcucha $n=3-5$ obserwowane są nieznaczne zmiany temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA, natomiast zmniejszenie długości łańcucha z trzech do dwóch atomów węgla powoduje wyraźnie słabszą indukcję fazy SmA.

Wpływ długości łańcucha alkilowego związków szeregu IV.OCF₃. n , których rdzeń jest podstawiony atomami fluoru w pozycji lateralnej, przedstawia Rys. 67b. Zmniejszanie długości łańcucha z 5 do 3 atomów węgla skutkuje niewielkim zmniejszaniem się indukcji fazy SmA, a w przypadku łańcucha złożonego z dwóch atomów węgla widoczne jest większe zmniejszenie indukcji. W Tab. 23 zestawiono temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA i odpowiadające im stężenia. W układach związków I.OCF₃. n i IV.OCF₃. n z A.5.5 faza SmA osiąga maksimum termicznej stabilności przy stężeniu 0,3-0,35 uł. mol. A.5.5, co oznacza, że na dwie cząsteczki związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej przypada jedna cząsteczka związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej.

Związki należące do szeregów VII.OCF₃. n i VIII.OCF₃. n ($n=2-5$) również badano w układach ze związkiem A.5.5. Rys. 67c przedstawia zależność temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA od długości łańcucha związków VII.OCF₃. n . Dla $n=3-5$ widoczne jest niewielkie zmniejszanie się obszaru fazy SmA wraz ze skracaniem łańcucha alkilowego, natomiast dla $n=2$ indukcja zmniejsza się znacznie. Faza SmA indukowana w mieszaninach związków szeregu VII.OCF₃. n ze związkiem A.5.5 osiąga maksimum termicznej stabilności przy stężeniu 0,4 uł. mol. A.5.5 (Tab. 23). Podobny wpływ długości łańcucha alkilowego na indukcję fazy SmA występuje w układach VIII.OCF₃. n – A.5.5 (Rys. 67d).



Rys. 67. Wykresy równowagi fazowej dla układów: a) I.OCF3.n-A.5.5, b) IV.OCF3.n-A.5.5, c) VII.OCF3.n-A.5.5, d) VIII.OCF3.n-A.5.5, n=2-5.

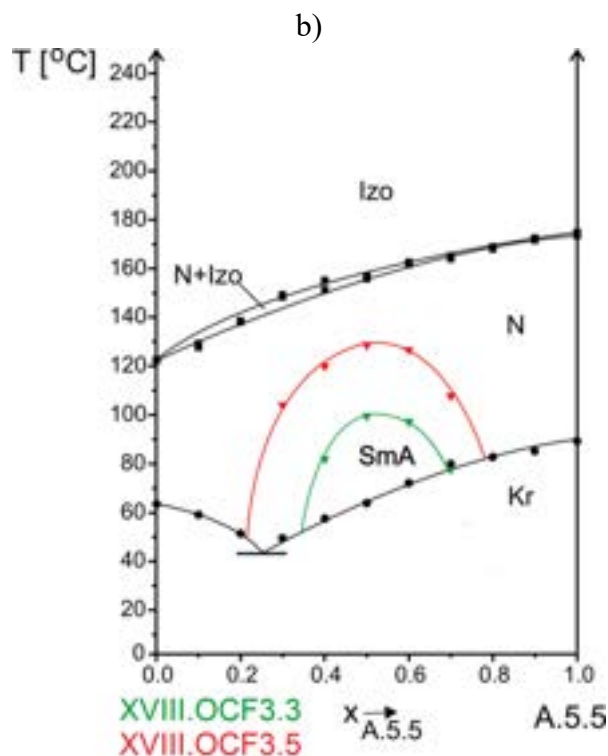
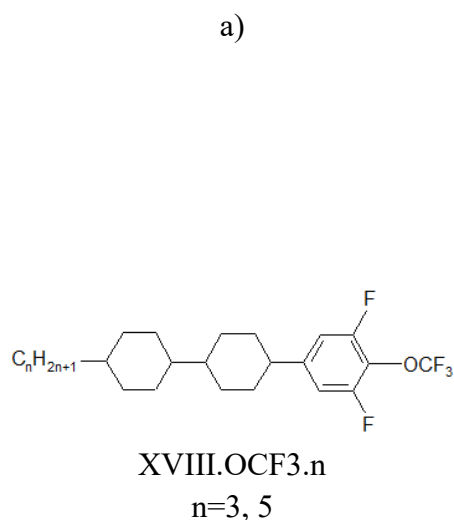
Tab. 23. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach I, IV, VII, VIII.OCF3.n ze związkami A.5.5.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. A.5.5]
I.OCF3.2 - A.5.5	210,0	0,35
I.OCF3.3 - A.5.5	230,0	0,35
I.OCF3.4 - A.5.5	232,0	0,35
I.OCF3.5 - A.5.5	234,0	0,35
IV.OCF3.2 - A.5.5	190,0	0,35
IV.OCF3.3 - A.5.5	210,0	0,3
IV.OCF3.4 - A.5.5	218,2	0,3
IV.OCF3.5 - A.5.5	223,7	0,3
VII.OCF3.2 - A.5.5	198,6	0,4
VII.OCF3.3 - A.5.5	219,2	0,4
VII.OCF3.4 - A.5.5	220,3	0,4
VII.OCF3.5 - A.5.5	224,6	0,4
VIII.OCF3.2 - A.5.5	169,8	0,4
VIII.OCF3.3 - A.5.5	193,0	0,4
VIII.OCF3.4 - A.5.5	199,7	0,4
VIII.OCF3.5 - A.5.5	205,0	0,4

Zbiorczy wykres równowagi fazowej dla układów trójpięściennych związków XVIII.OCF3.n (n=3, 5, Rys. 68a) ze związkami A.5.5 jest przedstawiony na Rys. 68b. Dla obu układów zaobserwowano występowanie fazy SmA w mieszaninach, przy czym dla związku XVIII.OCF3.n o krótszym łańcuchu alkilowym indukcja fazy smektycznej jest słabsza o 27 stopni oraz faza SmA tworzy się w mniejszym zakresie stężeń. Maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy SmA występuje przy stężeniu związków bliskim stężeniu równomolowego (Tab. 24).

Tab. 24. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach XVIII.OCF3.n – A.5.5.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. A.5.5]
XVIII.OCF3.3 - A.5.5	101,0	0,55
XVIII.OCF3.5 - A.5.5	128,0	0,5

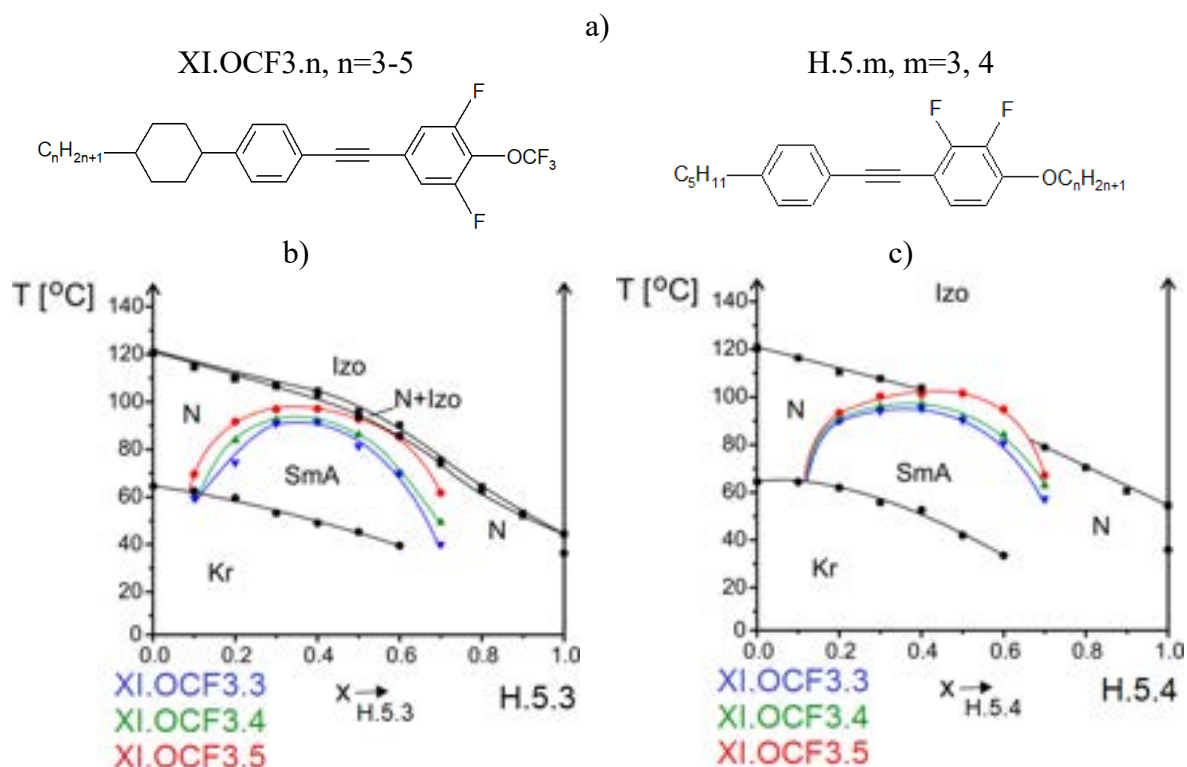


Rys. 68. Wykres równowagi fazowej dla układów XVIII.OCF3.n-A.5.5, n=3, 5.

Wpływ długości łańcucha alkilowego związków XI.OCF3.n, gdzie n=2=5 (Rys. 69a) na indukcję fazy SmA był badany w układach z innymi związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej, mianowicie ze związkami H.5.m (m=2-4). We wszystkich przypadkach zmniejszaniu długości łańcucha towarzyszy niewielkie zmniejszanie się temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA (Tab. 25). W układach związków XI.OCF3.n-H.5.m (m=2-4) maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje przy stężeniu 0,3-0,4 uł. mol. związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Przykładowe wykresy równowagi fazowej przedstawiono na Rys. 69b i 69c.

Tab. 25. Wartości T_{\max} , x_{\max} dla układów XI.OCF3.n-H.5.m.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. H.5.m]
XI.OCF3.2 – H.5.2	64,0	0,3
XI.OCF3.3 – H.5.2	90,0	0,4
XI.OCF3.4 – H.5.2	91,0	0,3
XI.OCF3.5 – H.5.2	96,0	0,35
XI.OCF3.3 – H.5.3	90,5	0,35
XI.OCF3.4 – H.5.3	92,0	0,35
XI.OCF3.5 – H.5.3	96,5	0,35
XI.OCF3.3 – H.5.4	94,0	0,35
XI.OCF3.4 – H.5.4	96,0	0,35
XI.OCF3.5 – H.5.4	102,0	0,4



Rys. 69. Struktury związków XI.OCF3.n, H.5.m (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.n-H.5.3 (b), XI.OCF3.n-H.5.4, n=3-5 (c).

Wpływ długości terminalnego łańcucha alkilowego związków należących do szeregu XI.OCF3.n na indukcję fazy SmA był również badany w układach tych związków ze związkami szeregu K.3.m (m=3-5) oraz ze związkami L.3.4 i M.5.2 (Rys. 70a, Tab. 26) nie tworzącymi faz krystalicznych. Na rys. 70b-e przedstawiono zbiorcze wykresy równowagi fazowej w układach związków XI.OCF3.n kolejno ze związkami K.3.3, K.3.5, L.3.4 oraz M.5.2. W przypadku związków XI.OCF3.n, dla n=3-5 zmniejszeniu długości łańcucha alkilowego towarzyszy nieznaczne zmniejszenie się indukcji, natomiast przy zmniejszeniu długości łańcucha alkilowego z trzech do dwóch atomów węgla następuje istotne zmniejszenie obserwowanego zakresu indukcji. Taki rodzaj zależności występuje również dla układów związków XI.OCF3.n z innymi homologami K.3.m, a także ze związkami L.3.4 i M.3.5. W badanych układach maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N występuje przy stężeniu związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej w zakresie 0,25-0,4 uł. mol.

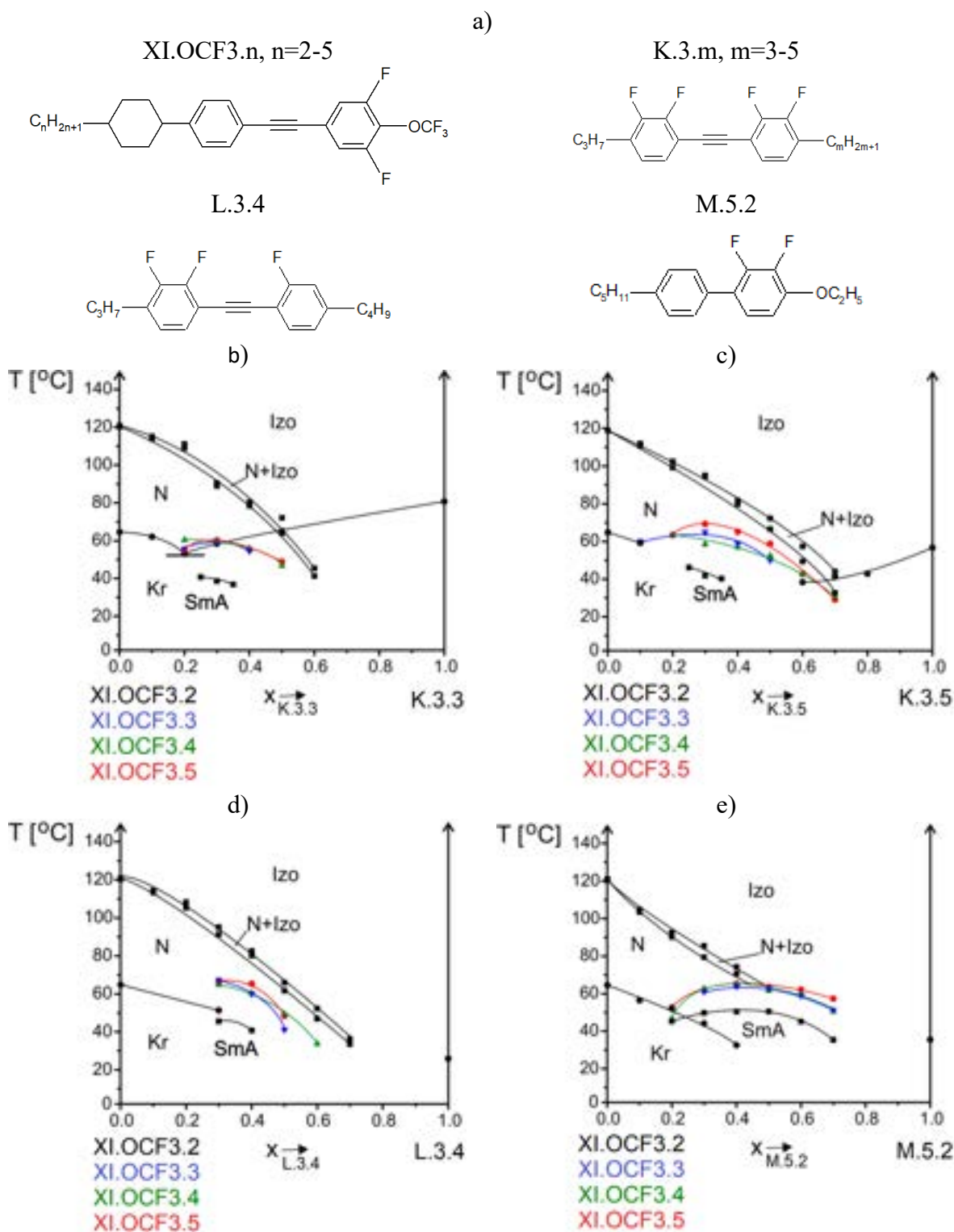
Wpływ długości łańcucha alkilowego związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA był również badany w układach związków szeregu XVIII.OCF3.n, gdzie n=3, 5. Struktura tych związków zamieszczona została na Rys. 71a. Związki XVIII.OCF3.n były mieszane ze związkami szeregu H.5.m (m=3, 4). Na Rys. 71b i 71c widoczne są rezultaty

badania mieszalności związków XVIII.OCF3.n odpowiednio ze związkami H.5.3 oraz H.5.4. W obu przypadkach zmniejszeniu długości łańcucha alkilowego towarzyszy zmniejszenie indukcji. W układach związków XVIII.OCF3.n ze związkami H.5.m indukowana faza smektyczna odznacza się najwyższą stabilnością termiczną przy stężeniach 0,4-0,6 ul. mol. związku H.5.m (Tab. 27).

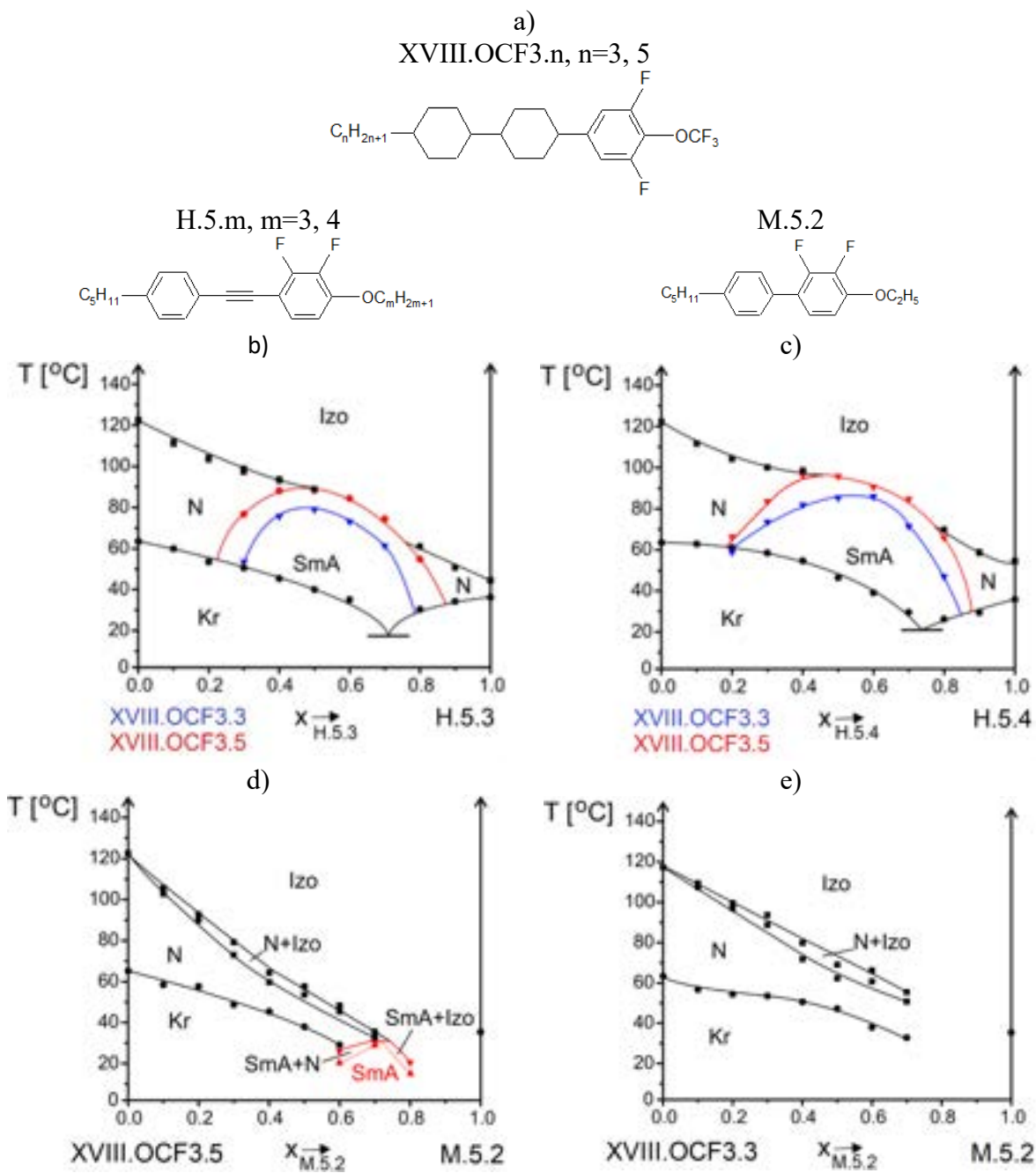
Wpływ długości łańcucha alkilowego związków XVIII.OCF3.n na indukcję fazy SmA określono również w mieszaninach z bifenylem M.5.2 (Rys. 71a). W układzie XVIII.OCF3.5–M.5.2 występuje indukcja fazy SmA w temperaturach do 32°C (Rys. 71d), z maksimum przesuniętym w kierunku większego stężenia związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej (0,7 ul. mol. M.5.2, Tab. 27), natomiast w układzie z krótszym homologiem (n=3) nie zaobserwowano indukcji fazy smektycznej A (Rys. 71e).

Tab. 26. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI.OCF3.n (n=2-5) ze związkami K.3.m (m=3-5), L.3.4 i M.5.2.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [ul. mol. K.3.n/L.3.4]
XI.OCF3.2 – K.3.3	40,0	0,25
XI.OCF3.3 – K.3.3	59,0	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.3	59,5	0,25
XI.OCF3.5 – K.3.3	60,0	0,3
XI.OCF3.2 – K.3.4	43,0	0,35
XI.OCF3.3 – K.3.4	61,3	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.4	62,3	0,3
XI.OCF3.5 – K.3.4	62,7	0,35
XI.OCF3.2 – K.3.5	45,8	0,25
XI.OCF3.3 – K.3.5	64,5	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.5	67,0	0,25
XI.OCF3.5 – K.3.5	68,9	0,3
XI.OCF3.2 – L.3.4	45,2	0,3
XI.OCF3.3 – L.3.4	67,9	0,3
XI.OCF3.4 – L.3.4	68,8	0,3
XI.OCF3.5 – L.3.4	70,0	0,35
XI.OCF3.2 – M.5.2	50,0	0,4
XI.OCF3.3 – M.5.2	63,4	0,4
XI.OCF3.4 – M.5.2	64,5	0,4
XI.OCF3.5 – M.5.2	65,0	0,4



Rys. 70. Struktury związków XI.OCF3.n, K.3.n, L.3.4, M.5.2 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.n-K.3.3 (b), XI.OCF3.n-K.3.5 (c), XI.OCF3.n-L.3.4 (d), XI.OCF3.n-M.5.2 (e).



Rys. 71. Struktury związków XVIII.OCF3.n, H.5.m, M.5.2 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XVIII.OCF3.n-H.5.3 (b), XVIII.OCF3.n-H.5.4 (c), XVIII.OCF3.5-M.5.2 (d) i XVIII.OCF3.3-M.5.2 (e).

Tab. 27. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XVIII.OCF3.n ze związkami H.5.m.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. H.5.n]
XVIII.OCF3.3 – H.5.2	79,0	0,6
XVIII.OCF3.5 – H.5.2	85,0	0,4
XVIII.OCF3.3 – H.5.3	78,5	0,5
XVIII.OCF3.5 – H.5.3	88,0	0,5
XVIII.OCF3.3 – H.5.4	85,5	0,6
XVIII.OCF3.5 – H.5.4	95,5	0,4
XVIII.OCF3.3 – M.5.2	-	-
XVIII.OCF3.5 – M.5.2	32,0	0,7

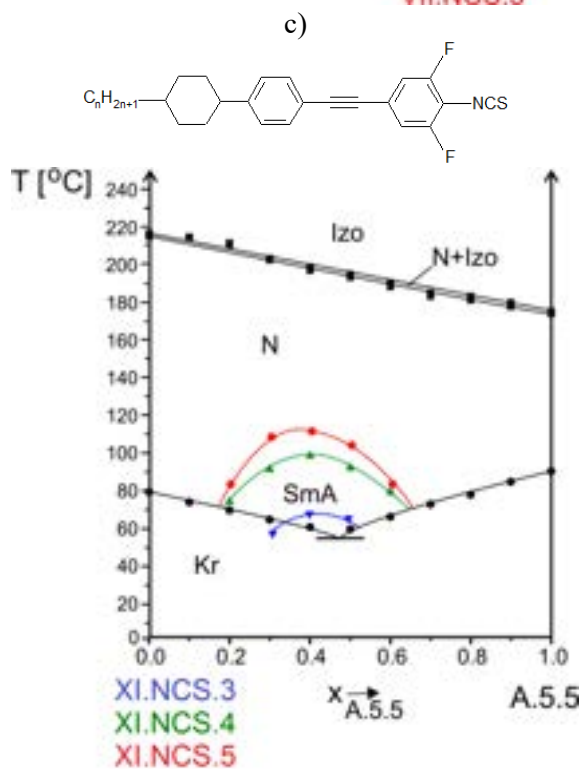
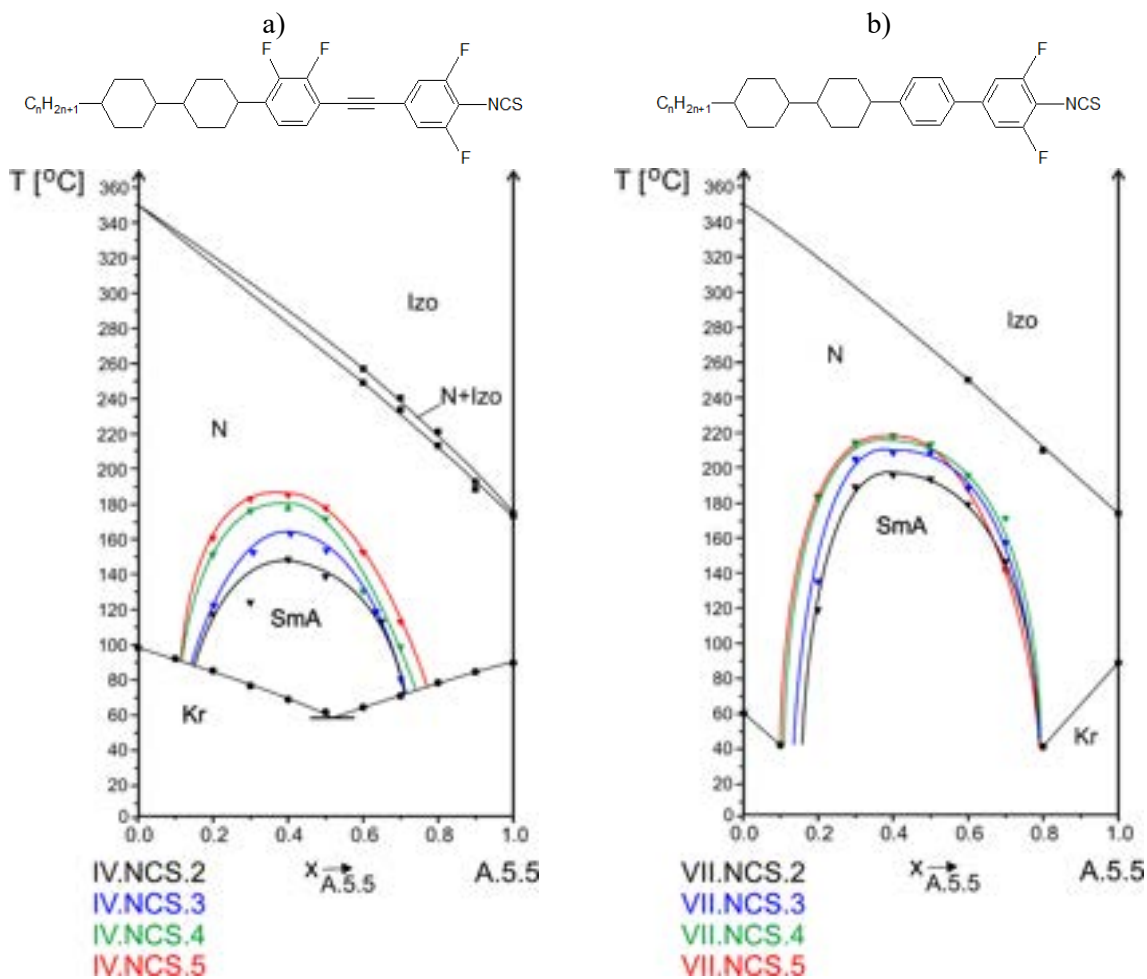
6.1.4.2. Związki z grupą -NCS

Zależność pomiędzy długością łańcucha alkilowego związku z terminalną grupą polarną a temperaturowo-stężeniowym zakresem indukcji fazy SmA badano w układach ze związkami z grupą izotiocyanianową. Na Rys. 72 przedstawiono wykresy równowagi fazowej dla układów związków należących do szeregów homologicznych IV, VII, XI.NCS.n (n=2-5) ze związkiem A.5.5. W układach obserwuje się indukcję fazy SmA, której zakres temperaturowo-stężeniowy stopniowo zmniejsza się ze zmniejszaniem długości łańcucha alkilowego związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej, zarówno w szeregu IV.NCS.n (Rys. 72a), jak i VII.NCS.n (Rys. 72b).

Dla trójpierścieniowych związków z terminalną grupą -NCS (Rys. 72c) i długościach łańcucha alkilowego n=3-5 w mieszaninach ze związkiem A.5.5 również obserwuje się indukcję fazy SmA, której zakres temperaturowo-stężeniowy ulega zmniejszeniu wraz ze zmniejszaniem długości łańcucha alkilowego. Dla wszystkich układów maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N występuje przy stężeniu 0,4 uł.mol. związku A.5.5 (Tab. 28).

Tab. 28. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach IV, VII, XI.NCS.n - A.5.5.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. A.5.5]
IV.NCS.2 – A.5.5	140,8	0,4
IV.NCS.3 – A.5.5	162,2	0,4
IV.NCS.4 – A.5.5	178,4	0,4
IV.NCS.5 – A.5.5	185,0	0,4
VII.NCS.2 – A.5.5	195,3	0,4
VII.NCS.3 – A.5.5	208,0	0,4
VII.NCS.4 – A.5.5	218,9	0,4
VII.NCS.5 – A.5.5	220,0	0,4
XI.NCS.3 – A.5.5	65,9	0,4
XI.NCS.4 – A.5.5	97,0	0,4
XI.NCS.5 – A.5.5	112,0	0,4

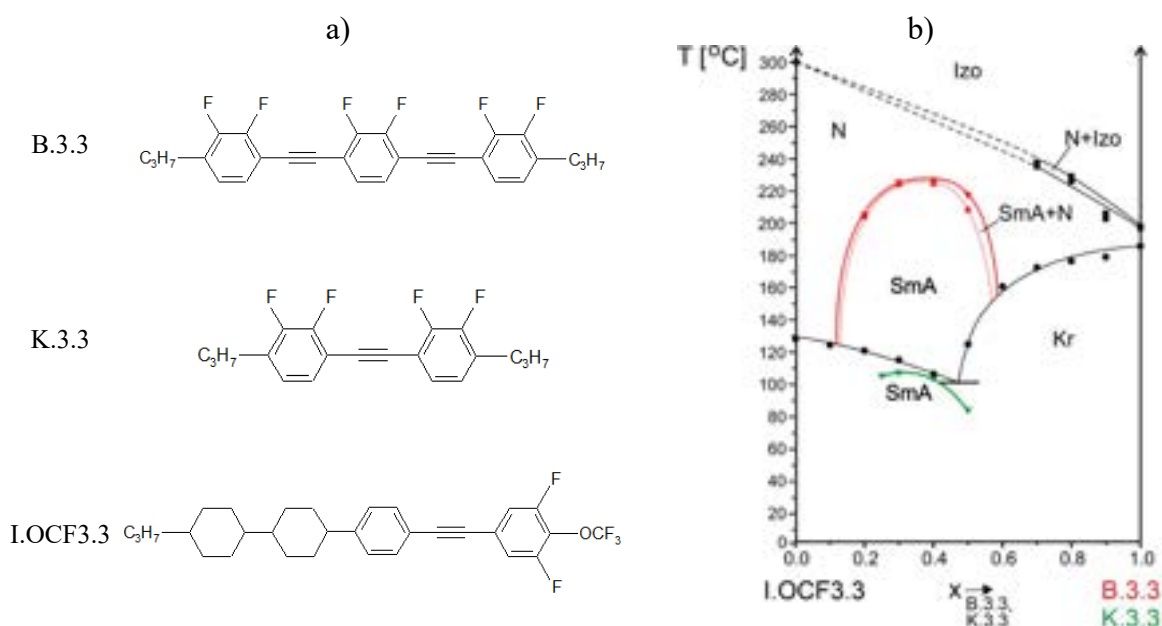


Rys. 72. Wykres równowagi fazowej dla układów IV.NCS.n-A.5.5 (a), VII.NCS.n-A.5.5 (b), XI.NCS.n-A.5.5 (c).

6.2. Wpływ struktury związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA

6.2.1. Wpływ budowy rdzenia

W pracy analizowany był wpływ budowy rdzenia związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA w dwuskładnikowych układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej. Wpływ usunięcia pierścienia fenylowego i wiązania potrójnego na indukcję przedstawiono na przykładzie związków B.3.3 i K.3.3 (Rys. 73a), których rdzenie cząsteczkowe są podstawione lateralnie atomami fluoru, ale różnią się liczbą pierścieni fenylowych i wiązań potrójnych węgiel-węgiel. Znacznie większą zdolnością do indukowania fazy SmA charakteryzuje się związek B.3.3, a usunięcie z jego rdzenia pierścienia fenylowego oraz wiązania potrójnego skutkuje zmniejszeniem się temperaturowo zakresu indukcji fazy smektycznej o ok. 120 stopni (Rys. 73b). W obu przypadkach faza SmA osiąga maksimum stabilności termicznej przy stężeniu, w którym na jedną cząsteczkę związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej przypadają dwie cząsteczki związku I.OCF3.3 (Tab. 29).

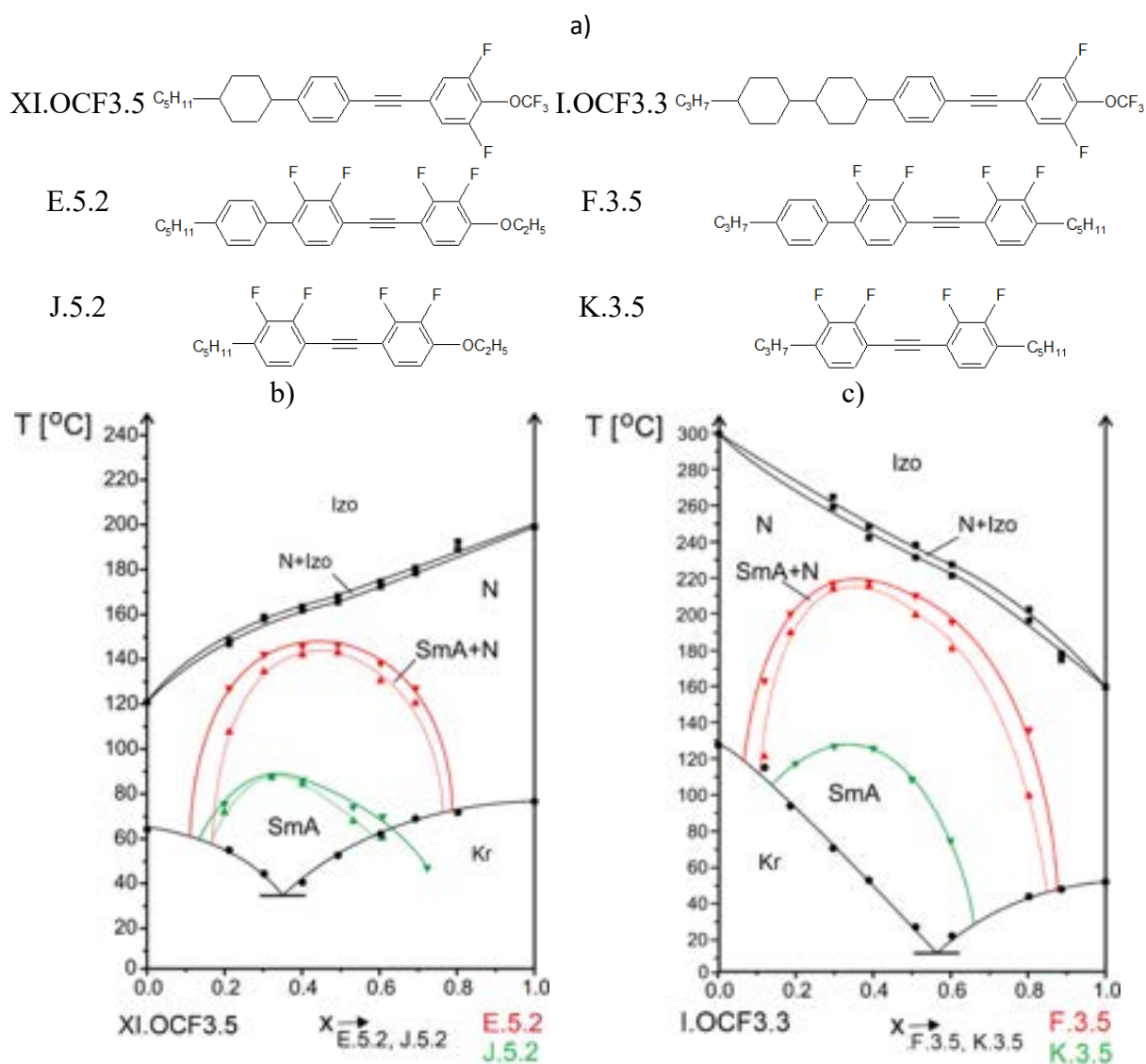


Rys. 73. Struktury związków B.3.3, K.3.3 i I.OCF3.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układów I.OCF3.3-B, K.3.3 (b).

Tab. 29. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach I.OCF3.3 – B.3.3, K.3.3

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol. B.3.3/K.3.3]
I.OCF3.3 – B.3.3	225,0	0,35
I.OCF3.3 – K.3.3	106,1	0,3

Wpływ usunięcia pierścienia fenyloвого na indukcję widoczny jest na przykładzie temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA w układach związku XI.OCF3.5 z fenylotolanem E.5.2 oraz z tolanem J.5.2 (Rys. 74). Usunięcie jednego pierścienia fenyloвого z rdzenia cząsteczki związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 58 stopni. Podobna zależność obserwowana jest w układach I.OCF3.3 z fenylotolanem F.3.5 oraz tolanem K.3.5 – związek trójpierścieniowy powoduje indukcję fazy SmA większą o 73 stopni w porównaniu z tolanem (Rys. 74c, Tab. 30).



Rys. 74. Struktury związków I.OCF3.3, XI.OCF3.5, E.5.3, J.5.2, F.3.5 i K.3.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-E.5.2 i XI.OCF3.5-J.5.2 (b), I.OCF3.3-F.3.5 i I.OCF3.3-K.3.5 (c).

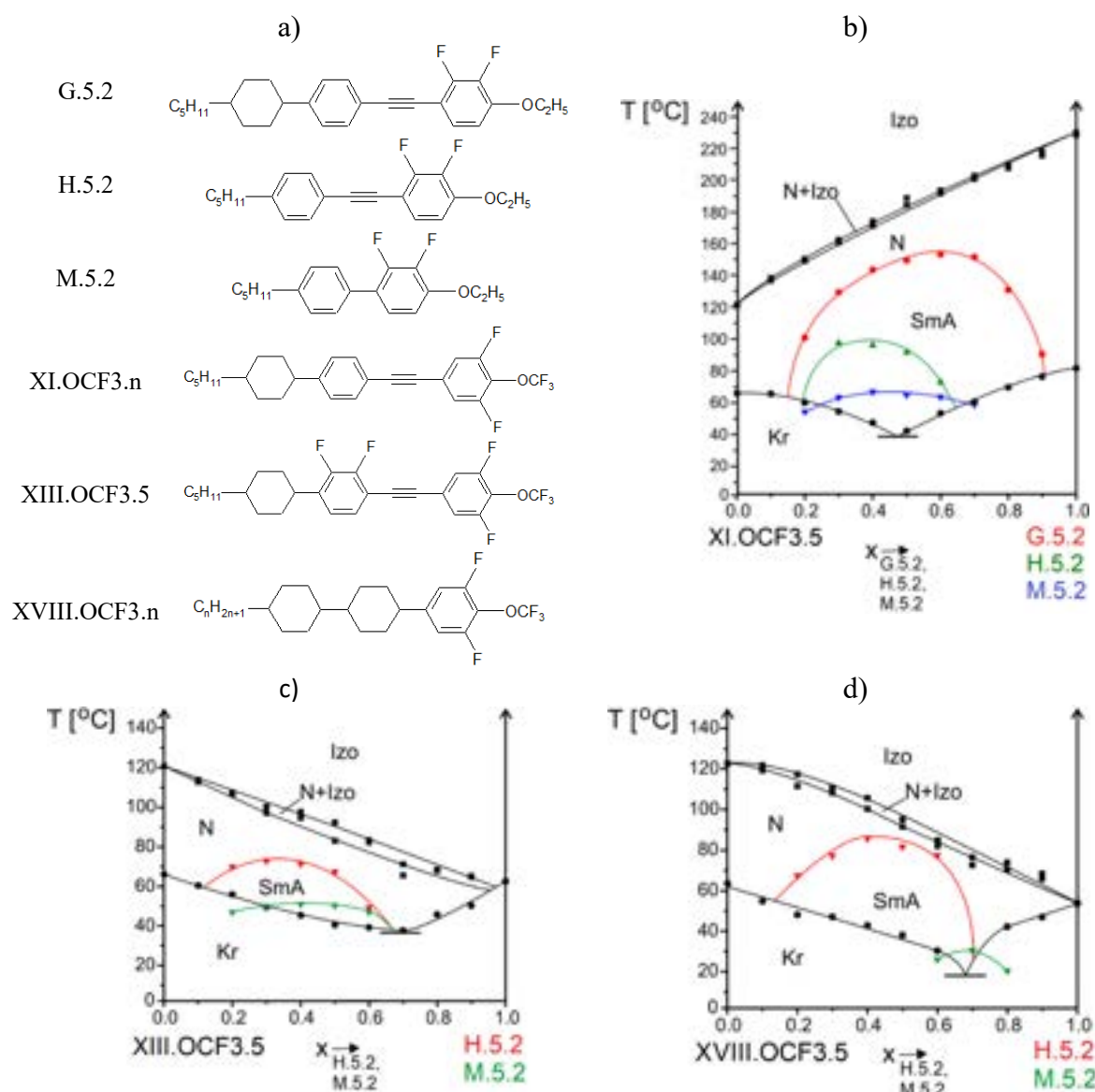
Tab. 30. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach XI.OCF3.5-E.5.2, XI.OCF3.5-J.5.2, I.OCF3.3-F.3.5 i I.OCF3.3-K.3.5

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. E.5.2/J.5.2/F.3.5/K.3.5]
XI.OCF3.5-E.5.2	147,0	0,4
XI.OCF3.5-J.5.2	89,0	0,4
I.OCF3.3-F.3.5	199,0	0,4
I.OCF3.3-K.3.5	126,0	0,4

Wpływ obecności pierścienia cykloheksylowego i potrójnego wiązania węgiel-węgiel przedstawiono na przykładzie układów XI.OCF3.5 ze związkami G.5.2, H.5.2 i M.5.2, o takiej samej długości łańcucha alkilowego i alkoksylowego, których struktury są widoczne na Rys. 75a. Każdy z nich był mieszany ze związkiem XI.OCF3.5, a wyniki badania mieszalności widoczne są na Rys. 75b. W układzie XI.OCF3.5 – G.5.2 indukcja fazy SmA występuje w najszerszym zakresie temperaturowo-stężeniowym. Usunięcie pierścienia cykloheksylowego z rdzenia związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej skutkuje zmniejszeniem się obserwowanego zakresu indukcji o 56,5 stopnia (układ XI.OCF3.5 – H.5.2). Usunięcie wiązania potrójnego występującego pomiędzy pierścieniami fenyłowymi (układ XI.OCF3.5 – M.5.2) powoduje zmniejszenie się indukcji o 45,1 stopnia. W przypadku trójpierścieniowego związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej G.5.2 maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje przy stężeniu 0,6 uł. mol. związku G.5.2, co oznacza, że na jedną cząsteczkę związku XI.OCF3.5 przypadają dwie cząsteczki G.5.2, natomiast w układach dwupierścieniowych związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej ze związkiem XI.OCF3.5 maksimum to zostało zaobserwowane przy stężeniach 0,3-0,4 uł. mol. związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej (Tab. 31). Wpływ różnicy w budowie rdzenia dwóch związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej: H.5.2 i M.5.2 na indukcję badano również w ich układach z innymi związkami szeregu XI.OCF3.n (dla n=2-4, Tab. 31). W każdym przypadku usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia cząsteczki związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej prowadzi do zmniejszenia się temperaturowego zakresu indukowanej fazy SmA. Maksimum termicznej stabilności fazy SmA w wymienionych przypadkach jest przesunięte w kierunku większego stężenia związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej (0,3-0,45 uł. mol. H.5.2/M.5.2, Tab. 31).

Wyniki badania mieszalności związków H.5.2 i M.5.2 z innym związkiem o dodatniej anizotropii dielektrycznej, XIII.OCF3.5.5, są widoczne na Rys. 75c. Usunięcie wiązania potrójnego ze struktury H.5.2 spowodowało zmniejszenie indukcji fazy SmA o 22 stopnie. Podobny wpływ obecności wiązania potrójnego w rdzeniu związku o ujemnej anizotropii

dielektrycznej został zbadany dla układów XVIII.OCF3.5 – H.5.2 i XVIII.OCF3.5 – M.5.2 (Rys. 75d). Usunięciu wiązania potrójnego ze związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej towarzyszy znaczne zmniejszenie się temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji i przesunięcie maksimum stabilności indukowanej fazy SmA w stronę większego stężenia związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej. W układzie z krótszym homologiem (XVIII.OCF3.3 – H.5.2) indukcja osiąga maksimum przy stężeniu 0,6 uł. mol. związku H.5.2. Usunięcie wiązania potrójnego (układ XVIII.OCF3.3 – M.5.2) skutkuje zanikiem indukcji fazy smektycznej A (Tab. 31).



Rys. 75. Struktury związków G.5.2, H.5.2, M.5.2, XI.OCF3.n, XIII.OCF3.5 i XVIII.OCF3.n (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-G, H, M.5.2 (b), XIII.OCF3.5-H, M.5.2 (c), XIII.OCF3.5-H, M.5.2 (d).

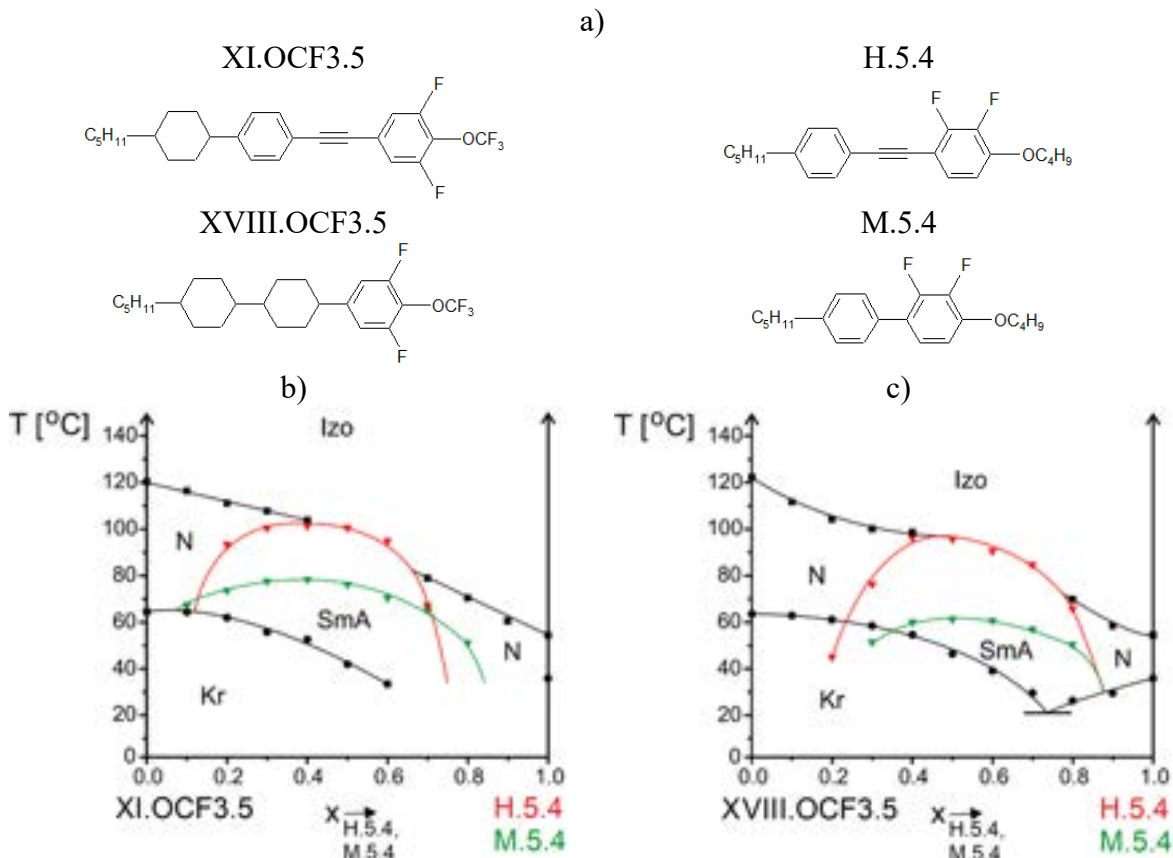
Tab. 31. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI.OCF3.n, XIII.OCF5.5 i XVIII.OCF3.n ze związkami H.5.2 i M.5.2.

Układ	T _{max} [°C]	X _{max} [uł. mol. G.5.2/H.5.2/M.5.2]
XI.OCF3.2 – H.5.2	64,0	0,3
XI.OCF3.2 – M.5.2	50,0	0,4
XI.OCF3.3 – H.5.2	90,0	0,4
XI.OCF3.3 – M.5.2	63,4	0,4
XI.OCF3.4 – H.5.2	91,0	0,3
XI.OCF3.4 – M.5.2	64,5	0,4
XI.OCF3.5 – G.5.2	152,5	0,6
XI.OCF3.5 – H.5.2	96,0	0,35
XI.OCF3.5 – M.5.2	50,5	0,4
XIII.OCF3.5 – H.5.2	72,5	0,3
XIII.OCF3.5 – M.5.2	50,5	0,4
XVIII.OCF3.3 – H.5.2	79,0	0,6
XVIII.OCF3.3 – M.5.2	-	-
XVIII.OCF3.5 – H.5.2	85,0	0,4
XVIII.OCF3.5 – M.5.2	32,0	0,7

Wpływ budowy rdzenia na indukcję fazy SmA badany był także dla pary związków H.5.4 oraz M.5.4 różniących się obecnością mostka acetylenowego pomiędzy pierścieniami fenyłowymi, dla dłuższych homologów H.5.m i M.5.m (m=4). Związki te były mieszane ze związkami XI.OCF3.5 i XVIII.OCF3.5 o dodatniej anizotropii dielektrycznej (Rys. 76a). Otrzymane wykresy równowagi fazowej zaprezentowano na Rys. 76b, c. W układzie XI.OCF3.5-M.5.4 indukcja jest słabsza niż w układzie XI.OCF3.5-H.5.4 (o 24 stopnie), ale występuje w szerszym zakresie stężeń (Rys. 76b). Podobny wpływ struktury rdzenia widoczny jest na przykładzie układów ze związkiem XVIII.OCF3.5 (Rys. 76c). Usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie się indukcji o 34,5 stopnia. Maksimum stabilności fazy SmA indukowanej w układach ze związkami H.5.4, M.5.4 występuje w zakresie stężeń 0,4-0,5 uł. mol. związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej (Tab. 32).

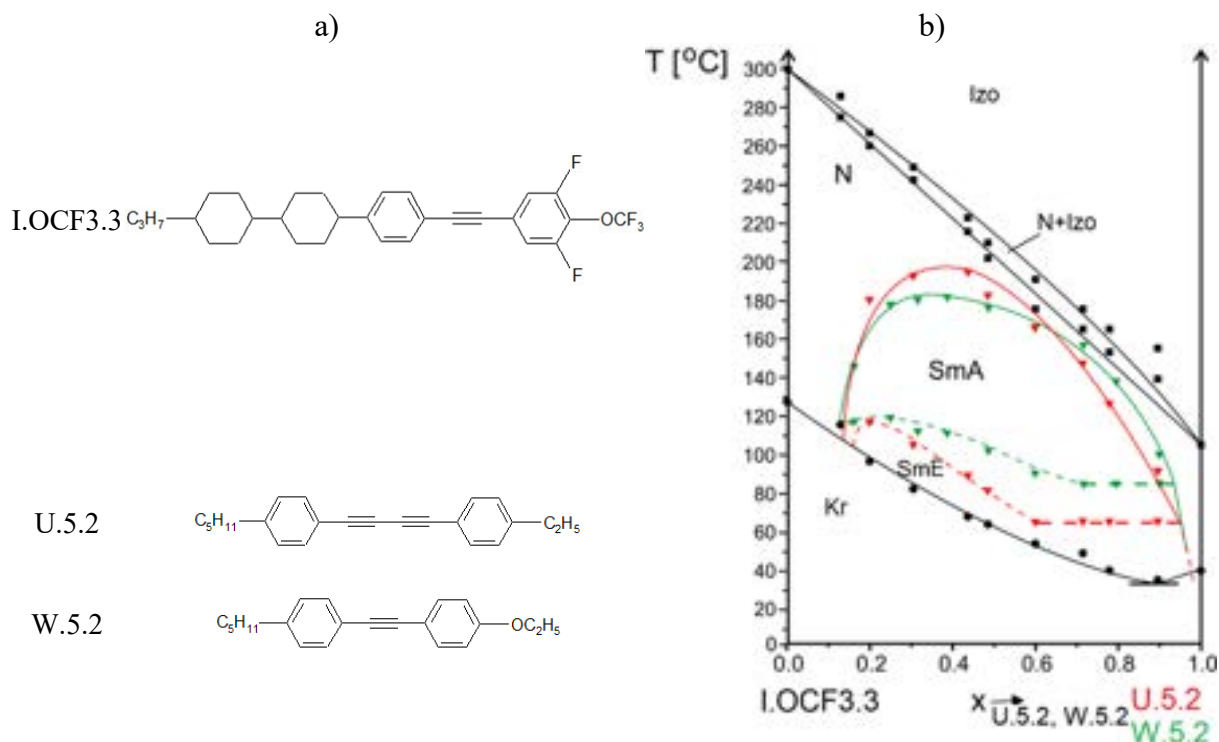
Tab. 32. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI.OCF3.5, XVIII.OCF3.5 ze związkami H.5.4, M.5.4.

Układ	T _{max} [°C]	X _{max} [uł. mol. H.5.4/M.5.4]
XI.OCF3.5 – H.5.4	102,0	0,45
XI.OCF3.5 – M.5.4	78,0	0,4
XVIII.OCF3.5 – H.5.4	95,5	0,45
XVIII.OCF3.5 – M.5.4	61,0	0,5



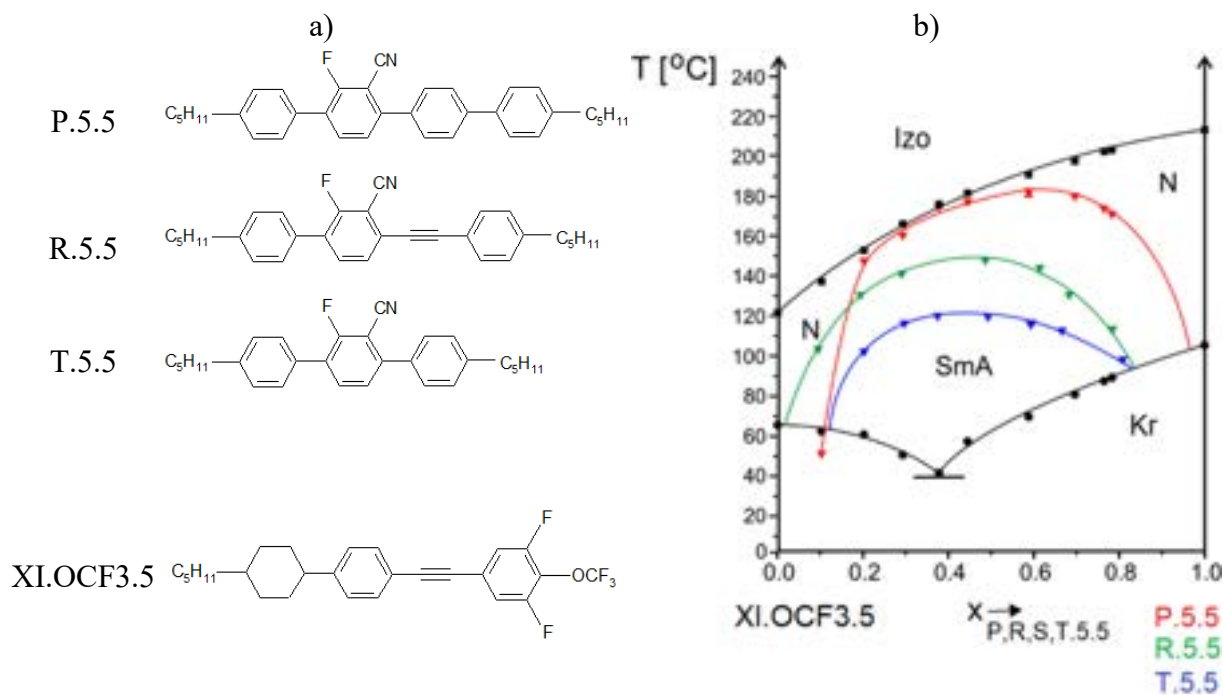
Rys. 76. Struktury związków XI.OCF3.5, XVIII.OCF3.5, H.5.4, M.5.4 (a), wykresy równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5–H, M.5.4 (b), XVIII.OCF3.5–H, M.5.4.

Struktury dwóch związków U.5.2 i W.5.2, różniących się budową rdzenia, przedstawiono na Rys. 77a. Związek U.5.2 zawiera dwa potrójne wiązania węgiel-węgiel w rdzeniu cząsteczkowym, natomiast W.5.2 ma jedno wiązanie potrójne, a jeden z jego łańcuchów terminalnych jest łańcuchem alkoksylowym. Oba związki w układach z I.OCF3.3 powodują indukcję fazy SmA, a ponadto indukcję wyżej uporządkowanej fazy SmE w niższych temperaturach. Silniejsza indukcja fazy SmA jest obserwowana dla związku U.5.2 – T_{\max} w układzie I.OCF3.3-U.5.2 to 196°C, podczas gdy w układzie I.OCF3.3-W.5.2 wynosi ona 182°C (Rys. 77b).

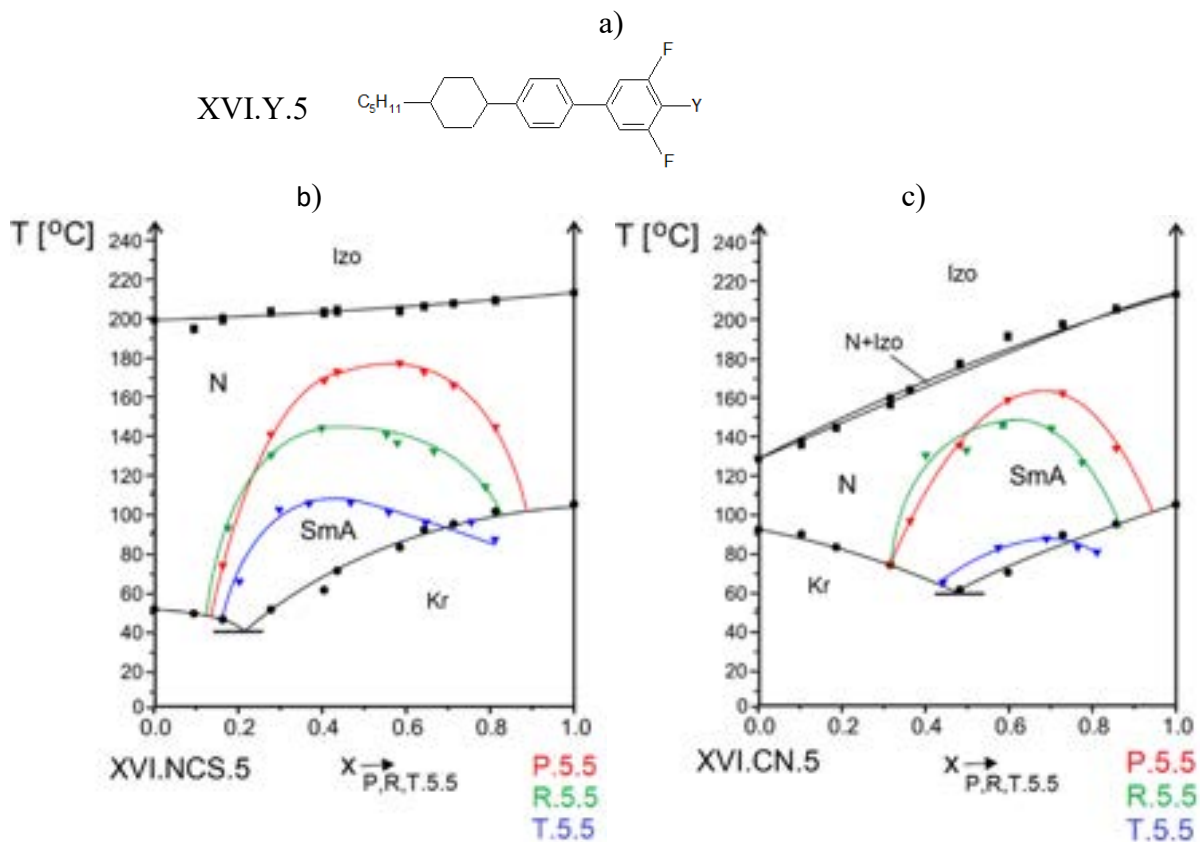


Rys. 77. Struktury związków I.OCF3.3, U.5.2 i W.5.2 (a), wykres równowagi fazowej dla układów I.OCF3.3-U.5.2 i I.OCF3.3-W.5.2 (b).

Związki z lateralnymi grupami cyjanowymi, różniące się liczbą pierścieni fenylowych, obecnością wiązania potrójnego, liczbą grup $-CN$ (Rys. 78a) badano w układach z cykloheksylotolanem XI.OCF3.5 (Rys. 78b). Najsilniejsza indukcja fazy SmA, z $T_{max}=171^{\circ}C$, została zaobserwowana w układzie kwaterfenylem P.5.5 (Tab. 33). Zastąpienie jednego pierścienia fenyłowego wiązaniem potrójnym (fenylotolan R.5.5) powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 23 stopnie. Usunięcie pierścienia fenyłowego z rdzenia związku P.5.5 powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 52 stopnie; terfenyl T.5.5 odznacza się najsłabszą tendencją do indukowania fazy SmA wśród związków z lateralną grupą cyjanową. Usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA również w układach R.5.5 i T.5.5 ze związkiem XI.NCS.5. Wyniki badania mieszalności w układach cykloheksylobifenyli XVI.Y.5, gdzie $Y = -NCS, -CN$ (Rys. 79a) ze związkami P.5.5, R.5.5 i T.5.5 przedstawiono na Rys. 79b (z XVI.NCS.5) i 79c (z XVI.CN.5). Zaobserwowano podobne zależności pomiędzy strukturą rdzenia a zakresem indukcji fazy SmA: najsilniejsza indukcja występuje w układzie z kwaterfenylem, słabsza w układzie z fenylotolanem, natomiast najsłabsza w układzie z terfenylem.



Rys. 78. Struktury związków P.5.5, R.5.5, S.5.5, T.5.5 (a) wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-P, R, S, T.5.5 (b).



Rys. 79. Struktura związków XVI.Y.5, Y=-NCS, -CN (a), wykres równowagi fazowej dla układów XVI.NCS.5-P, R, T.5.5 (b), XVI.CN.5-P, R, T.5.5 (c).

Tab. 33. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach XI., XVI.Y.5 ze związkami P.5.5, R.5.5, T.5.5.

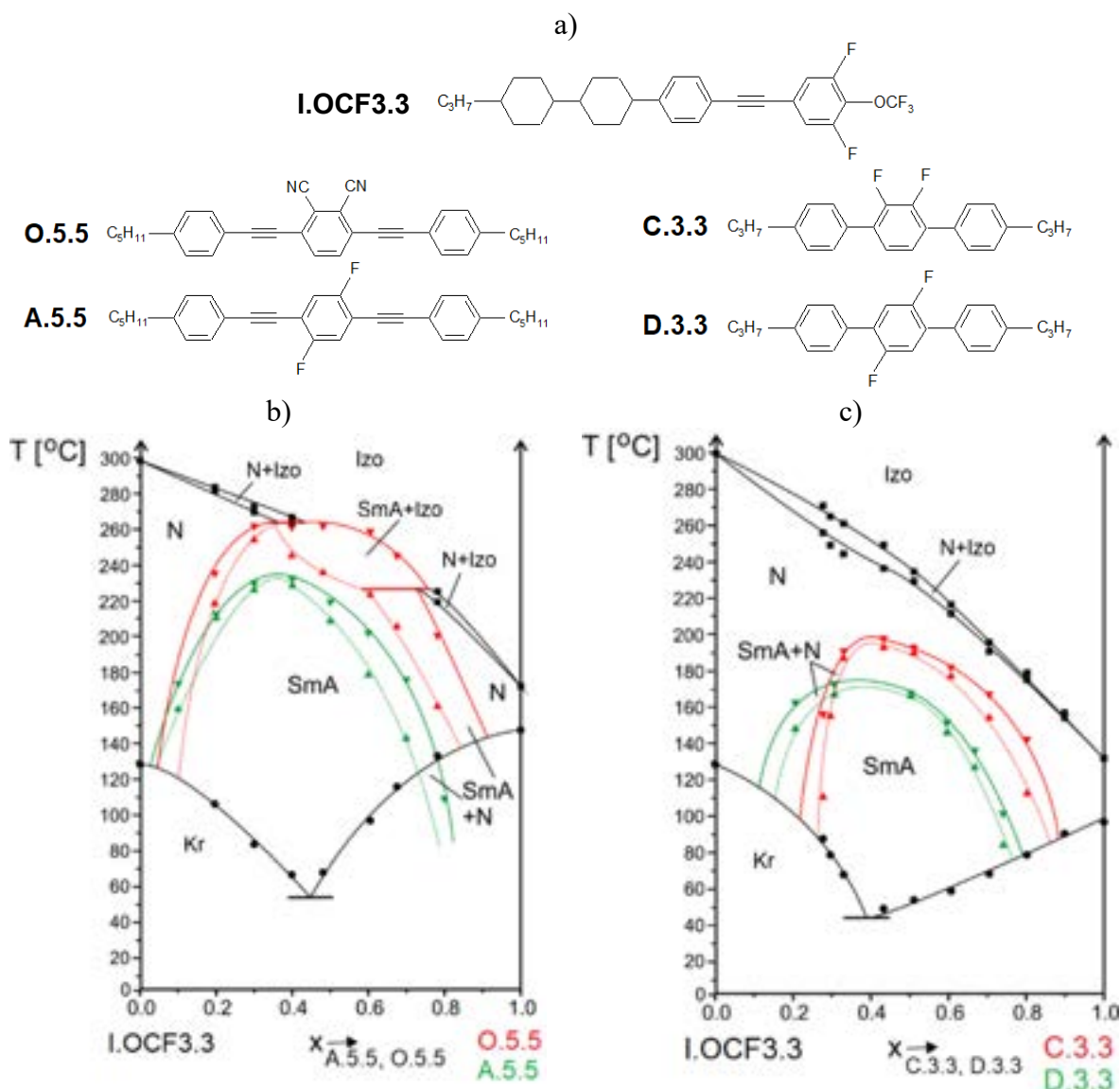
	XI.OCF3.5	XI.NCS.5	XVI.NCS.5	XVI.CN.5
P.5.5	171,0		177,0	163,0
R.5.5	148,0	139,0	143,0	147,0
T.5.5	119,0	108,0	106,0	71,0

6.2.2. Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczki

Elementem struktury związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, którego wpływ na indukcję fazy SmA był badany, jest lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki atomami fluoru bądź grupami cyjanowymi. Na Rys. 80b porównano temperaturowo-stężeniowy zakres indukowanej fazy SmA w układach I.OCF3.3 ze związkami bistolanami O.5.5 oraz A.5.5 (Rys. 80a). Związek O.5.5 podstawiony lateralnie dwiema grupami cyjanowymi po tej samej stronie rdzenia cząsteczki (pozycje 2' i 3') powoduje większą indukcję fazy SmA (o 32 stopnie, Tab. 34) niż A.5.5, którego rdzeń jest podstawiony dwoma atomami fluoru po przeciwnych stronach rdzenia cząsteczkowego (pozycje 2' i 5'). W układzie I.OCF3.3-O.5.5 następuje pojawienie się obszaru dwufazowego SmA+Izo, któremu towarzyszą przemiany eutektyczna i perytektyczna. Na Rys. 80c przedstawiono wykres równowagi fazowej dla układów związku I.OCF3.3 z dwoma terfenylami C.3.3 i D.3.3. Związki C.3.3 i D.3.3 są lateralnie podstawione atomami fluoru w różnych pozycjach centralnego pierścienia fenylowego. Związek C.3.3, podstawiony atomami fluoru po jednej stronie rdzenia cząsteczki (pozycja 2' i 3') odznacza się silniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w układzie z I.OCF3.3 niż związek D.3.3, z atomami fluoru znajdującymi się w pozycjach 2' i 5'.

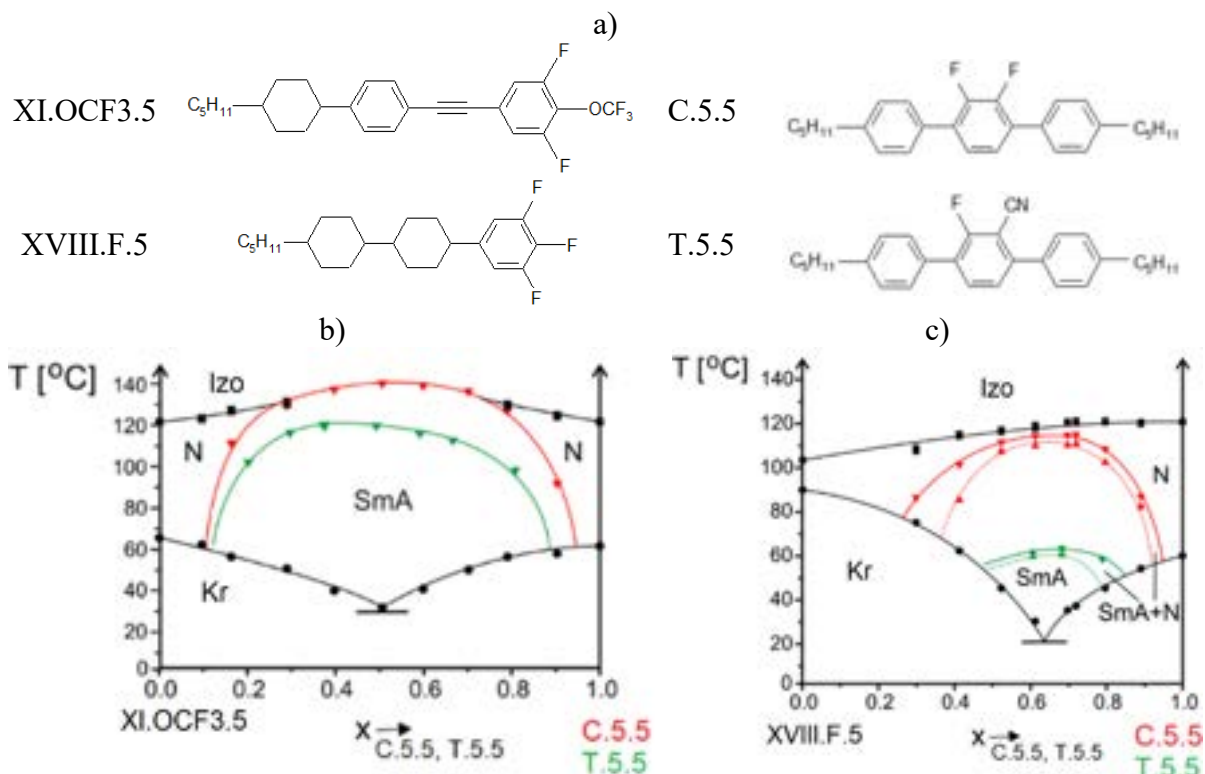
Tab. 34. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA dla układów I.OCF3.3-O.5.5, I.OCF3.3-A.5.5, I.OCF3.3-C.3.3, I.OCF3.3-D.3.3

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. A.5.5/O.5.5/C.3.3/D.3.3]
I.OCF3.3-O.5.5	261,0	0,5
I.OCF3.3-A.5.5	230,0	0,4
I.OCF3.3-C.3.3	198,0	0,4
I.OCF3.3-D.3.3	174,0	0,35



Rys. 80. Struktury związków I.OCF3.3, A.5.5, O.5.5, C.3.3, D.3.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układów I.OCF3.3-O.5.5, I.OCF3.3-A.5.5 (b), I.OCF3.3-C.3.3, I.OCF3.3-D.3.3 (c).

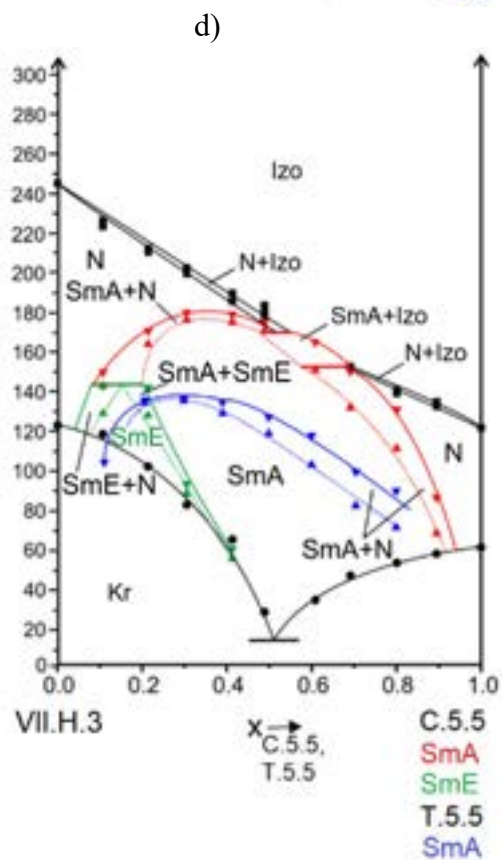
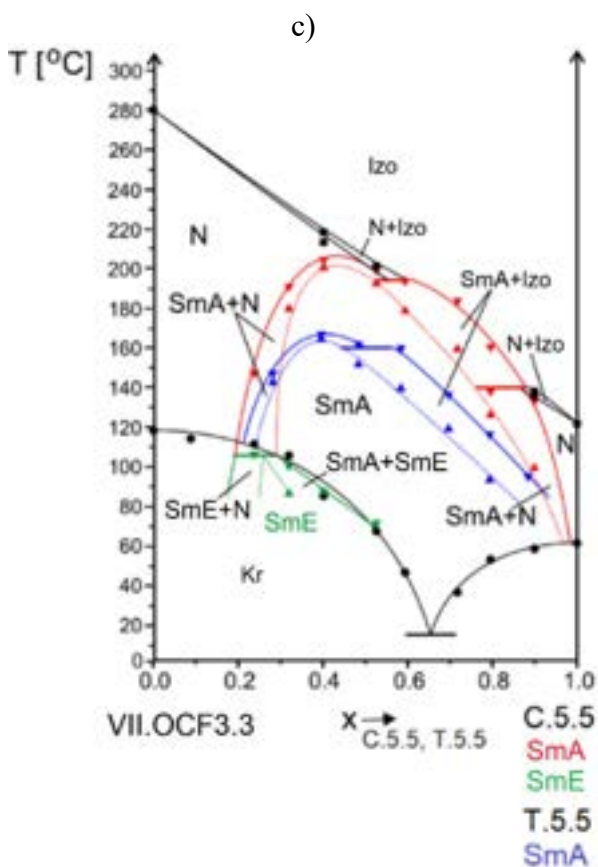
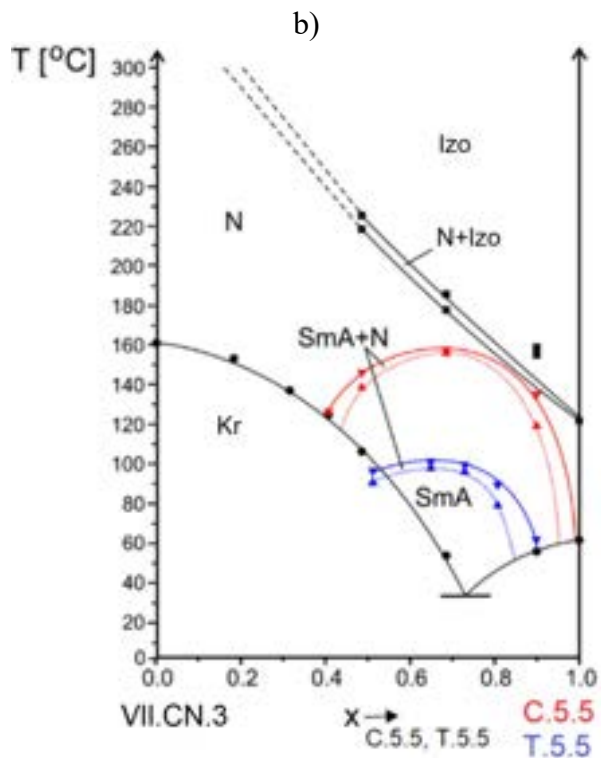
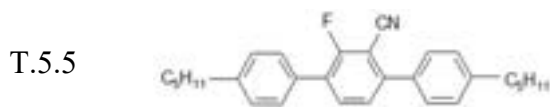
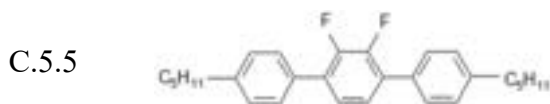
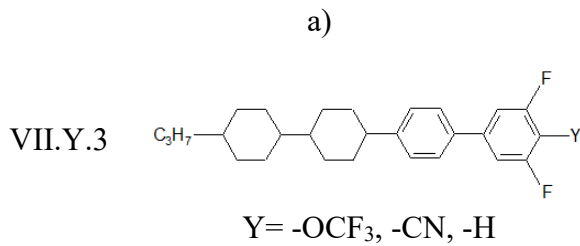
Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczki zbadano również w układach zawierających dwa terfenyle C.5.5 i T.5.5 (Rys. 81a), z których C.5.5 jest lateralnie podstawiony dwoma atomami fluoru, natomiast T.5.5 atomem fluoru oraz grupą cyjanową w pozycjach 2', 3'. Związki te były mieszane z trójpierścieniowymi związkami XI.OCF3.5, (Rys. 81b) i XVIII.F.5 (Rys. 81c). C.5.5 powoduje silniejszą indukcję fazy SmA, a zastąpienie atomu fluoru grupą cyjanową (T.5.5) prowadzi do zmniejszenia się indukcji. Taki sam rodzaj zależności zaobserwowano dla układów ze związkiem XVI.CN.5 (Tab. 35).



Rys. 81. Struktury związków C.5.5 i T.5.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-C.5.5, XI.OCF3.5-T.5.5 (b), XVIII.F.5-C.5.5, XVIII.F.5-T.5.5 (c).

Aby sprawdzić, czy polarność związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej ma wpływ na indukcję fazy SmA w układach terfenyli C.5.5 i T.5.5 różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia, związki te były badane w układach ze związkami VII.Y.3 (Rys. 82a), gdzie Y = -OCF₃, -NCS, -F, -H, -CN, w każdym przypadku C.5.5 powoduje silniejszą indukcję (Tab. 35). Przykładowy wykres równowagi fazowej zaprezentowano na Rys. 82b. W przypadku układów C.5.5 ze związkami VII.OCF3.3 i VII.H.3 obserwowana jest indukcja fazy SmA, której towarzyszy indukcja fazy SmE w niższych temperaturach (Rys. 82c, d). Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki terfenylu grupą cyjanową powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA (przykładowo dla układów z VII.OCF3.3 i VII.H.3 odpowiednio o 36 i 43 stopnie), a ponadto zanik wyżej uporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej. Indukcja fazy jest najslabsza, gdy związek z terminalną grupą -CN (VII.CN.3) jest mieszany ze związkiem z lateralną grupą cyjanową (Rys. 82d). W tym układzie następuje największe zmniejszenie indukcji (o 57,0 stopni) w porównaniu z układem ze związkiem C.5.5.

Wpływ liczby grup cyjanowych w pozycjach lateralnych na indukcję fazy SmA był badany dla związków R.5.5 i S.5.5, które były mieszane ze związkiem XI.OCF3.5 (Rys. 83a). Wprowadzenie drugiej lateralnej grupy cyjanowej prowadzi do zmniejszenia indukcji fazy SmA o 17,0 stopni (Rys. 83b).

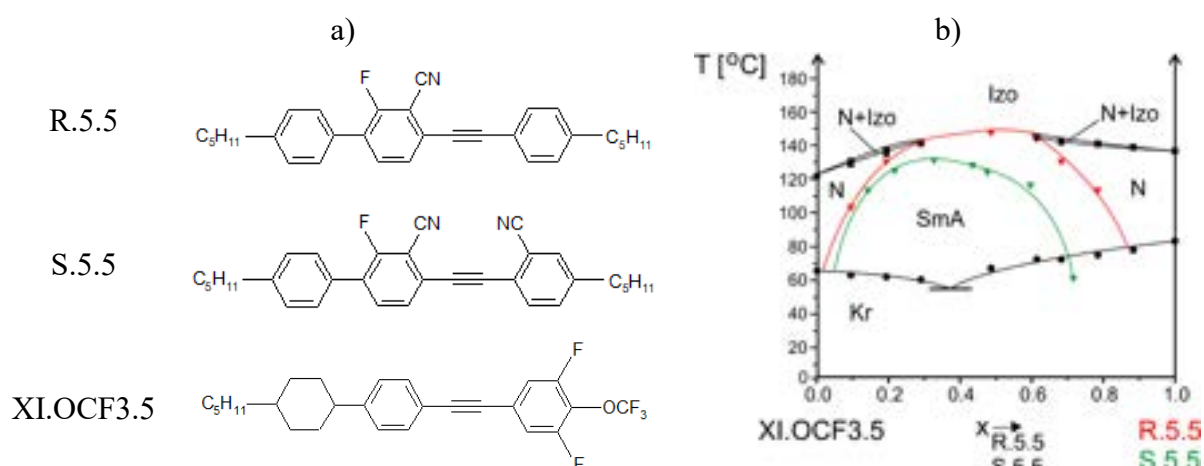


Rys. 82. Wykres równowagi fazowej dla układów VII.OCF₃.3-C.5.5, VII.OCF₃.3-T.5.5 (a), VII.H.3-C.5.5, VII.H.3-T.5.5 (b), VII.CN.3-C.5.5, VII.CN.3-T.5.5 (c).

Tab. 35. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA dla układów ze związkami C.5.5 i T.5.5 [°C]

	C.5.5	T.5.5
VII.OCF3.3	203,0*	167,0
VII.NCS.3	182,0	140,0
VII.F.3	187,0	128,0
VII.H.3	180,0*	137,0
VII.CN.3	158,0	101,0
XI.OCF3.5	129,0	119,0
XVI.CN.5	122,8	71,0
XVIII.F.5	114,6	63,0

* - indukcja wyżej uporządkowanej fazy ciekłokrystalicznej SmE



Rys. 83. Struktury związków R.5.5, S.5.5 i XI.OCF3.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-R.5.5 i XI.OCF3.5-S.5.5 (b).

Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia alkilo-alkoksytolanów W.3.2 i H.3.2 (Rys. 84a) atomami fluoru na indukcję fazy SmA został zbadany w ich układach ze związkiem XI.OCF3.5. Silniejszą indukcję powoduje związek W.3.2, którego rdzeń nie jest podstawiony atomami fluoru (Rys. 84b). Obecność dwóch atomów fluoru (związek H.3.2) prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 26 stopni. W układach XI.OCF3.5 z homologami W.n.m i H.n.m o dłuższych łańcuchach alkilowych, W.5.2 i H.5.2 (Rys. 84c), widoczny jest podobny wpływ obecności dwóch lateralnych atomów fluoru, w tym przypadku indukcja fazy SmA zmniejsza się o 20,5 stopnia (Tab. 36). Tolan J.5.2, którego oba pierścienie fenylove są podstawione atomami fluoru powoduje najslabszą indukcję fazy SmA. Tolan W.5.2 w układach z czteropierścieniowymi związkami VII.OCF3.3 i VII.F.3 indukuje zarówno fazę SmA, jak i SmE (Rys. 84d, e). Lateralne podstawienie rdzenia tego związku dwoma atomami fluoru

proceeds in both cases to a decrease in induction and disappearance of the higher ordered phase of the liquid crystalline.

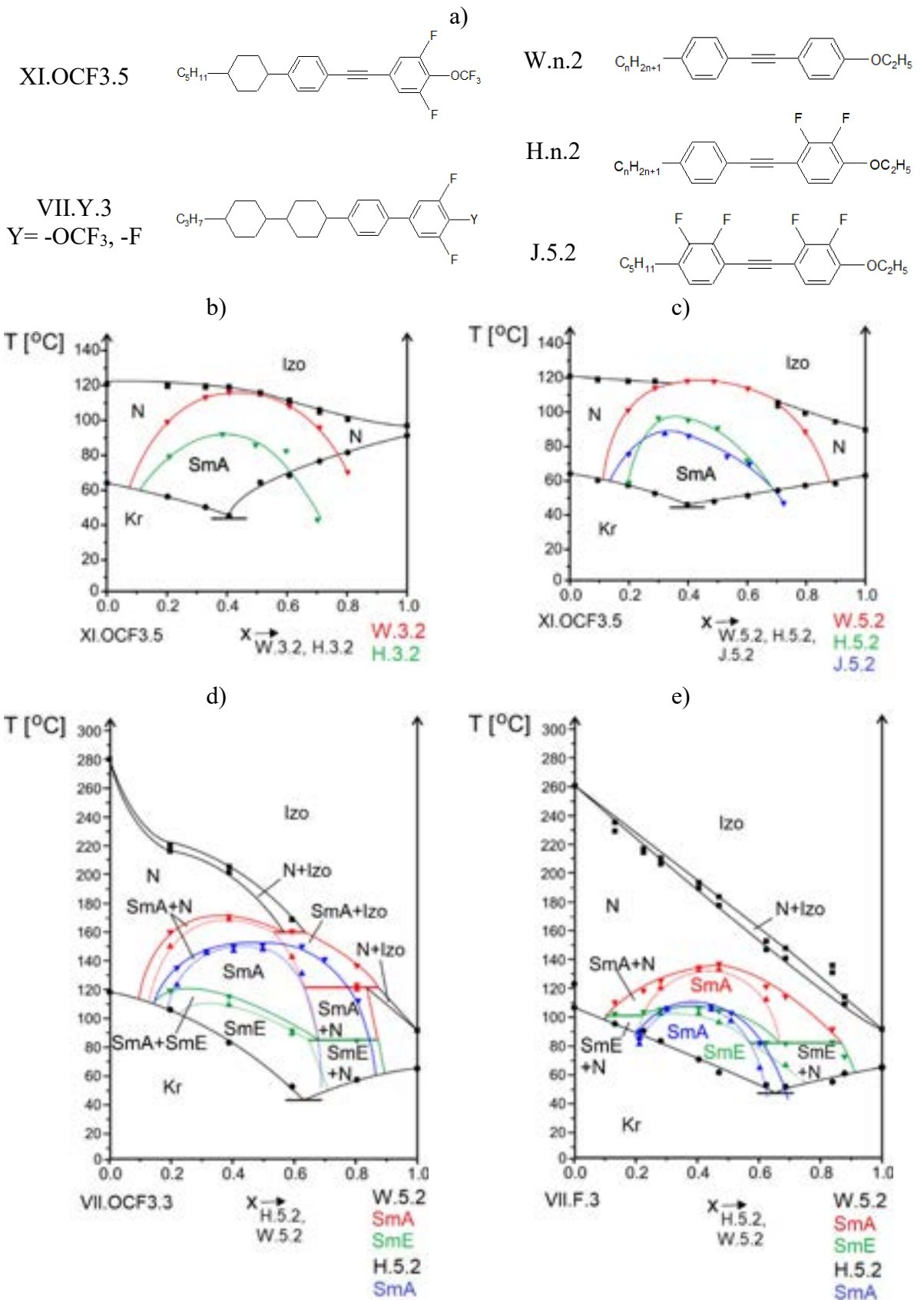
Tab. 36. Temperatures of maximum stability of the SmA phase in mixtures with J, H, W.n.2, n=3, 5.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. J, H, W.n.2]
XI.OCF3.5 – H.3.2	90,0	0,4
XI.OCF3.5 – W.3.2	116,0	0,45
XI.OCF3.5 – J.5.2	79,0	0,4
XI.OCF3.5 – H.5.2	97,5	0,35
XI.OCF3.5 – W.5.2	118,0	0,45
VII.OCF3.3 – H.5.2	150,0	0,4
VII.OCF3.3 – W.5.2	170,0*	0,5
VII.F.3 – H.5.2	106,0	0,5
VII.F.3 – W.5.2	136,0*	0,4

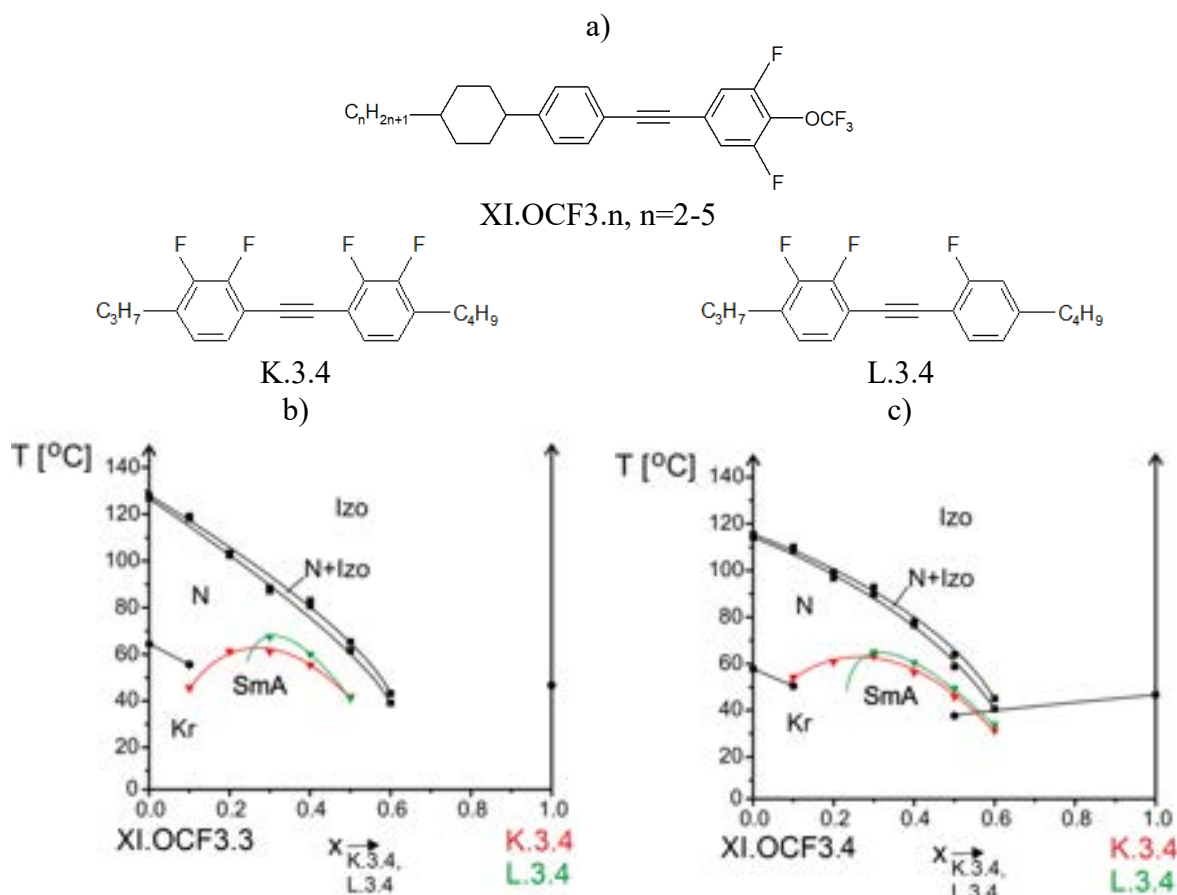
The influence of lateral substitution of the substituent atom by fluorine atoms of alkyltolanols K.3.4 and L.3.4 (Fig. 85a), differing by the substitution of one fluorine atom in position 3', on the induction of the SmA phase was studied in mixtures with XI.OCF3.n, where n=2-5 (Tab. 37). In all cases, the removal of the fluorine atom results in an increase in the temperature range of induction. In mixtures XI.OCF3.n – K, L.3.4 the maximum on the phase transition SmA-N curve is located in the concentration range 0,25-0,35 uł. mol. of the compound with negative dielectric anisotropy. (Example graphs are shown for mixtures K.3.4 and L.3.4 with XI.OCF3.3 (Fig. 85b) and XI.OCF3.4 (Fig. 85c). The removal of the fluorine atom causes an increase in induction of 6,6 (for n=3) and 2,2 degrees (for n=4), and also a decrease in the concentration range in which the SmA phase is observed.

Tab. 37. Temperatures of maximum stability of the SmA phase in mixtures XI.OCF3.n – K, L.3.4.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. K.3.4/L.3.4]
XI.OCF3.2 – K.3.4	43,0	0,35
XI.OCF3.2 – L.3.4	45,2	0,3
XI.OCF3.3 – K.3.4	61,3	0,3
XI.OCF3.3 – L.3.4	67,9	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.4	62,3	0,3
XI.OCF3.4 – L.3.4	64,5	0,3
XI.OCF3.5 – K.3.4	62,7	0,35
XI.OCF3.5 – L.3.4	70,0	0,35



Rys. 84. Struktury związków XI.OCF₃.5, VII.Y.3 (Y = -OCF₃, F), J.5.2, H.n.2 i W.n.2, gdzie n = 3, 5 (a), wykresy równowagi fazowej dla układów XI.OCF₃.5-H, W.3.2 (b), XI.OCF₃.5-J, H, W.5.2 (c), VII.OCF₃.3-H, W.5.2 (d), VII.F.3-H, W.5.2 (e).



Rys. 85. Struktury związków K.3.4 i L.3.4 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.3-K, L.4.3 (b), XI.OCF3.4-K, L.4.3 (c).

6.2.3. Wpływ długości łańcucha alkilowego i alkoksyłowego

Ostatnim elementem struktury związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej, którego wpływ na indukcję fazy SmA był badany, to długość łańcucha alkilowego bądź alkoksyłowego. Na Rys. 86a zamieszczono strukturę tolanów podstawionych dwoma atomami fluoru H.n.m, w których długość łańcucha alkilowego n wynosi 3 lub 5, a długość łańcucha alkoksyłowego m zmienia się od 2 do 4 atomów węgla. Wyniki badania mieszalności poszczególnych związków H.3.m ze związkiem XI.OCF3.5 pokazano na Rys. 86b. Dla wszystkich homologów następuje indukcja fazy SmA w mieszaninach z XI.OCF3.5. Najsilniejsza indukcja widoczna jest w układzie z najdłuższym związkiem – H.3.4. Dla pozostałych związków (H.3.2 i H.3.3) indukcja jest słabsza i występuje w zbliżonym zakresie temperaturowo-stężeniowym.

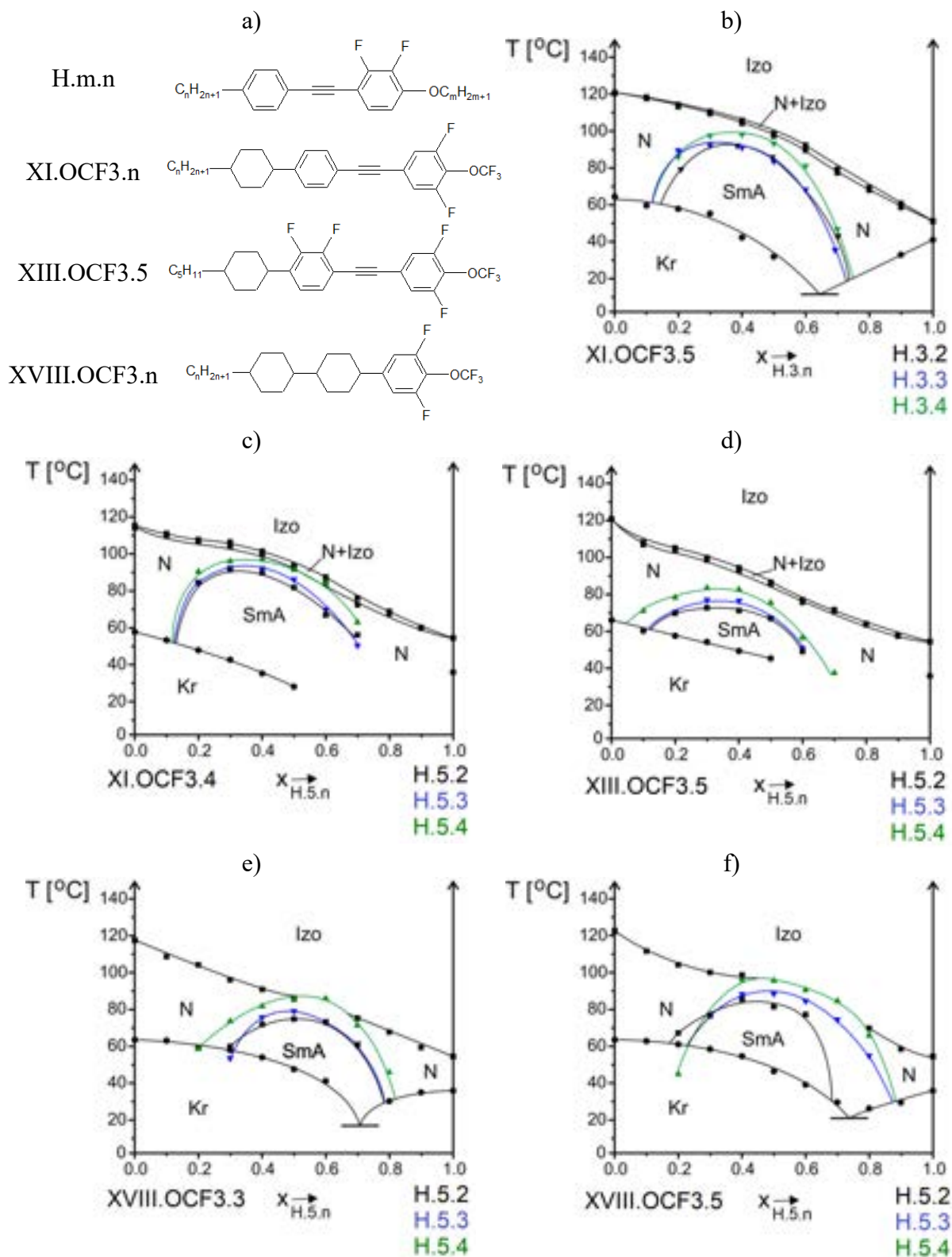
Wpływ długości łańcucha alkoksyłowego związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA analizowany był również dla tolanów H.5.m (m=2-4) o dłuższym łańcuchu alkilowym. Indukcję w związkach szeregu H.5.n badano wykorzystując następujące związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej: XI.OCF3.n (n=3-5), XIII.OCF3.5 oraz XVIII.OCF3.5

(Tab. 38). Na Rys. 86c-f przedstawiono wyniki otrzymane w poszczególnych układach, w każdym z układów obserwowano pojawienie się fazy SmA. Na Rys. 86c przedstawiającym wpływ długości łańcucha alkoksylowego związków H.5.m na indukcję w układach z XI.OCF3.4 widać, że zmniejszanie długości łańcucha powoduje niewielkie zmniejszanie się indukcji. Taki sam wpływ długości łańcucha alkoksylowego występuje również w układach związków H.5.m z innymi związkami szeregu XI.OCF3.n oraz ze związkiem XIII.OCF3.5 (Rys. 86d).

Wpływ długości łańcucha alkoksylowego związków szeregu H.5.m na indukcję fazy SmA był badany w układach ze związkami XVIII.OCF3.n ($n=3, 5$). Na Rys. 86e przedstawiono wykres równowagi fazowej dla układów XVIII.OCF3.3 ze związkami szeregu H.5.m. Dla związku o najdłuższym łańcuchu alkilowym otrzymano największą indukcję, natomiast dla krótszych homologów jest ona porównywalna. Rys. 86f przedstawia temperaturowo-sterżeniowy zakres indukcji w układach XVIII.OCF3.5 ze związkami H.5.m. Przy skracaniu łańcucha alkoksylowego widoczne jest tworzenie się fazy SmA w coraz węższym zakresie temperaturowym.

W układach utworzonych przez związki szeregu H.5.m ze związkami szeregu XI.OCF3.n oraz ze związkiem XIII.OCF3.5 faza SmA osiąga maksimum termicznej stabilności przy stężeniach, w których występuje przewaga związku z polarną grupą terminalną (Tab. 38), natomiast w układach ze związkami XVIII.OCF3.n obserwuje się przesunięcie tego maksimum w kierunku większych stężeń związków H.5.m.

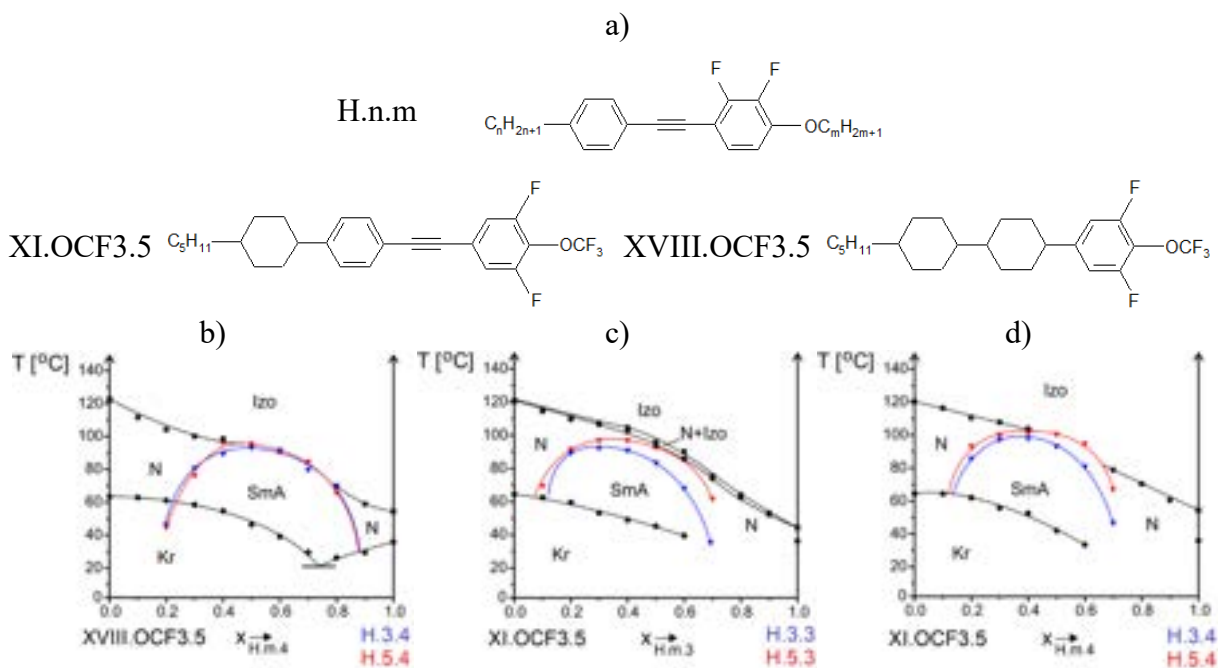
Dla związków o wzorze ogólnym H.n.m (Rys. 87a) wyniki przedstawione w Tab. 38 można pokazać tak, aby był widoczny wpływ długości łańcucha alkilowego n ($n=3, 5$) na indukcję fazy SmA przy ustalonej długości łańcucha alkoksylowego m ($m=2, 3, 4$). Związki H.n.4 badane były w układach ze związkiem XI.OCF3.5, a także z XVIII.OCF3.5. W układach ze związkiem XVIII.OCF3.5 dla obu długości łańcucha alkilowego związków H.m.4 otrzymano porównywalne wyniki (Rys. 87b). Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 3 atomów węgla skutkuje niewielkim zmniejszeniem się temperaturowo zakresu indukcji fazy SmA (o 2,5-5,5 stopnia).



Rys. 86. Struktury związków H.n.m, XI.OCF3.n, XIII.OCF3.5, XVIII.OCF3.n (a), wykres równowagi fazowej dla układów XI.OCF3.5-H.3.m (b), XI.OCF3.4-H.5.m (c), XIII.OCF3.5-H.5.m (d), XVIII.OCF3.5-H.5.m (e), XVIII.OCF3.5-H.5.m (f), m=2-4.

Tab. 38. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków XI.OCF3.n, XIII.OCF3.5, XVIII.OCF3.n ze związkami H.n.m.

Układ	T_{max} [°C]	x_{max} [uł. mol. H.m.n]
XI.OCF3.5 – H.3.2	91,6	0,4
XI.OCF3.5 – H.3.3	91,0	0,35
XI.OCF3.5 – H.3.4	97,0	0,35
XI.OCF3.3 – H.5.2	90,0	0,4
XI.OCF3.3 – H.5.3	90,5	0,35
XI.OCF3.3 – H.5.4	94,0	0,35
XI.OCF3.4 – H.5.2	91,0	0,3
XI.OCF3.4 – H.5.3	92,0	0,35
XI.OCF3.4 – H.5.4	96,0	0,35
XI.OCF3.5 – H.5.2	96,0	0,35
XI.OCF3.5 – H.5.3	96,5	0,35
XI.OCF3.5 – H.5.4	102	0,4
XIII.OCF3.5 – H.5.2	72,5	0,3
XIII.OCF3.5 – H.5.3	76,0	0,35
XIII.OCF3.5 – H.5.4	83,0	0,3
XVIII.OCF3.3 – H.5.2	79,0	0,6
XVIII.OCF3.3 – H.5.3	78,5	0,5
XVIII.OCF3.3 – H.5.4	85,5	0,6
XVIII.OCF3.5 – H.5.2	85,0	0,4
XVIII.OCF3.5 – H.5.3	88,0	0,5
XVIII.OCF3.5 – H.5.4	95,5	0,45
XVIII.OCF3.5 – H.3.4	93,0	0,5

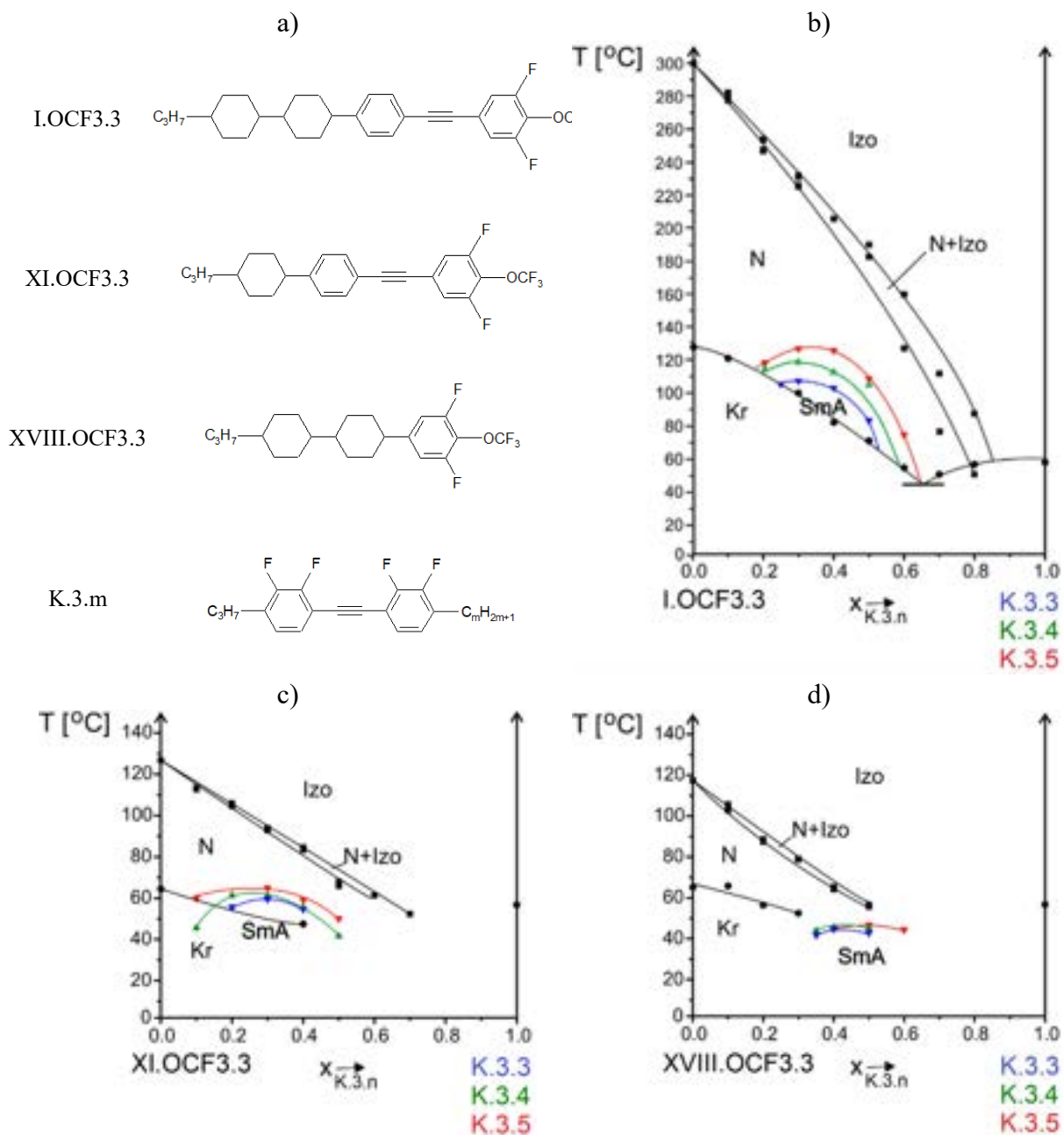


Rys. 87. Struktury związków H.m.n, XI.OCF3.5 i XVIII.OCF3.5 (a), wykres równowagi fazowej dla układów XVIII.OCF3.5-H.n.4 (b), XI.OCF3.5-H.n.3 (c), XI.OCF3.5-H.n.4 (d), n=3, 5.

Zmiany wielkości indukcji fazy SmA towarzyszące zmianie długości łańcucha alkilowego tolanów K.3.m ($m=3-5$), lateralnie podstawionych czterema atomami fluoru, badane były w układach z czteropierścieniowym związkami I.OCF3.3, a także trójpierścieniowymi związkami szeregu XI.OCF3.n i związkami XVIII.OCF3.3 (Rys. 88a, Tab 39). Największe zmiany występują w układach ze związkami I.OCF3.3 (Rys. 88b), zmniejszanie długości łańcucha skutkuje wyraźnym zmniejszaniem się maksymalnej temperatury, dla której obserwowana jest faza SmA. Na Rys. 88c przedstawione zostały wyniki badania mieszalności związków szeregu K.3.m ze związkami XI.OCF3.3. Zmniejszanie długości łańcucha alkilowego powoduje niewielkie zmiany indukcji fazy SmA. Ten sam rodzaj zależności zaobserwowano w układach związków K.3.m z innymi homologami XI.OCF3.n ($n=2-5$), a także w układach ze związkami XVIII.OCF3.3 (Rys. 88d).

Dla pozostałych homologów w Tab. 39 przedstawiono porównanie temperatur maksymalnej stabilności fazy SmA indukowanej w poszczególnych układach ze związkami należącymi do szeregu K.3.m oraz odpowiadające im stężenia. Dla układów ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej mających dwa pierścienie fenylove połączone wiązaniem potrójnym maksimum na krzywej temperatur przejścia fazowego SmA-N jest przesunięte w kierunku większego stężenia związku z terminalną grupą polarną. W przypadku układów ze związkami zawierającymi jeden pierścień fenylove i dwa pierścienie cykloheksylove maksimum położone jest bliżej stężenia równomolowego. Im krótszy jest rdzeń związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej, tym mniejsza jest różnica T_{max} dla układów tego związku ze związkami K.3.m.

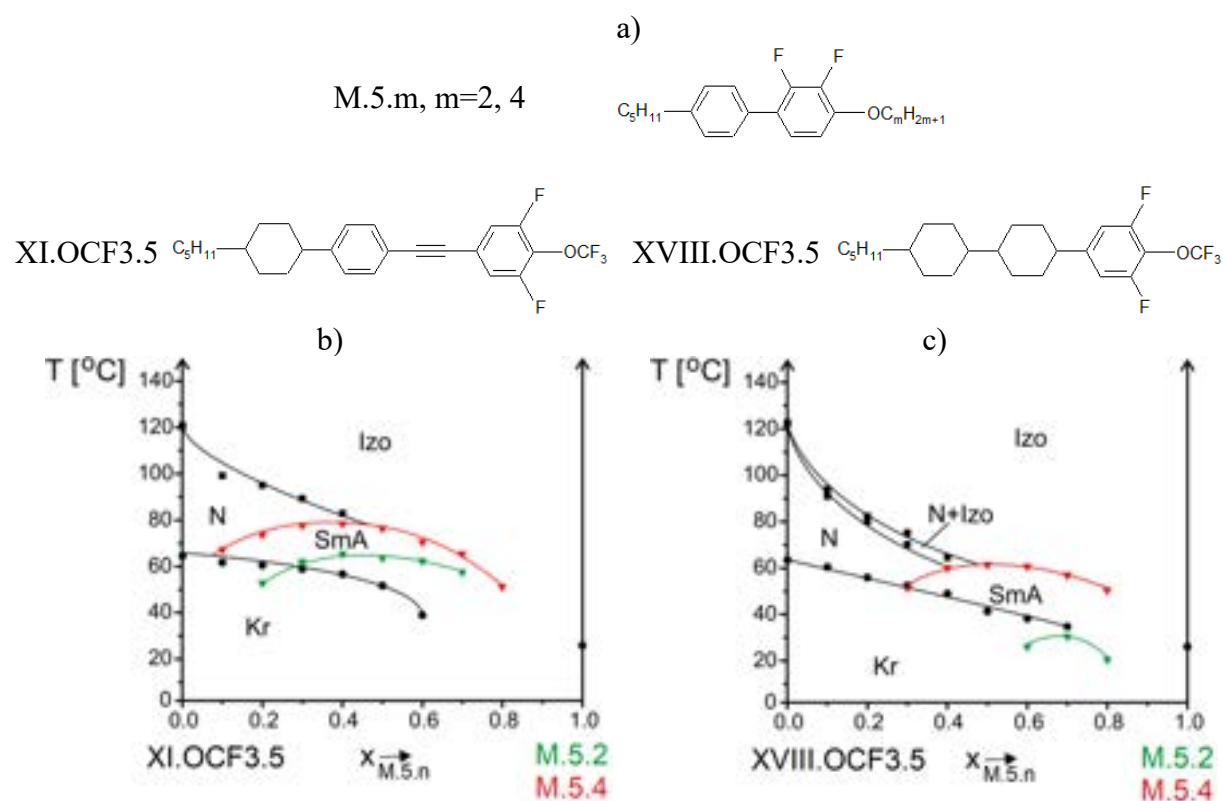
Wpływ długości łańcucha alkoksylowego bifenyli M.5.m, gdzie $m=2, 4$ (Rys. 89a) na indukcję był badany w układach ze związkami XI.OCF3.5 oraz XVIII.OCF3.5. Zarówno w układach związków M.5.m ze związkami XI.OCF3.5 (Rys. 89b), jak i ze związkami XVIII.OCF3.5 (Rys. 89c) zmniejszenie długości łańcucha alkoksylowego związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej powoduje zmniejszenie temperaturowo-stężeniowego zakresu indukcji fazy SmA. W układach ze związkami XVIII.OCF3.5 maksimum termicznej stabilności fazy smektycznej jest przesunięte w stronę większych stężeń związków M.5.n w porównaniu do układów ze związkami XI.OCF3.5 (Tab. 40).



Rys. 88. Struktury związków I.OCF3.3, XI.OCF3.3, XVIII.OCF3.3, K.3.m (a), wykresy zbiorcze dla układów: I.OCF3.3 – K.3.m (b), XI.OCF3.3 – K.3.m (c), XVIII.OCF3.3 – K.3.m (d), $m=3-5$

Tab. 39. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach związków I.OCF3.3, XI.OCF3.n, XVIII.OCF3.3 ze związkami K.3.m.

Układ	T_{\max} [°C]	x_{\max} [uł. mol K.3.m]
I.OCF3.3 – K.3.3	106,1	0,3
I.OCF3.3 – K.3.4	118,0	0,25
I.OCF3.3 – K.3.5	126,0	0,35
XI.OCF3.2 – K.3.3	40,0	0,25
XI.OCF3.2 – K.3.4	43,0	0,35
XI.OCF3.2 – K.3.5	45,8	0,25
XI.OCF3.3 – K.3.3	59,0	0,3
XI.OCF3.3 – K.3.4	61,3	0,25
XI.OCF3.3 – K.3.5	64,5	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.3	59,5	0,25
XI.OCF3.4 – K.3.4	62,3	0,3
XI.OCF3.4 – K.3.5	67,0	0,25
XI.OCF3.5 – K.3.3	60,0	0,3
XI.OCF3.5 – K.3.4	62,7	0,4
XI.OCF3.5 – K.3.5	68,9	0,3
XVIII.OCF3.3 – K.3.3	44,3	0,4
XVIII.OCF3.3 – K.3.4	45,0	0,45
XVIII.OCF3.3 – K.3.5	46,4	0,5



Rys. 89. Struktury związków M.5.m, XI.OCF3.5, XVIII.OCF3.5 (a), wykresy zbiorcze dla układów: XI.OCF3.5 – H.5.m (b), XVIII.OCF3.5 – H.5.m (c), m=2,4.

Tab. 40. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach

XI.OCF3.5, XVIII.OCF3.5 – M.5.m.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. M.5.m]
XI.OCF3.5 – M.5.2	65,0	0,4
XI.OCF3.5 – M.5.4	78,0	0,4
XVIII.OCF3.5 – M.5.2	32,0	0,7
XVIII.OCF3.5 – M.5.4	61,0	0,5

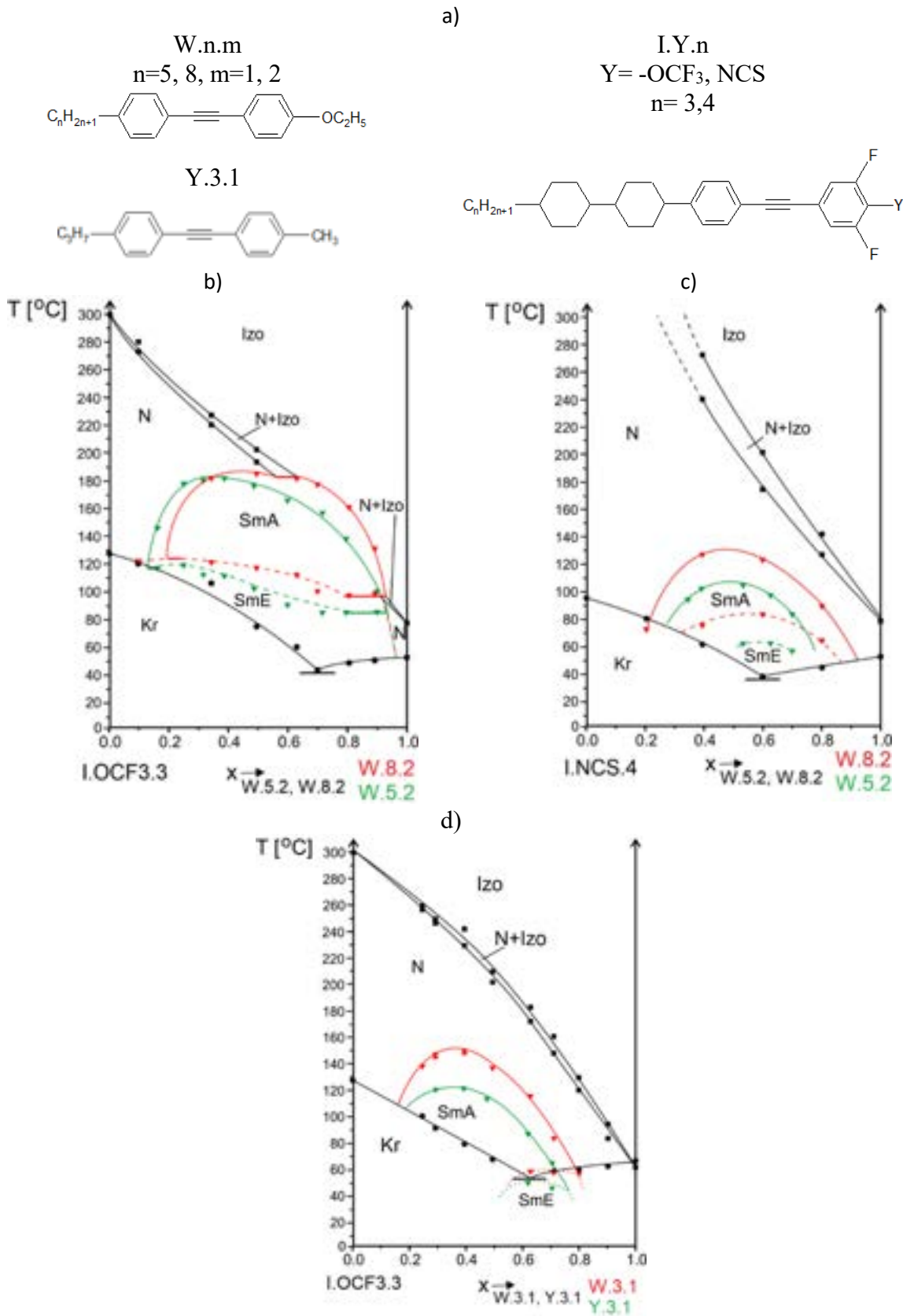
W układach I.OCF3.3 z tolanami niepodstawionymi atomami fluoru, W.n.2 (n=5, 8, Rys. 90a), zarówno związek W.5.2, jak i W.8.2 indukują dwie fazy SmA i SmE. Zwiększenie długości łańcucha terminalnego od pięciu do ośmiu atomów węgla skutkuje niewielkim zwiększeniem się indukcji (Rys. 90b). W układach związków W.n.2 ze związkiem z terminalną grupą izotiocyjanianową I.NCS.4 w przypadku tolanu o dłuższym łańcuchu alkilowym obserwuje się wyraźnie silniejszą indukcję faz smektycznych (Rys. 90c, Tab. 41). Na Rys. 90d przedstawiono porównanie wyników badania mieszalności w układach I.OCF3.3 ze związkami W.3.1 i Y.3.1, różniących się terminalnym podstawieniem grupą alkilową lub alkoksylową. Zastąpienie terminalnej grupy alkilowej związku Y.3.1 przez grupę alkoksylową prowadzi do zwiększenia się indukcji fazy SmA (Tab. 41) i nieznacznego zwiększenia się indukcji fazy SmE.

Tab. 41. Temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach

ze związkami W.n.m, Y.3.1.

Układ	T _{max} [°C]	x _{max} [uł. mol. W.n.m/Y.3.1]
I.OCF3.3 – W.5.2	0,4	182,0*
I.OCF3.3 – W.8.2	0,5	186,0*
I.NCS.4 – W.5.2	0,45	107,0*
I.NCS.4 – W.8.2	0,45	131,0*
I.OCF3.3 – W.3.1	0,4	151,0*
I.OCF3.3 – Y.3.1	0,4	122,0*

*obserwowana jest indukcja faz SmA i SmE

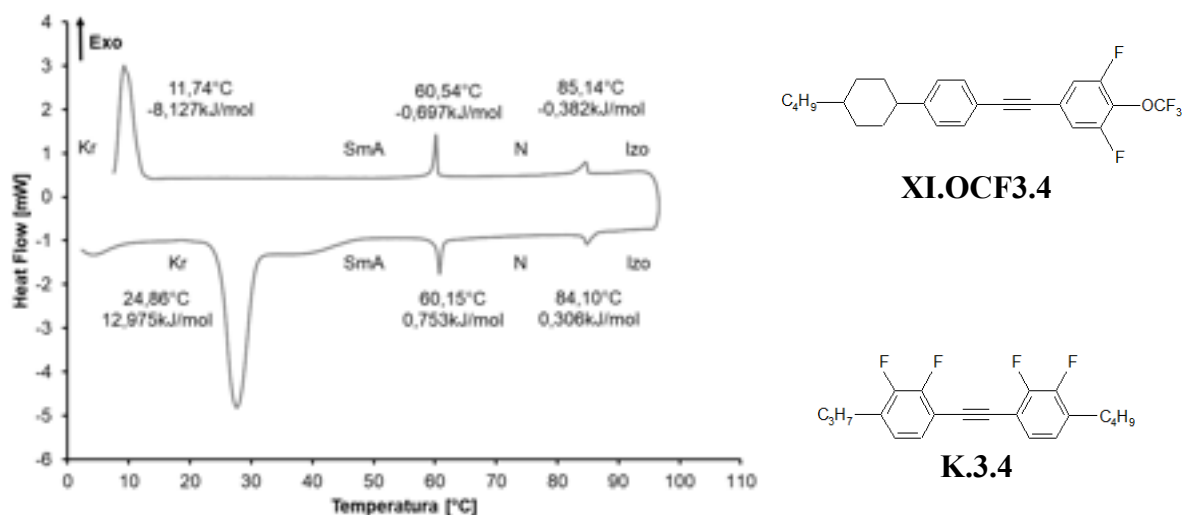


Rys. 90. Struktura związków W.n.m, Y.3.1 i I.Y.n (a), wykres równowagi fazowej dla układów I.OCF₃.3-W.n.2 (b), I.NCS.4-W.n.2 (c), I.OCF₃.3-W.3.1 i I.OCF₃.3-Y.3.1 (d).

7. Badania potwierdzające indukcję fazy SmA

7.1. Badania kalorymetryczne

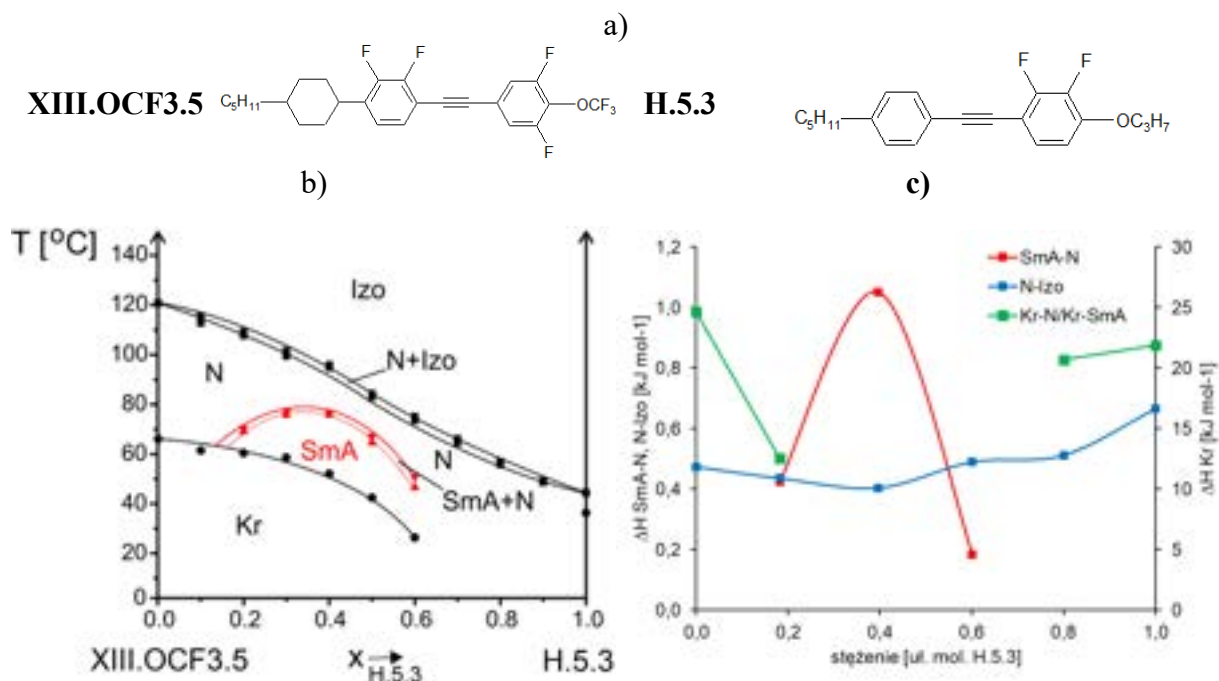
W celu potwierdzenia pojawiania się w badanych układach dwuskładnikowych fazy, która nie jest tworzona przez składniki mieszanin, został zarejestrowany termogram metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dla mieszaniny związków XI.OCF3.4 i K.3.4 o stężeniu 0,3 uł. mol. K.3.4, odpowiadający maksymalnej termicznej stabilności fazy SmA (Rys. 91). Potwierdza on pojawienie się przejścia fazowego SmA-N zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia. Entalpia przemiany fazowej SmA-N dla tej mieszaniny jest wyższa niż entalpia klarowania.



Rys. 91. Termogram DCS dla mieszaniny związków XI.OCF3.4 i K.3.4 o stężeniu 0,3 uł. mol. K.3.4.

Sprawdzono również jak zmienia się entalpia przemian fazowych w funkcji stężenia składników. Do badań został wybrany układ XIII.OCF3.5-H.5.3 (Rys. 92a), którego wykres równowagi fazowej otrzymany metodą termomikroskopową jest przedstawiony na Rys. 92b. Wyniki entalpii dla tego układu zostały przedstawione na Rys. 92c, a ponadto wyniki temperatur i entalpii przemian zostały również zestawione w Tab. 42. Entalpia przemiany fazowej SmA-N osiąga najwyższą wartość dla stężenia 0,4 uł. mol. H.5.3, dla którego termiczna stabilność indukowanej fazy SmA jest największa. Dla tej mieszaniny entalpia przemiany fazowej N-Izo osiąga wartość minimalną, mniejszą od entalpii przejścia fazowego SmA-N (podobnie jak dla układu XI.OCF3.4-K.3.4). Natomiast dla mieszanin o stężeniach 0,2 i 0,6 uł. mol. H.5.3 entalpia przemiany SmA-N jest mniejsza bądź zbliżona do entalpii przemiany

N-Izo. Otrzymane wyniki potwierdzają indukcję fazy w badanych układach, a zaobserwowane zmiany entalpii przemian fazowych w funkcji stężenia związków są analogiczne jak przedstawione w literaturze (rozdział 3.8). Dla mieszanin 0,4 i 0,6 ul. mol H.5.3 nie zostały zmierzone entalpie przemiany fazowej Kr-SmA, ponieważ mieszaniny te nie krystalizowały.



Rys. 92. Struktury związków XIII.OCF3.5 i H.5.3 (a), wykres równowagi fazowej dla układu XIII.OCF3.5-H.5.3 (b), entalpia przemian fazowych w układzie XIII.OCF3.5-H.5.3 (c).

Tab. 42. Temperatury [°C] i entalpie przemian fazowych [kJ/mol] (podane w nawiasach) w układzie XIII.OCF3.5-H.5.3.

Stężenie [ul. mol. H.5.3]	Kr	SmA	N	Izo
0	*	63,30 (24,684)	*	116,09 (0,474)
0,2	*	57,61 (12,523)	62,06 (0,425)	104,65 (0,436)
0,4		* 71,41 (1,051)	*	90,26 (0,404)
0,6		* 43,28 (0,184)	*	71,77 (0,490)
0,8	*	24,18 (20,704)	*	54,73 (0,513)
1	*	33,91 (21,881)	*	42,85 (0,666)

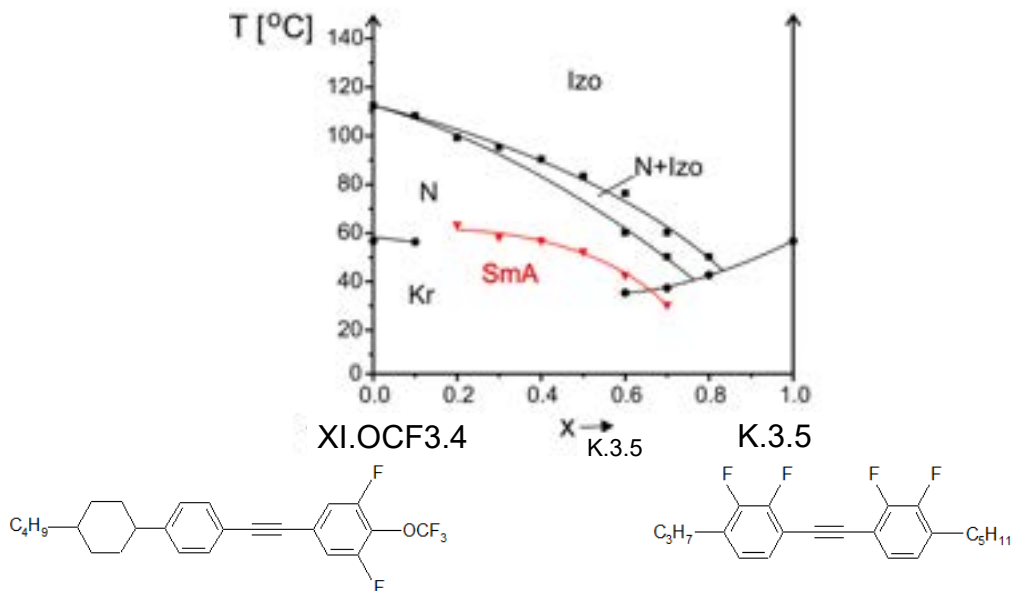
7.2. Badania rentgenowskie

W celu określenia rodzaju fazy indukowanej w badanych układach, dla wybranych mieszanin wykonano pomiary grubości warstw smektycznych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Wartość błędu pomiarowego w pomiarach rozpraszania promieniowania rentgenowskiego zmienia się z zależności od kąta dyfrakcji Θ i jeżeli Θ odpowiada grubościom warstwy z zakresu 2-3 nm to błąd wynosi $\pm 0,01$ nm.

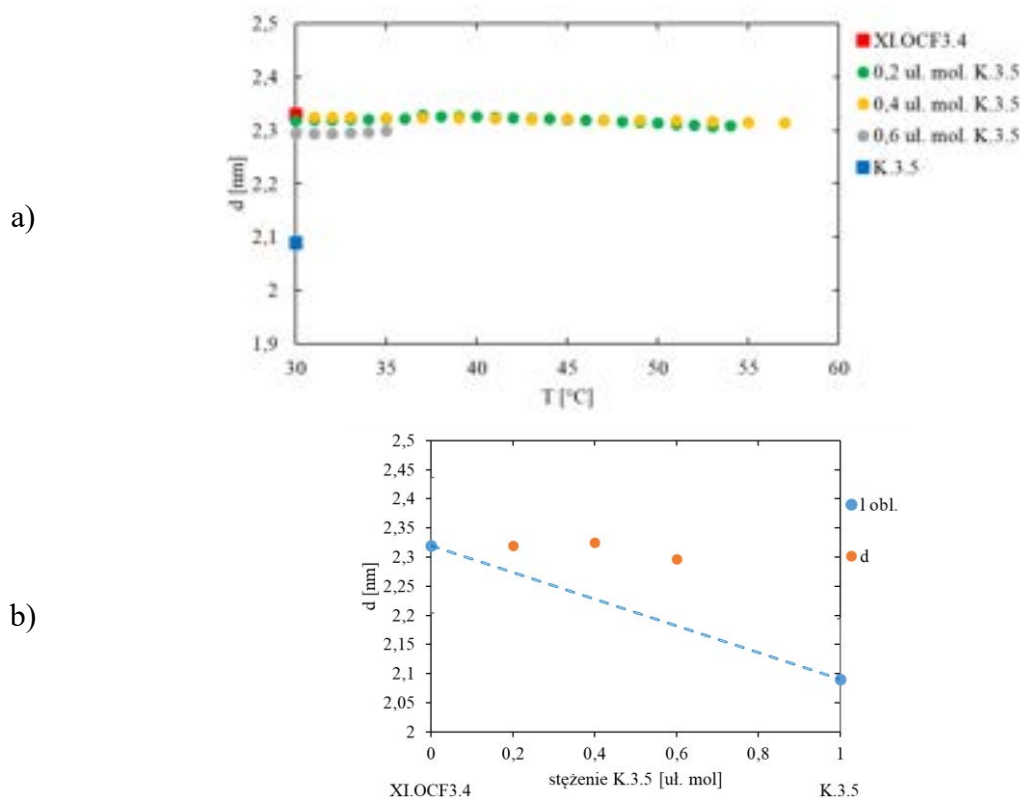
Do badań został wybrany układ zawierający związek z terminalną grupą trifluorometoksyłową XI.OCF₃.4 i tolan K.3.5, którego oba pierścienie fenyłowe są lateralnie podstawione atomami fluoru (Rys. 93). Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla mieszanin, w których stężenie związku K.5.3 wynosi 0,2; 0,4 i 0,6 uł. mol, przedstawiono na Rys. 94a, na którym na osi rzędnej zaznaczono dodatkowo długości cząsteczek związków XI.OCF₃.4 i K.3.5. W mieszaninie zawierającej 0,2 uł. mol związku K.3.5 grubość warstw smektycznych zmniejsza się z temperaturą od 2,33 do 2,31 nm. W temperaturach 30-38°C występuje dodatkowo faza krystaliczna, dla której jeden z parametrów sieciowych wynosi 1,87 nm. W mieszaninie o stężeniu 0,4 uł. mol. związku K.3.5 grubość warstwy smektycznej w zakresie temperatur 31-57°C zmniejsza się z temperaturą od 2,33 do 2,31 nm. W przypadku mieszaniny zawierającej 0,6 uł. mol K.5.3 faza smektyczna występuje w wąskim zakresie temperatur, a grubość warstw smektycznych w zakresie temperatur 30-35°C wynosi 2,30 nm. Dla mieszanin o stężeniach 0,2 oraz 0,4 uł. mol. K.3.5 zmierzone grubości warstw fazy SmA odpowiadają długości cząsteczki związku z terminalną grupą -OCF₃ wynoszącej 2,32 nm. W mieszaninie o większym stężeniu tolanu K.3.5 (0,6 uł. mol.) występuje faza smektyczna o warstwach grubości nieznacznie mniejszej niż dla stężeń 0,2 i 0,4 uł. mol. K.3.5, ale przekraczającej długość cząsteczki związku K.3.5 ($l=2,09$ nm).

Na podstawie wartości d dla niskich temperatur występowania fazy smektycznej oraz grubości warstw l_{obl} , obliczonej ze wzoru (26) określono wartości stosunku d/l_{obl} dla poszczególnych stężeń mieszanin związków XI.OCF₃.4 i K.3.5 (Tab. 43). Dla wszystkich mieszanin wartości d/l_{obl} są bliskie jedności, a zwiększeniu się stężenia związku K.3.5 w mieszaninach towarzyszy niewielkie zwiększenie się stosunku d/l_{obl} – od 1,02 dla 0,2 uł. mol. K.3.5 do 1,053 dla 0,6 uł. mol. K.3.5. Na wykresie zamieszczonym na Rys. 94b przedstawiono porównanie obliczonej grubości warstw w układzie XI.OCF₃.4-K.3.5 w zależności od stężenia związku K.3.5 z wynikami pomiarów grubości warstw fazy smektycznej dla trzech badanych mieszanin. Dla wszystkich mieszanin zmierzona grubość warstw jest większa od obliczonej, przy czym d nie zmienia się znacznie w mieszaninach o większym stężeniu związku XI.OCF₃.4 i zmniejsza się w przypadku mieszaniny o większym stężeniu związku K.3.5 (0,6 uł. mol.).

Badania te potwierdzają, że indukowana faza jest faza SmA. W tworzeniu się fazy smektycznej w układzie XI.OCF3.4-K.3.5 długość cząsteczki dłuższego związku (XI.OCF3.4) ma decydujący wpływ na grubość warstw tej fazy.



Rys. 93. Wykres równowagi fazowej dla układu XI.OCF3.4-K.3.5.



Rys. 94. Porównanie temperaturowej zależności grubości warstw fazy SmA w mieszaninach związków XI.OCF3.4 i K.3.5 o różnym stężeniu (a), obliczonej i zmierzonej grubości warstw fazy SmA indukowanej w układzie XI.OCF3.4-K.3.5 (b).

Tab. 43. Zestawienie wartości l_{obl} , d i d/l_{obl} dla mieszanin związków XI.OCF3.4 i K.3.5 o różnym stężeniu.

Stężenie	l_{obl} [nm]	d [nm]	d/l_{obl}
0,2 uł. mol. K.3.5	2,27nm	2,32	1,02
0,4 uł. mol. K.3.5	2,23nm	2,33	1,04
0,6 uł. mol. K.3.5	2,18nm	2,30	1,05

Pomiary grubości warstw smektycznych indukowanych faz ciekłokrystalicznych zostały wykonane również dla 16 dwuskładnikowych układów związków. Do badań wykorzystano grupę czterech związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się polarnością: VII.F.3 (o małej polarności), XIII.OCF3.5, XI.NCS.5 (związki o średniej polarności) i XVI.CN.5 (o dużej polarności). Każdy ze związków był mieszany ze związkiem niepolarnym W.5.2 oraz trzema związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej: A.5.5 (o małej polarności), związkiem z szeregu H.5.n (o średniej polarności) oraz silnie polarnym związkiem R.5.5. Do badań wykorzystano mieszaniny o najwyższej termicznej stabilności fazy SmA pochodzące z każdego z układów. W Tab. 44. zestawiono stężenia 16 badanych mieszanin.

Tab. 44. Zestawienie stężeń mieszanin [uł. mol. związku z niepolarnymi grupami terminalnymi] badanych metodą dyfrakcyjną, dla których obserwowano maksymalną termiczną stabilność fazy SmA indukowanej w układach związków z polarną grupą terminalną ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi.

		Związki z niepolarnymi grupami terminalnymi			
		W.5.2	A.5.5	H.5.n	R.5.5
Związki z polarną grupą terminalną	VII.F.3	0,5	0,4	0,4 (n=2)	0,4
	XI.NCS.5	0,5	0,4	0,4 (n=4)	0,5
	XIII.OCF3.5	0,4	0,4	0,4 (n=3)	0,4
	XVI.CN.5	0,7	0,6	0,6 (n=4)	0,6

Porównania grubości warstw smektycznych indukowanych faz ciekłokrystalicznych w funkcji temperatury dla różnych mieszanin przedstawiono na Rys. 95 i 96. Dodatkowo na osi rzędnych naniesiono obliczone długości cząsteczek czystych związków (punkty niezapełnione). Dla mieszanin związku VII.F.3 z czterema związkami z niepolarnymi grupami

terminalnymi (Rys. 95a) zmierzono grubości warstw fazy SmA, a także SmC (układ VII.F.3-A.5.5) i SmE (układ VII.F.3-W.5.2). Grubość warstw faz ciekłokrystalicznych indukowanych w mieszaninach VII.F.3 z A.5.5 i R.5.5 przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy długościami cząsteczek czystych związków, natomiast w przypadku mieszaniny VII.F.3 i W.5.2 zmierzona grubość warstw indukowanej fazy jest większa od długości cząsteczek pojedynczych związków (wynoszących 2,19 nm dla VII.F.3, 2,05 nm dla W.5.2). Grubość warstw w mieszaninie VII.F.3 i H.5.2 jest zbliżona do długości cząsteczki dłuższego związku (VII.F.3). W przypadku układu VII.F.3-A.5.5 w temperaturze 122°C następuje przemiana fazowa SmA-SmC, której towarzyszy zmniejszenie grubości warstw o 0,03nm, a w indukowanej fazie SmC grubość warstw nieznacznie zmniejsza się ze zmniejszaniem się temperatury (o 0,02 nm). W układzie VII.F.3-W.5.2 w wysokich temperaturach występuje faza SmA, a w temperaturach 94-96°C następuje przejście fazowe SmA-SmE, przy czym grubości warstw smektycznych w fazach SmA i SmE są porównywalne.

Temperaturowa zależność grubości warstw fazy SmA dla czterech mieszanin ze związkiem z terminalną grupą izotiocyanianową została pokazana na Rys. 95b. W mieszaninie związku z grupą izotiocyanianową ze związkiem A.5.5 grubość warstw indukowanej fazy ciekłokrystalicznej zmniejsza się ze zmniejszaniem się temperatury od 50 do 30°C z 2,84 do 2,80 nm, natomiast nie zmienia się w zakresie temperatur 50-85°C. Dla mieszanin XI.NCS.5 ze związkami A.5.5 i R.5.5 grubości warstw fazy SmA przyjmują wartości pośrednie pomiędzy długościami cząsteczek pojedynczych związków. W mieszaninie związków XI.NCS.5 i H.5.4 występuje indukcja fazy SmA w wąskim zakresie temperaturowym (28-48°C), a warstwy fazy SmA osiągają grubość porównywalną z długością cząsteczki związku XI.NCS.5. W mieszaninie związków XI.NCS.5 i W.5.2 dla stężenia równomolowego obserwowano tworzenie fazy SmA w temperaturach 34-74°C, a w temperaturach poniżej 34°C tworzenie się fazy krystalicznej. W przypadku mieszaniny XI.NCS.5 i W.5.2 grubość warstw fazy ciekłokrystalicznej jest nieznacznie mniejsza od długości cząsteczki dłuższego związku w mieszaninie, tj. XI.NCS.5 o długości 2,48 nm.

Na Rys. 95c widoczne jest porównanie temperaturowej zależności grubości warstw fazy SmA dla czterech mieszanin związku XIII.OCF3.5 ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi. W przypadku mieszanin pochodzących z układów XIII.OCF3.5-H.5.3 oraz XIII.OCF3.5-W.5.2 grubość warstw fazy SmA jest zbliżona do długości cząsteczki związku XIII.OCF3.5 (różnica wynosi ok. 0,05 nm). W przypadku układu XIII.OCF3.5 ze związkiem A.5.5 następuje tworzenie się fazy SmA w temperaturach 42-108°C oraz fazy krystalicznej w temperaturach nieprzekraczających 40°C. W fazie krystalicznej grubość warstw jest

mniejsza niż grubość warstw fazy SmA o 0,68 nm. Grubość warstw fazy SmA ma wartość pośrednią w porównaniu z długością cząsteczek czystych związków, podobnie jest w mieszaninie XIII.OCF3.5 i R.5.5. Porównanie grubości warstw fazy SmA indukowanej w mieszaninach ze związkiem XVI.CN.5 przedstawiono na Rys. 95d. W przypadku mieszaniny związków XVI.CN.5 i A.5.5 grubość warstwy fazy SmA jest o ok. 0,13 nm mniejsza od długości związku A.5.5, podobnie w mieszaninie XVI.CN.5 i R.5.5 grubość warstwy jest mniejsza o ok. 0,13 nm porównaniu z długością cząsteczki związku R.5.5. W przypadku mieszaniny ze związkiem H.5.4 faza SmA występuje w wąskim zakresie temperaturowym (20-28°C), a grubość jej warstw nie ulega zmianom. W mieszaninie związków XVI.CN.5 i W.5.2 grubość warstwy fazy SmA jest większa niż długości cząsteczek związków wchodzących w skład mieszaniny. Dla tej mieszaniny w fazie SmA (43-59°C) grubość warstw zwiększa się ze zmniejszaniem się temperatury (o 0,02 nm), natomiast w fazie krystalicznej wartość d nie ulega istotnym zmianom i wynosi ok. 2,24 nm. Krystalizacji, która nastąpiła w temperaturze 40-43°C, towarzyszy zwiększenie się grubości warstw o 0,03 nm. W temperaturach nieprzekraczających 48°C wartość d znacznie zmniejsza się ze zmniejszaniem temperatury, co można wiązać z procesem krystalizacji, natomiast zwiększanie się grubości warstw wraz ze zmniejszaniem się temperatury w zakresie 80-86°C związane jest z formowaniem się fazy SmA w mieszaninie nematycznej. Zarówno w mieszaninie XVI.CN.5 ze związkiem H.5.4, jak i W.5.2 zmierzona grubość warstw fazy SmA jest większa niż obliczone długości cząsteczek czystych związków.

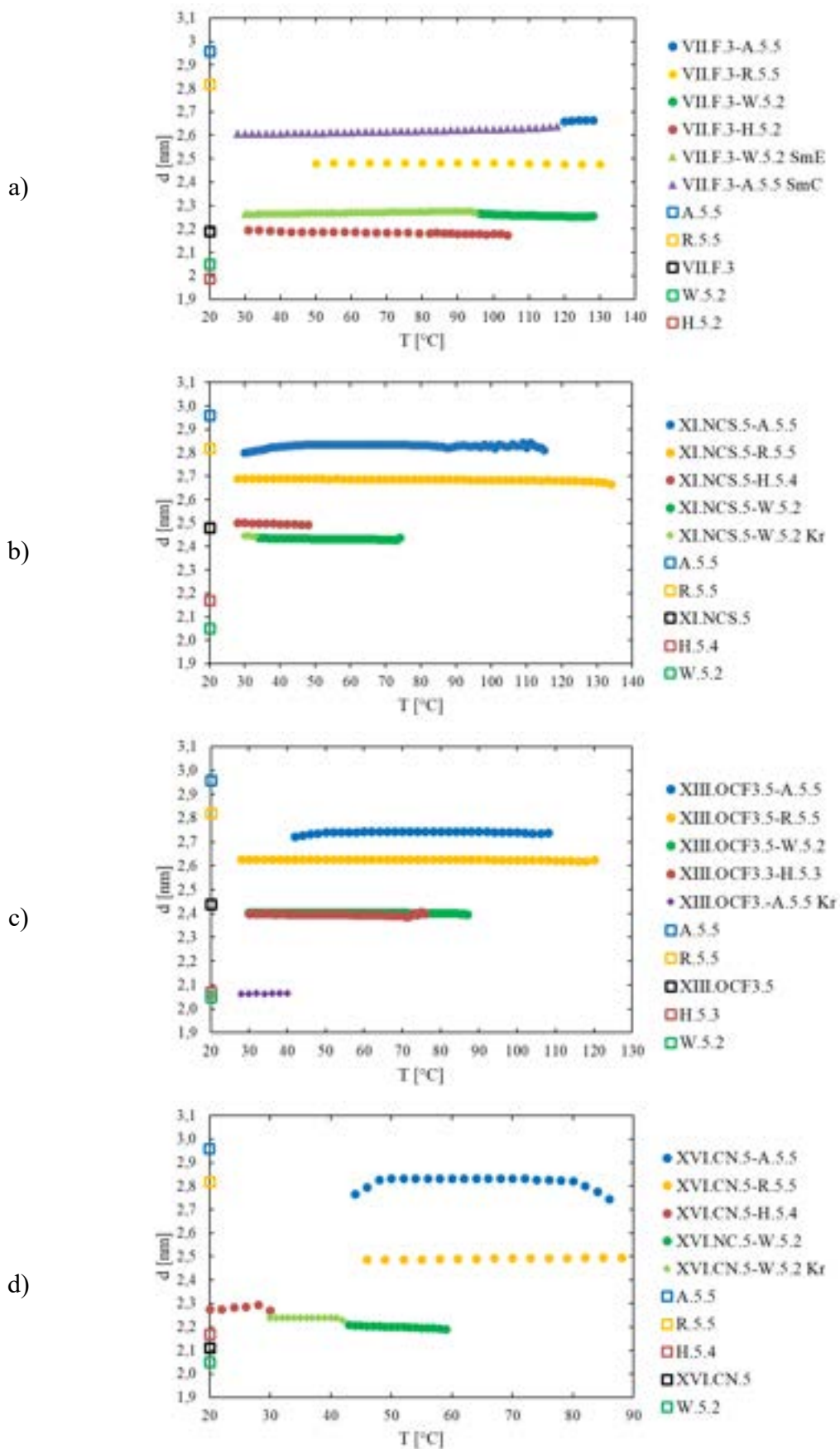
Na Rys. 96a zaprezentowano porównanie wyników pomiarów grubości warstw faz ciekłokrystalicznych indukowanych w mieszaninach niepolarnego tolanu W.5.2 ze związkami z polarnymi grupami terminalnymi. W mieszaninach ze związkami XIII.OCF3.5 i XI.NCS.5 zmierzona grubość warstw fazy SmA jest o ok. 0,04 nm mniejsza niż długości cząsteczek związków XIII.OCF3.5 oraz XI.NCS.5. W przypadku mieszanin W.5.2 ze związkiem silnie i mało polarnym, VII.F.3 i XVI.CN.5. grubość warstw faz SmA i SmE jest większa od długości cząsteczek związków tworzących te mieszaniny. Grubość warstw faz smektycznych dla układu VII.F.3-W.5.2 jest większa od długości cząsteczki związku VII.F.3 o 0,07-0,08nm w fazie SmA i o 0,08-0,09nm w fazie SmE, natomiast dla układu XVI.CN.5-W.5.2 grubość warstwy smektycznej jest większa o 0,08-0,10 nm od długości cząsteczki związku z terminalną grupą cyjanową.

Porównanie temperaturowej zależności grubości warstw faz ciekłokrystalicznych w mieszaninach związku A.5.5 z czterema związkami z terminalnymi grupami polarnymi przedstawiono na Rys. 96b W mieszaninach A.5.5 ze związkami VII.F.3, XIII.OCF3.5 oraz XI.NCS.5 wartość d przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy długościami cząsteczek.

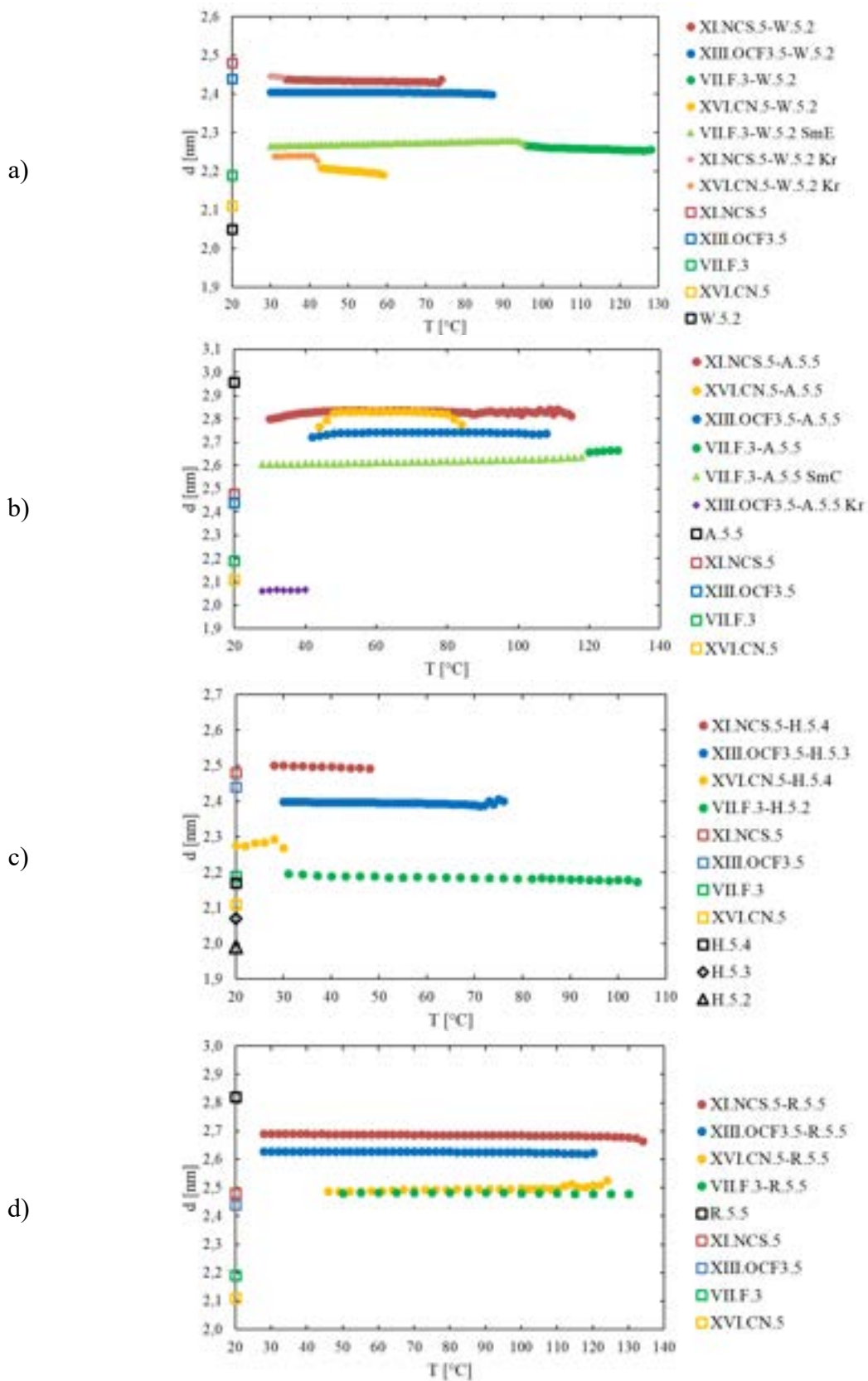
W mieszaninie związków XVI.CN.5 i A.5.5 grubość warstw fazy SmA jest porównywalna z tą zmierzoną dla mieszaniny XI.NCS.5 i A.5.5 i jest o 0,13-0,14 nm mniejsza od długości cząsteczki związku A.5.5. Grubość warstwy jest mniejsza zaledwie o 0,12-0,13 nm od obliczonej długości dimeru XVI.CN.5 wynoszącej 2,95nm.

Na Rys. 96c widoczne jest porównanie zależności grubości warstw indukowanej fazy SmA dla czterech mieszanin związków o średniej polarności należących do szeregu homologicznego H.5.n (n=2-4) ze związkami z polarnymi grupami terminalnymi. W mieszaninie związków XI.NCS.5 i H.5.4 grubość warstwy indukowanej fazy SmA jest porównywalna z długością cząsteczki związku z terminalną grupą izotiocyjanianową. W mieszaninie XIII.OCF3.5 i H.5.3 zmierzone wartości d są o 0,04-0,05 nm mniejsze od długości cząsteczki związku z grupą trifluorometoksyłową. W przypadku mieszaniny ze związków XVI.CN.5 i H.5.4 grubość warstwy fazy SmA jest większa od długości cząsteczek związków tworzących tę mieszaninę, natomiast w mieszaninie VII.F.3 i H.5.2 wartość d jest zbliżona do długości cząsteczki dłuższego ze związków, tj. VII.F.3.

Porównanie temperaturowej zależności grubości warstwy fazy SmA w mieszaninach związku z lateralną grupą cyjanową R.5.5, ze związkami z polarnymi grupami terminalnymi przedstawiono na Rys. 96d. W przypadku tych mieszanin grubość warstw fazy SmA przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy długościami cząsteczek czystych związków. W mieszaninach z VII.F.3 i XVI.CN.5 utworzona zostaje faza SmA o porównywalnej grubości warstwy, mimo że związki różnią się długością cząsteczek.



Rys. 95. Porównanie grubości warstw faz smektycznych w układach VII.F.3 (a), XI.NCS.5 (b), XIII.OCF3.5 (c) XVI.CN.5 (d) ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi.



Rys. 96. Porównanie grubości warstw smektycznych w układach W.5.2 (a), A.5.5 (b) R.5.5 (c) i H.5.n, n=2-4 (d) ze związkami z polarnymi grupami terminalnymi.

Tab. 45. Zestawienie wartości l , d , l_{obl} [nm] i d/l_{obl} dla badanych mieszanin związków z polarną grupą terminalną ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi.

		Związki z niepolarnymi grupami terminalnymi			
		W.5.2	A.5.5	H.5.n	R.5.5
		$l=2,05\text{nm}$	$l=2,96\text{nm}$	$l=1,99\text{nm}$ (n=2) $l=2,07\text{nm}$ (n=3) $l=2,17\text{nm}$ (n=4)	$l=2,82\text{nm}$
Związki z polarną grupą terminalną	VII.F.3 $l=2,19\text{nm}$	$d_{SmA}=2,27-2,26$ $d_{SmE}=2,27-2,28$	$d_{SmA}=2,66-2,67$ $d_{SmC}=2,61-2,63$	$d_{SmA}=2,20-2,18$	$d_{SmA}=2,48$
		$l_{obl}=2,12$	$l_{obl}=2,50$	$l_{obl}=2,11$	$l_{obl}=2,44$
		$d/l_{obl}=1,07$	$d/l_{obl}=1,06$	$d/l_{obl}=1,04$	$d/l_{obl}=1,02$
	XI.NCS.5 $l=2,48\text{nm}$	$d_{SmA}=2,44-2,43$ $d_{Kr}=2,45-2,44$	$d_{SmA}=2,80-2,84$	$d_{SmA}=2,50-2,49$	$d_{SmA}=2,69-2,68$
		$l_{obl}=2,27$	$l_{obl}=2,67\text{nm}$	$l_{obl}=2,36\text{nm}$	$l_{obl}=2,65\text{nm}$
		$d/l_{obl}=1,08$	$d/l_{obl}=1,05$	$d/l_{obl}=1,06$	$d/l_{obl}=1,02$
	XIII.OCF3.5 $l=2,44\text{nm}$	$d_{SmA}=2,41-2,40$	$d_{SmA}=2,74$ $d_{Kr}=2,06-2,07$	$d_{SmA}=2,40-2,39$	$d_{SmA}=2,63-2,62$
		$l_{obl}=2,284$	$l_{obl}=2,65$	$l_{obl}=2,29$	$l_{obl}=2,59$
		$d/l_{obl}=1,05$	$d/l_{obl}=1,04$	$d/l_{obl}=1,05$	$d/l_{obl}=1,01$
	XVI.CN.5 $l=2,11\text{nm}$	$d_{SmA}=2,21-2,19$ $d_{Kr}=2,24$	$d_{SmA}=2,83-2,82$	$d_{SmA}=2,28-2,29$	$d_{SmA}=2,49-2,50$
		$l_{obl}=2,07$	$l_{obl}=2,62$	$l_{obl}=2,15$	$l_{obl}=2,54$
		$d/l_{obl}=1,07$	$d/l_{obl}=1,08$	$d/l_{obl}=1,06$	$d/l_{obl}=0,98$

W Tab. 45 zamieszczono zmierzone grubości warstw faz smektycznych obserwowanych w badanych układach związków nematycznych, przy czym w podanych zakresach pierwsza wartość została zmierzona w niskich, natomiast druga w wysokich temperaturach. Największa zmiana grubości warstw w fazie SmA przy zmianie temperatury występuje w mieszaninie związków XI.NCS.5 i A.5.5 i wynosi ok. 0,04nm. W pozostałych układach grubość warstw w indukowanej fazie SmA zmienia się w zakresie ok. 0,01-0,02nm. W fazach SmE i SmC formowanej w układach VII.F.3-W.5.2 i VII.F.3-A.5.5 grubość warstw zmienia się z zakresie odpowiednio 0,02 i 0,04 nm. Można uznać, że grubość warstw nie zmienia się z temperaturą. Do obliczeń wartości stosunku d/l_{obl} wykorzystano wartości d zmierzone w niskich temperaturach, otrzymane wyniki zestawiono w Tab. 45. W przypadku, gdy związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej są mieszane ze związkami o małej lub średniej polarności (W.5.2, A.5.5, H.5.n) to wartości d/l_{obl} mieszczą się w zakresie 1,04-1,08. Natomiast, gdy związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej mieszane są ze związkiem silnie polarnym (R.5.5) to wartości d/l_{obl} są mniejsze i mieszczą się w zakresie 0,98-1,02. We wszystkich przypadkach,

niezależnie od długości związków indukowana faza jest monowarstwowa faza SmA. Różnice w wartościach d/l_{obl} można interpretować w taki sposób, że w pierwszym przypadku warstwy smektyczne są nieznacznie rozszerzone na skutek tworzenia asocjatów. Natomiast w drugim przypadku tworzenie asocjatów jest ograniczone. Widać to szczególnie dla układu, w którym oba związki mają grupę -CN; cząsteczki XVI.CN.5 nie tworzą dimerów, przez co grubość warstwy odpowiada klasycznej monowarstwowej fazie SmA ($d/l_{obl}=0,98$).

8. Wyniki obliczeń z wykorzystaniem metod chemii kwantowej

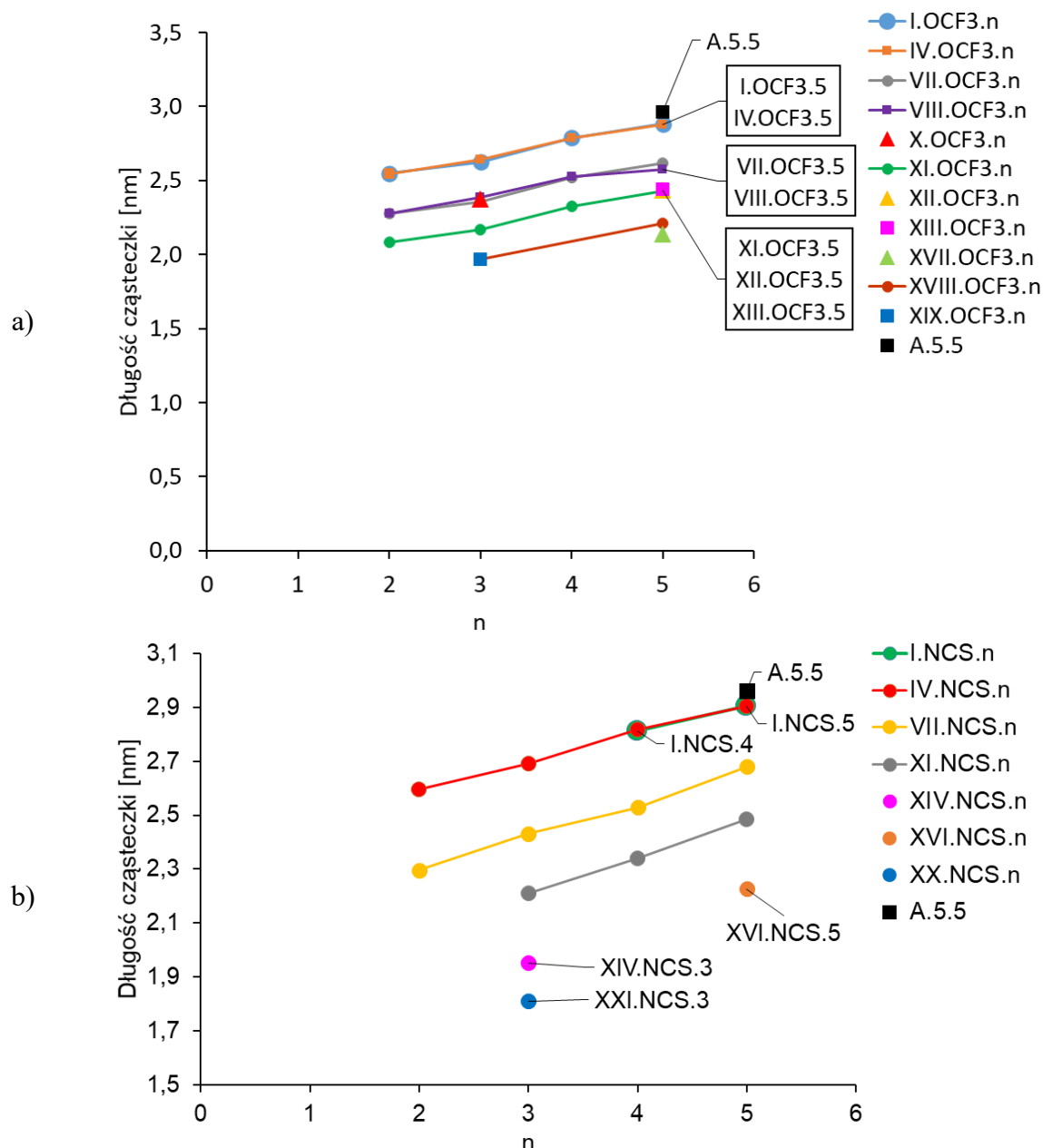
W celu ułatwienia interpretacji wyników mieszalności związków zostały wykonane obliczenia w programie Scigress z wykorzystaniem metody DFT. Obliczenia te miały na celu pomoc w wyjaśnieniu wpływu poszczególnych elementów struktury cząsteczek na zdolność związków do indukcji fazy SmA. Wykonane zostały obliczenia: długości cząsteczek, momentów dipolowych z uwzględnieniem ich składowej równoległej μ_{\parallel} i prostopadłej μ_{\perp} do długiej osi cząsteczki, polaryzowalności α , wraz ze składowymi równoległą α_{\parallel} i prostopadłą α_{\perp} oraz jej anizotropii ($\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$), a także potencjału elektrostatycznego i ładunków cząstkowych. Wyniki obliczeń dla wszystkich związków zostały przedstawione w Załączniku 2. W tym rozdziale będą podane tylko wybrane wartości wykorzystane do porównań.

8.1. Obliczenia długości cząsteczek i rdzeni cząsteczkowych

8.1.1. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej

Wyniki obliczeń długości cząsteczek związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zostały przedstawione dla związków z terminalną grupą polarną $-\text{OCF}_3$ na Rys. 97a, a z grupą $-\text{NCS}$ na Rys. 97b (dokładne wartości są zawarte w Załączniku 2).

Większość analizowanych przypadków zmniejszania się zakresu temperaturowo-stężeniowego indukowanej fazy SmA może być wyjaśniona zmniejszaniem długości cząsteczek składników mieszanin. Zmniejszanie długości cząsteczek związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej badanych w pracy następuje poprzez skrócenie łańcucha terminalnego lub usunięcie ze struktury wiązania potrójnego, pierścienia cykloheksylowego, pierścienia fenyłowego czy pierścienia fenyłowego wraz z wiązaniem potrójnym pomiędzy pierścieniami fenyłowymi. Wpływ takiej modyfikacji struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zostanie pokazany na kilku przykładach. Wpływ długości grupy terminalnej Y został pominięty ze względu na to, że inne oddziaływania są dla nich dominujące.



Rys. 97. Długości cząsteczek związków z terminalną grupą $-\text{OCF}_3$ (a) i $-\text{NCS}$ (b).

Skrócenie łańcucha terminalnego

Skrócenie łańcucha terminalnego z 5 do 2 atomów węgla wiąże się ze zmniejszeniem jego długości o 0,38 nm. Wyniki obliczeń dla związków czteropierścieniowych o dodatniej anizotropii dielektrycznej można pokazać przykładowo na parach związków czteropierścieniowych podanych w Tab. 46. Ze względu na różne konformacje długość cząsteczki zmniejsza się o 0,3-0,38 nm (o 10,3-14,2%). Indukcja fazy SmA ulega najmniejszym zmianom w przypadku pary związków I.OCF₃.5 i I.OCF₃.2 (zmniejszenie o 24 stopnie, 10,3%), natomiast największe zmniejszenie się indukcji zostało zaobserwowane dla związków IV.NCS.5 i IV.NCS.2 i wynosi ono 44,2°C (23,9%).

Tab. 46. Porównanie wpływu skrócenia łańcucha terminalnego na T_{\max} .

Para związków		Długości związków [nm]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	[%]
I.OCF3.5	I.OCF3.2	2,88	2,55	234,0	210,0	-24,0	-10,3
IV.OCF3.5	IV.OCF3.2	2,88	2,55	223,7	190,0	-33,7	-15,1
VII.OCF3.5	VII.OCF3.2	2,62	2,28	224,6	198,6	-26,0	-11,6
VIII.OCF3.5	VIII.OCF3.2	2,62	2,28	205,0	169,8	-35,2	-17,2
IV.NCS.5	IV.NCS.2	2,90	2,60	185,0	140,8	-44,2	-23,9
VII.NCS.5	VII.NCS.2	2,68	2,30	220,0	195,3	-24,7	-11,2

W przypadku pary związków trójpierścieniowych, XI.OCF3.5 i XI.OCF3.2, skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 2 atomów węgla powoduje zmniejszenie się długości cząsteczki o 0,36 nm (14,8%). Zmniejszenie indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkami K.3.m wynosi 20; 19,7 i 23,1 stopnia (33,3; 31,4 i 33,5%) odpowiednio dla m=3, 4, 5. Natomiast w układach XI.OCF3.5 i XI.OCF3.2 ze związkami M.5.2 i H.5.2 indukcja zmniejsza się o 15 i 26,5 stopnia (23,1 i 27,2%) odpowiednio dla układów z M.5.2 i H.5.2. W układach związków trójpierścieniowych następuje większe zmniejszenie się indukcji niż w układach związków czteropierścieniowych, biorąc pod uwagę wartości względne (podane w %).

Usunięcie wiązania potrójnego

Usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie długości rdzenia cząsteczki o 0,26 nm. Taką modyfikację struktury związków czteropierścieniowych o dodatniej anizotropii dielektrycznej można pokazać przykładowo na parach związków zamieszczonych w Tab. 47. Usunięcie mostka acetylenowego, ze względu na różne konformacje związków, powoduje zmniejszenie się długości cząsteczek o 0,23-0,3 nm (o 7,9-12,3%). W przypadku związków z terminalną grupą -OCF₃ indukcja fazy SmA zmniejsza się, przy czym to zmniejszenie jest większe dla związków trójpierścieniowych (XII.OCF3.5 i XVII.OCF3.5) niż dla czteropierścieniowych. Usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia związków z terminalnym atomem fluoru również prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA, a większe zmniejszenie następuje dla związków I.F.4 i VII.F.4 (20°C, 10,3%). W przypadku związków z grupą -NCS zaobserwowane zostało inne zachowanie w układach ze związkiem A.5.5, tj. zwiększenie się indukcji fazy SmA po usunięciu wiązania potrójnego. Indukcja w układach ze związkami trójpierścieniowymi (XI.NCS.5 i XVI.NCS.5) zwiększa się bardziej (o 19,0 stopni, 17,0%) niż w układach ze związkami czteropierścieniowymi (w przypadku I.NCS.5 i VII.NCS.5 zwiększa się o 17,5 stopnia, 8,6%).

Tab. 47. Porównanie wpływu usunięcia wiązania potrójnego na T_{\max} .

Para związków		Długości związków [nm]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	[%]
I.OCF3.5	VII.OCF3.5	2,88	2,62	234,0	224,6	-9,4	-4,0
IV.OCF3.5	VIII.OCF3.5	2,88	2,62	223,7	205,0	-18,7	-8,4
XII.OCF3.5	XVII.OCF3.5	2,44	2,14	121,0	86,0	-35,0	-28,9
I.F.4	VII.F.4	2,57	2,31	195,0	175,0	-20,0	-10,3
IV.F.4	VIII.F.4	2,55	2,31	168,0	160,0	-8,0	-4,8
I.NCS.5	VII.NCS.5	2,91	2,68	202,5	220,0	17,5	8,6
XI.NCS.5	XVI.NCS.5	2,48	2,23	112,0	131,0	19,0	17,0

Usunięcie pierścienia cykloheksylowego

Pierścień cykloheksylowy ma długość 0,45 nm. Usunięcie go ze struktury związków czteropierścieniowych o dodatniej anizotropii dielektrycznej można pokazać na parach związków zamieszczonych w Tab. 48. Po usunięciu pierścienia cykloheksylowego z rdzenia związku czteropierścieniowego długość cząsteczki zmniejsza się o 0,43-0,45 nm (14,8-16,8%), co skutkuje znacznym zmniejszeniem się indukcji, zwłaszcza dla związków z terminalną grupą -OCF₃. Dla pary związków IV.OCF3.5 i XIII.OCF3.5 zmiana jest największa i wynosi 155,7 stopnia, 40,5-51,7%. Usunięcie pierścienia cykloheksylowego z rdzenia związku trójpierścieniowego powoduje zmniejszenie długości cząsteczki o 0,40-0,47nm (18,1-21,1%) i skutkuje zanikiem indukcji fazy SmA

Tab. 48. Porównanie wpływu usunięcia pierścienia cykloheksylowego na T_{\max} .

Para związków		Długości związków [nm]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	[%]
I.OCF3.5	XI.OCF3.5	2,88	2,44	234,0	128,0	-106,0	-45,3
IV.OCF3.5	XIII.OCF3.5	2,88	2,44	223,7	108,0	-115,7	-51,7
I.NCS.5	XI.NCS.5	2,91	2,48	202,5	112,0	-90,5	-44,7
VII.NCS.5	XVI.NCS.5	2,68	2,23	220,0	131,0	-89,0	-40,5
XI.NCS.3	XX.NCS.3	2,21	1,81	65,9	-		
XVI.NCS.5	XXII.NCS.5	2,23	1,76	131,0	-		

Usunięcie pierścienia fenylowego

Pierścień fenylowy ma długość 0,42 nm (odległość pomiędzy atomami węgla). Usunięcie go ze struktury związków czteropierścieniowych można pokazać na parach związków wymienionych w Tab. 49. W przypadku par związków VII.OCF3.3 i XVIII.OCF3.3 oraz VII.OCF3.5 i XVIII.OCF3.5 usunięcie pierścienia fenylowego prowadzi do zmniejszenia się

długości cząsteczek odpowiednio o 0,39 i 0,41nm (16,6 i 15,7%), czemu towarzyszy znaczne zmniejszenie się indukcji fazy SmA (o 118,2 i 96,6 stopnia, tj. o 53,9 i 43,0%). Usunięcie pierścienia fenyloвого ze związku z terminalnym atomem -F powoduje zmniejszenie długości cząsteczki o 0,43nm (19,6%) i skutkuje zanikiem indukcji fazy SmA.

Tab. 49. Porównanie wpływu usunięcia pierścienia fenylowego na T_{max} .

Para związków		Długości związków [nm]		T_{max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{max}	
						[°C]	[%]
VII.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	2,35	1,96	219,2	101	-118,2	-53,9
VII.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	2,62	2,21	224,6	128	-96,6	-43,0
VII.F.3	XVIII.F.3	2,19	1,76	175	-		

Usunięcie pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym

Pierścień fenyłowy wraz z wiązaniem potrójnym ma długość 0,55 nm. Usunięcie ich z rdzenia związku I.OCF3.n (n=3, 5) powoduje skrócenie cząsteczki o 0,67 nm (23,3-25,5%). Prowadzi to do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o ponad 100 stopni (Tab. 50).

Tab. 50. Porównanie wpływu usunięcia pierścienia fenylowego z wiązaniem potrójnym na T_{max} .

Para związków		Długości związków [nm]		T_{max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{max}	
						[°C]	[%]
I.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	2,63	1,96	230,0	101	-129,0	-56,1
I.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	2,88	2,21	234,0	128	-106,0	-45,3

8.1.2. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej

Zmniejszanie długości cząsteczek związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej badanych w pracy następuje poprzez skrócenie łańcucha terminalnego alkilowego lub alkoksylowego, usunięcie ze struktury rdzenia wiązania potrójnego, pierścienia cykloheksylowego, pierścienia fenylowego. Wpływ takiej modyfikacji struktury związków zostanie pokazany na kilku przykładach.

Skrócenie łańcucha alkilowego

Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 3 atomów węgla (Tab. 51, 52) powoduje zmniejszenie długości cząsteczki 0,24-0,28 nm (11,5-14,1%). Takie zmniejszenie długości łańcucha terminalnego związków H.n.m, K.3.m i W.n.m prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy

SmA o 5-19,9 stopnia (3,5-18,8%). W przypadku homologów W.8.2 i W.5.2 skrócenie łańcucha alkilowego z 8 do 5 atomów węgla skutkuje większym skróceniem cząsteczki (o 0,32 nm), ale towarzyszy temu niewielkie zmniejszenie się indukcji (o 4 stopnie, 2,2%). Dla związków W.8.2 i W.5.2 względne skrócenie cząsteczki jest porównywalne z poprzednimi przykładami i wynosi 13,5%.

Tab. 51. Porównanie wpływu skrócenia łańcucha terminalnego związków na T_{\max} w układach ze związkiem I.OCF3.3.

Para związków		Długości związków [nm]		Różnica długości [nm]	T_{\max} w układach z I.OCF3.3 [°C]		Zmiana T_{\max}	
							[°C]	[%]
K.3.5	K.3.3	2,09	1,85	0,24	126,0	106,1	-19,9	-15,8
W.5.1	W.3.1	1,97	1,72	0,25	156,5*	151,0*	-5,5	-3,5
W.8.2	W.5.2	2,37	2,05	0,32	186,0*	182,0*	-4,0	-2,2

*Występuje indukcja faz SmA i SmE

Tab. 52. Porównanie wpływu skrócenia łańcucha alkilowego związków na T_{\max} w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Para związków		Długości związków [nm]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	[%]
H.5.2	H.3.2	1,99	1,71	97,5	90,0	-7,5	-7,7
H.5.3	H.3.3	2,07	1,79	99,0	91,6	-7,4	-7,5
H.5.4	H.3.4	2,17	1,91	102,0	97,0	-5,0	-4,9
K.3.5	K.3.3	2,09	1,85	68,9	60,0	-8,9	-12,9

Skrócenie łańcucha alkoksylowego

Skrócenie łańcucha alkoksylowego z 4 do 2 atomów węgla zostało, pokazane na przykładach w Tab. 53, prowadzi do zmniejszenia długości cząsteczki o 0,18-0,20 nm (8,3-10,5%). Towarzyszy temu zmniejszenie się indukcji fazy SmA o zaledwie kilka stopni dla par tolanów H.5.4 i H.5.2 oraz H.3.4 i H.3.2. W przypadku bifenyli M.5.4 i M.5.2 następuje większe zmniejszenie się indukcji (o 13 stopni, 16,7%).

Tab. 53. Porównanie wpływu skrócenia łańcucha alkoksylogowego związków na T_{max} w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Para związków		Długości związków [nm]		T_{max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{max}	
						[°C]	[%]
H.5.4	H.5.2	2,17	1,99	102,0	97,5	-4,5	-4,4
H.3.4	H.3.2	1,91	1,71	97,0	90,0	-7,0	-7,2
M.5.4	M.5.2	1,96	1,77	78,0	65,0	-13,0	-16,7

Usunięcie pierścienia cykloheksylogowego

Wpływ usunięcia pierścienia cykloheksylogowego można pokazać na przykładzie pary związków G.5.2 i H.5.2, dla których temperatury maksymalnej stabilności fazy SmA w układach ze związkiem XI.OCF3.5 to odpowiednio 152,5 i 97,5°C. Usunięcie pierścienia cykloheksylogowego z rdzenia związku G.5.2 powoduje zmniejszenie się długości cząsteczki o 0,4 nm (16,7%) oraz zmniejszenie indukcji fazy SmA o 55°C (36,1%).

Usunięcie pierścienia fenylowego

Usunięcie pierścienia fenylowego przedstawiono na przykładach zamieszczonych w Tab. 54. Powoduje ono zmniejszenie długości cząsteczek o 0,36-0,43 nm (14,8-15,4%) i prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji fazy SmA, przy czym względne zmniejszenie jest zbliżone dla obu par związków. Podobnie jest w przypadku fenylotolanu F.3.5 i tolanu K.3.5, dla których temperatury maksymalnej stabilności w układach ze związkiem I.OCF3.3 wynoszą odpowiednio 198 i 126 stopni. Usunięcie pierścienia fenylowego prowadzi do skrócenia cząsteczki o 0,36 nm (15,4%) i zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 63 stopnie (33,3%).

Tab. 54. Porównanie wpływu usunięcia pierścienia fenylowego na T_{max} w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Para związków		Długości związków [nm]		T_{max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{max}	
						[°C]	[%]
E.5.2	J.5.2	2,34	1,98	147,0	97,5	-49,5	-33,7
P.5.5	T.5.5	2,90	2,47	181,0	119,0	-62,0	-34,3

Usunięcie wiązania potrójnego

W Tab. 55 porównano pary związków różniących się obecnością wiązania potrójnego. Usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie się długości cząsteczek tolanów H.5.2 i H.5.4 o ok. 0,2 nm (ok.10%), czemu towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA

odpowiednio o 32,5 i 24 stopnie (33,3 i 23,5%). W przypadku pary związków z lateralnymi grupami -CN, R.5.5 i T.5.5, usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do zmniejszenia się długości cząsteczki 0,36 nm (12,7%) i zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 29 stopni (19,6%).

Tab. 55. Porównanie wpływu usunięcia wiązania potrójnego na T_{\max} w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Para związków		Długości związków [nm]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	[%]
H.5.2	M.5.2	1,99	1,77	97,5	65,0	-32,5	-33,3
H.5.4	M.5.4	2,17	1,96	102,0	78,0	-24,0	-23,5
R.5.5	T.5.5	2,83	2,47	148,0	119,0	-29,0	-19,6

Usunięcie pierścienia fenyloвого wraz z wiązaniem potrójnym

Ostatnim elementem struktury, którego wpływ był analizowany to usunięcie pierścienia fenylowego z wiązaniem potrójnym. W przypadku par związków B.3.3 i K.3.3 oraz G.5.2 i N.5.2 usunięcie tego elementu struktury powoduje zmniejszenie długości cząsteczek o 0,68 nm (ok. 25%). W układach B.3.3 i K.3.3 ze związkiem I.OCF3.3 indukcja fazy SmA zmniejsza się o 118,9 stopnia (52,8%), natomiast w układach G.5.2 i N.5.2 ze związkiem XI.OCF3.5 tylko w przypadku związku G.5.2 występuje indukcja, dla której T_{\max} wynosi 152,5°C.

8.1.3. Podsumowanie wpływu długości cząsteczek i na indukcję fazy SmA

W przypadku układów związków z terminalną grupą -OCF₃ ze związkiem A.5.5 indukcja jest najsilniejsza w przypadkach mieszania najdłuższych związków, tj. związków należących do szeregu I.OCF3.n i mających dłuższe łańcuchy alkilowe (T_{\max} =230, 232, 234°C dla n=3, 4, 5). Natomiast w układach I.OCF3.3 z różnymi związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi indukcja fazy SmA jest szczególnie silna, gdy związek polarny mieszany jest z najdłuższymi związkami, takimi jak bistolany A.5.5 (l=2,96 nm) i O.5.5 (l=2,97 nm). Wśród związków z terminalnym atomem fluoru indukcja jest najsilniejsza dla najdłuższego wśród tych związków (I.F.4). Przyczyną tego zachowania jest to, że im dłuższa cząsteczka tym siły dyspersyjne powodujące przyciąganie cząsteczek są silniejsze i dzięki temu możliwe jest stabilizowanie warstw smektycznych.

Analizując wpływ długości cząsteczek na zjawisko indukcji fazy SmA zostały określone warunki, kiedy indukcja nie występuje. Z wyjątkiem związku XVIII.OCF3.3 (l=1,96 nm), w przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej indukcji fazy SmA nie powodują

związki, których długość cząsteczki jest mniejsza niż 2 nm. Indukcja nie jest obserwowana, gdy rdzeń cząsteczki jest krótszy niż 1 nm (dla bifenyli i tolanów o długościach 0,72 i 0,98 nm). Do wystąpienia indukcji konieczna jest obecność przynajmniej trzech pierścieni (fenylowych lub cykloheksylowych). Najkrótsze rdzenie związków powodujących indukcję to bicykloheksylofenyl ($l=1,18$ nm), cykloheksylobifenyl ($l=1,16$ nm) i terfenyl ($l=1,16$ nm).

W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi najkrótszym związkiem wywołującym indukcję jest bifenyl M.5.2 o długości 1,77 nm, natomiast indukcji nie powoduje bicykloheksyl Z.3.2 o długości 1,62 nm. Cykloheksylofenyl N.5.2 również nie powoduje indukcji, chociaż długość jego cząsteczki jest równa długości M.5.2. W układach tych związków o zbliżonej długości rdzenia (0,75 nm dla bicykloheksylu oraz 0,72 nm dla bifenyli i cykloheksylofenylu) indukcja występuje tylko, gdy oba pierścienie są pierścieniami fenyłowymi.

Zmniejszanie długości cząsteczek powoduje zmniejszanie indukcji, co zostało przedstawione w Tab. 56 i 57, odpowiednio dla związków z polarną grupą terminalną i niepolarnymi grupami terminalnymi. Usunięcie wymienionych elementów ze struktury związków powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA, ale jest ono większe w przypadku usunięcia dłuższego fragmentu (Rys. 98). Najbardziej na indukcję wpływa usunięcie pierścienia fenyłowego wraz z wiązaniem potrójnym. Silniejszy wpływ na indukcję fazy SmA wywiera skrócenie rdzenia niż skrócenie łańcucha alkilowego. Jeśli te same elementy struktury zostaną usunięte ze związków trójpierścieniowych, to zmniejszenie indukcji następuje w większym stopniu, ale kolejność w jakiej usunięte fragmenty powodują obniżenie T_{\max} jest taka sama. Jednak skrócenie długości cząsteczki nie zawsze powoduje zmniejszenie indukcji. O ile usunięcie pierścienia cykloheksyloвого czy fenyłowego, a także skrócenie łańcucha alkilowego, powoduje we wszystkich badanych układach zmniejszenie indukcji fazy SmA. To usunięcie wiązania potrójnego w niektórych związkach powoduje zwiększenie indukcji fazy SmA. Taki wyjątek występuje w układach, w których związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej są zakończone terminalną grupą polarną -NCS. Ten przypadek zostanie omówiony w następnym rozdziale.

Co prawda indukcja fazy SmA zwiększa się z długością cząsteczek, ale pojawiają się również wyjątki. W przypadku trójpierścieniowego związku XI.OCF3.5 ($l=2,44$ nm) indukcja nie jest najsilniejsza w układzie ze związkiem najdłuższym, A.5.5 ($T_{\max}=128^{\circ}\text{C}$, $l=2,96$ nm). Silniejsza indukcja występuje w licznych układach ze związkami krótszymi niż A.5.5, np. G.5.2 ($T_{\max}=152,5^{\circ}\text{C}$), E.5.2 ($T_{\max}=147^{\circ}\text{C}$), czy S.5.5 ($T_{\max}=131^{\circ}\text{C}$) Może to być spowodowane mniejszą różnicą długości cząsteczek Δl . W układzie XI.OCF3.5-A.5.5 Δl wynosi 0,52 nm,

natomiast w przypadku układów XI.OCF3.5 ze związkami G.5.2, E.5.2 i S.5.5 Δl to odpowiednio 0,05; 0,10 i 0,21 nm.

Tab. 56. Porównanie wpływu struktury na długość cząsteczek związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej i indukcję fazy SmA.

Usunięty element struktury	Skrócenie rdzenia/łańcucha alkilowego [nm]	Skrócenie cząsteczki		Zmniejszenie indukcji	
		[nm]	[%]	[°C]	[%]
Pierścień fenyłowy z wiązaniem potrójnym	0,67	0,67	23,3-25,5	106,0-129,0	45,3-56,1
Pierścień fenyłowy	0,42	0,39-0,43	15,7-19,6	96,6-118,2 ^a	43,0-53,9 ^a
Pierścień cykloheksyłowy	0,45	0,40-0,47	14,8-21,1	89-115,7 ^a (106,0) ^c	40,5-51,7 ^a (45,3) ^c
Wiązanie potrójne	0,26	0,23-0,30	7,9-12,3	8,0-35,0 ^b (9,4) ^c	4,0-28,9 ^b (4,0) ^c
Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 2 atomów węgla	0,38	0,30-0,38	10,4-14,8	15,0-44,2 (24,0-26,0) ^c	10,3-33,5 (10,3-11,6) ^c

^a obserwowano również zanik indukcji

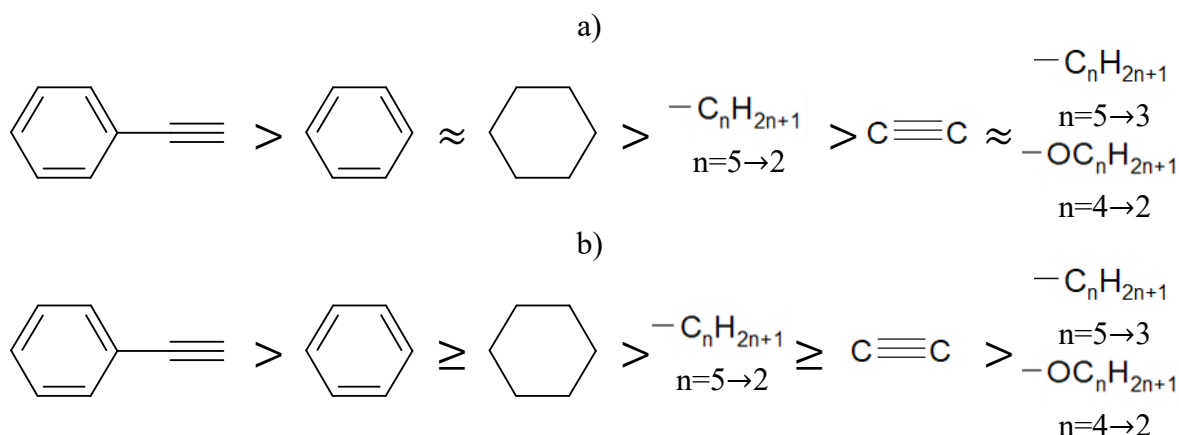
^b dla związków z grupą -NCS następuje zwiększenie indukcji o 17,5-19 stopni (8,6-17%)

^c dotyczy tylko układów czteropierścieniowych związków z terminalną grupą -OCF₃, bez lateralnych atomów fluoru ze związkiem A.5.5

Tab. 57. Porównanie wpływu struktury na długość cząsteczek związków z niepolarnymi grupami terminalnymi i indukcję fazy SmA.

Usunięty element struktury	Skrócenie cząsteczki		Zmniejszenie indukcji	
	[nm]	[%]	[°C]	[%]
Pierścień fenyłowy z wiązaniem potrójnym	0,62nm	25,1-25,9	118,9 ^a	52,8 ^a
Pierścień fenyłowy	0,36-0,43	13,0-15,4	49,5-63,0	33,3-34,3
Pierścień cykloheksyłowy	0,4	16,74	55,0	36,1
Wiązanie potrójne	0,21-0,36	9,7-12,7	24,0-32,5	19,6-33,3
Skrócenie łańcucha alkoksylowego z 4 do 2 atomów węgla	0,18-0,20	8,3-10,5	4,5-13,0	4,4-16,7
Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 3 atomów węgla	0,24-0,28	11,5-14,2	5,0-19,9	3,5-15,8

^a obserwowano również zanik indukcji



Rys. 98. Wpływ usunięcia elementów struktury na zmniejszenie długości cząsteczek (a) i zmniejszenie indukcji fazy SmA (b).

8.2. Obliczenia szerokości i objętości cząsteczek

Często w teorii dotyczącej powstawania smektycznych faz ciekłokrystalicznych analizuje się stosunek długości cząsteczek do ich szerokości l/s [204-208]. Jest to parametr, który wskazuje, że wydłużony kształt cząsteczek jest niezbędny do segregacji cząsteczek w warstwy. Szerokość cząsteczek jest istotna, ponieważ wpływa na odległości pomiędzy cząsteczkami, a te na siłę oddziaływań międzycząsteczkowych. W pracy przedstawiono wartości parametru l/s , aby sprawdzić, które zmiany, czy te wynikające ze zmiany długości, czy te wynikające ze zmiany szerokości cząsteczek, mają większy wpływ na indukcję fazy SmA. W tym rozdziale przedstawiono wpływ poszczególnych elementów struktury związków na wartość parametru l/s i objętość cząsteczek V . Na przykładach par związków przedstawiono, w jaki sposób zmiany wartości l/s i V wpływają na indukcję fazy SmA.

8.2.1. Wpływ podstawników lateralnych

Na zmianę szerokości cząsteczek mają wpływ podstawniki lateralne rdzenia cząsteczek związków zarówno o dodatniej, jak i ujemnej, anizotropii dielektrycznej. Szerokość pierścienia fenyloвого lub cykloheksylowego wynosi 0,43 nm, a obecność jednego i dwóch lateralnych atomów fluoru w pierścieniu fenylowym powoduje zwiększenie szerokości odpowiednio o 0,03 i 0,05 nm. W przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, które są podstawione dwoma atomami fluoru z pozycjach orto- względem grupy terminalnej dodanie dwóch dodatkowych lateralnych atomów fluoru (Tab. 58a-f) nie powoduje zmian wartości parametru l/s , a objętość cząsteczek ulega niewielkiemu zwiększeniu (o ok. 10 \AA^3 , 1,7-2,1%). Taka modyfikacja struktury w każdym z przypadków powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA (o 13,8-28 stopni, 5,9-14,9%).

Zastąpienie atomu fluoru w położeniu orto- względem terminalnej grupy -NCS atomem chloru (związki II.NCS.4 i III.NCS.4, Tab. 58g) zwiększa szerokość cząsteczki o 0,03nm i prowadzi do zmniejszenia się wartości l/s o 0,49 (7,9%), jak również zwiększenia się objętości cząsteczki o 12,1 Å³ (o 1,7-2,1%). Zmiana ta powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 26 stopni (12,7%). Usunięcie jednego lub dwóch atomu fluoru będącego w pozycji orto- względem grupy terminalnej (Tab. 58h-j) we wszystkich przypadkach prowadzi do niewielkiego zmniejszenia się V cząsteczek (o ok. 1-2%) i do zwiększenia się wartości l/s (o 0,26-0,39; 4,4-9,5%). Jednak tylko w przypadku par związków, których rdzenie nie są lateralnie podstawione atomami fluoru, I.NCS.4 i II.NCS.4 oraz XVIII.OCF3.3 i XIX.OCF3.3, zwiększeniu wartości l/s towarzyszy zwiększenie indukcji fazy SmA w układach tych związków z A.5.5. Zmniejszenie się indukcji fazy SmA przy zwiększeniu się wartości l/s dla pary związków, których rdzenie są lateralnie podstawione atomami fluoru, IV.NCS.4 i V.NCS.4 wskazuje na to, że o indukcji decydują tutaj inne czynniki, które zostaną omówione w kolejnym rozdziale. W przypadku dwóch innych par związków, VII.OCF3.3 i X.OCF3.3 oraz VII.NCS.3 i X.NCS.3 (Tab. 58k, l), dla których usunięcie atomów -F z pozycji orto- względem grupy terminalnej i wprowadzenie ich do drugiego pierścienia fenylowego nie powoduje zmian l/s i nie wpływa na V , jednak indukcja się zmniejsza.

Tab. 58. Porównanie wartości l/s i V dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się podstawnikami lateralnymi.

Para związków		l/s		V [Å ³]		T_{max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{max}		
								[°C]	[%]	
a)	I.OCF3.4	IV.OCF3.4	5,85	5,85	546,14	555,67	232,0	218,2	-13,8	-5,9
b)	I.NCS.4	IV.NCS.4	5,90	5,90	544,89	554,81	200,0	178,4	-21,6	-10,8
c)	I.F.4	IV.F.4	5,40	5,40	505,95	516,39	195,0	168,0	-27,0	-13,8
d)	VII.OCF3.4	VIII.OCF3.4	5,29	5,29	521,38	531,75	220,3	199,7	-20,6	-9,4
e)	VII.F.4	VIII.F.4	4,85	4,85	480,76	490,48	188,0	160,0	-28,0	-14,9
f)	VII.CN.3	VIII.CN.3	4,86	4,86	476,22	486,26	170,0	149,0	-21,0	-12,4
g)	II.NCS.4	III.NCS.4	6,18	5,69	539,70	551,81	205,0	179,0	-26,0	-12,7
h)	I.NCS.5	II.NCS.4	5,90	6,18	544,89	539,70	202,5	205,0	2,5	1,2
i)	IV.NCS.4	V.NCS.4	5,90	6,16	554,81	549,11	178,4	162,0	-16,4	-9,2
j)	XVIII.OCF3.3	XIX.OCF3.3	4,12	4,51	418,27	408,76	101,0	108,0	7,0	6,9
k)	VII.OCF3.3	X.OCF3.3	4,93	4,93	501,42	501,44	219,2	196,0	-23,2	-10,6
l)	VII.NCS.3	X.NCS.3	5,10	5,10	499,53	499,72	208,0	157,0	-51,0	-24,5

Dla związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej, terfenyli C.3.3 i D.3.3 (Tab. 59), zmiana położenia lateralnych atomów fluoru z pozycji 2', 3' na pozycje 2', 5' skutkuje zmniejszeniem się wartości stosunku długości do szerokości cząsteczek o 0,19 (4,3%)

i zmniejszeniem się indukcji o 24 stopnie (12,1%). W przypadku dwóch bistolanów, O.5.5 i A.5.5, zmiana położenia podstawników lateralnych atomów z pozycji 2', 3' na pozycje 2', 5' i zamiana lateralnych grup cyjanowych na atomy fluoru powoduje znaczne zwiększenie wartości l/s (o 1,3; 25%), ale indukcja się zmniejsza (o 31 stopni, 11,9%). Świadczy to o dominacji innych czynników w tworzeniu fazy SmA w układzie ze związkami O.5.5.

Tab. 59. Porównanie wartości l/s i V dla związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej różniących się podstawieniem lateralnym.

Para związków		l/s		V [\AA^3]		T_{\max} w układach z I.OCF3.3 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
								[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
C.3.3	D.3.3	4,40	4,21	390,59	390,29	198,0	174,0	-24,0	-12,1
O.5.5	A.5.5	5,20	6,50	550,45	511,46	261,0	230,0	-31,0	-11,9

W Tab. 60 porównano l/s i V dla kilku innych par związków z niepolarnymi grupami terminalnymi i różnym podstawieniu rdzenia grupami cyjanowymi bądź atomami fluoru, które były mieszane ze związkiem XI.OCF3.5. Zastąpienie atomu fluoru grupą cyjanową powoduje zwiększenie się szerokości cząsteczki o 0,12 nm. Zmniejszeniu się wartości l/s i zwiększeniu V towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Parametr l/s najbardziej zmniejsza się dla pary związków C.5.5 i T.5.5 (o 1,2; 21,4%), natomiast najmniej dla W.3.2 i H.3.2 (o 0,2; 4,5%). Jednak indukcja w przypadku C.5.5 i T.5.5 zmniejsza w mniejszym stopniu (o 7,8%), niż dla związków W.3.2 i H.3.2 (o 22,1%). Zmiana wartości stosunku l/s przy zmianie lateralnego podstawienia cząsteczki grupami polarnymi nie jest zatem proporcjonalna do zmian indukcji. W przypadku związków R.5.5 i S.5.5 obecność dodatkowej grupy -CN nie zmienia wartości l/s , ale następuje zmniejszenie się indukcji.

Tab. 60. Porównanie wartości l/s i V dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniących się podstawieniem lateralnym.

Para związków		l/s		V [\AA^3]		T_{\max} w układach z I.OCF3.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
								[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
C.5.5	T.5.5	5,44	4,27	469,02	483,82	129	119	-10,0	-7,8
R.5.5	S.5.5	4,92	4,92	509,45	523,34	148	131	-17,0	-11,5
W.5.2	H.5.2	4,73	4,35	351,42	361,56	118	97,5	-20,5	-17,4
W.3.2	H.3.2	4,00	3,82	311,98	321,91	115,6	90	-25,6	-22,1

8.2.2. Wpływ długości łańcucha terminalnego

Wydłużanie łańcucha powoduje zwiększanie wartości l/s na skutek zwiększenia długości oraz powoduje zwiększanie się objętości cząsteczek. W Tab. 61 podano przykłady, jak zmienia się l/s i V przy zwiększeniu długości łańcucha alkilowego od 2 do 5 atomów węgla dla czteropierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej. Wydłużenie łańcucha terminalnego powodowało zwiększenie wartości parametru l/s o ok. 0,7 (13,1-14,9%) i zwiększenie objętości o ok. 59 \AA^3 (11,4-12,2%), czemu towarzyszyło zwiększenie się indukcji fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5 o 24-35 stopni (10,3-17,2%). Inny przykład stanowią trójpierścieniowe związki XI.OCF3.2 i XI.OCF3.5, które były mieszane ze związkami H.5.n ($n=2-4$, Tab. 62). Wydłużenie łańcucha alkilowego powoduje większe niż dla związków czteropierścieniowych zwiększenie l/s i V (odpowiednio o 17,0% i 14,7%), bardziej zwiększa się też indukcja (o 31-33,5 stopnia, 43,7-52,3%). Dla układów z związkami czteropierścieniowymi (I.OCF3.n) wpływ długości łańcucha alkilowego na indukcję fazy SmA jest mniejszy niż dla związków trójpierścieniowych (XI.OCF3.n).

Tab. 61. Porównanie wartości l/s i V dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących długością łańcucha alkilowego.

Para związków		l/s		$V [\text{\AA}^3]$		T_{\max} w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
								[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
I.OCF3.2	I.OCF3.5	5,34	6,04	507,02	566,75	234,0	210,0	24,0	10,3
IV.OCF3.2	IV.OCF3.5	5,34	6,04	517,33	576,11	223,7	190,0	33,7	15,1
VII.OCF3.2	VII.OCF3.5	4,78	5,49	481,72	540,46	224,6	198,6	26,0	11,6
VIII.OCF3.2	VIII.OCF3.5	4,78	5,49	491,65	550,76	205,0	169,8	35,2	17,2

Tab. 62. Porównanie wartości l/s i V dla związków XI.OCF3.2 i XI.OCF3.5 i T_{\max} w ich układach z H.5.n.

n	Para związków		l/s		$V [\text{\AA}^3]$		T_{\max} w układach z H.5.n [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
									[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
2	XI.OCF3.2	XI.OCF3.5	4,36	5,10	403,14	462,21	64,0	97,5	33,5	52,3
3	XI.OCF3.2	XI.OCF3.5					68,0	99,0	31,0	45,6
4	XI.OCF3.2	XI.OCF3.5					71,0	102,0	31,0	43,7

Zwiększenie długości łańcucha alkilowego związków z niepolarnymi grupami terminalnymi również powoduje zwiększenie wartości l/s i V , czemu towarzyszy zwiększenie się indukcji fazy SmA. Przykłady dla wydłużenia łańcucha alkilowego od 3 do 5 atomów węgla zostały przedstawione w Tab. 63. Zwiększenie długości łańcucha alkilowego powoduje

zwiększenie stosunku l/s o 0,53-0,6 (13,1-15,3%) i V o ok. 40 \AA^3 (11-12,3%) oraz zwiększenie indukcji fazy SmA o 5-8,9 stopnia (5,1-14,8%).

Tab. 63. Porównanie wartości l/s i V dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniących się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		l/s		$V [\text{\AA}^3]$		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
								[°C]	[%]
H.3.2	H.5.2	3,82	4,35	321,91	361,56	90,0	97,5	7,5	8,3
H.3.3	H.5.3	3,93	4,53	342,07	381,63	91,6	99,0	7,4	8,1
H.3.4	H.5.4	4,19	4,75	361,29	400,92	97,0	102,0	5,0	5,2
K.3.3	K.3.5	4,05	4,58	342,18	381,53	60,0	68,9	8,9	14,8

8.2.3. Wpływ budowy rdzenia

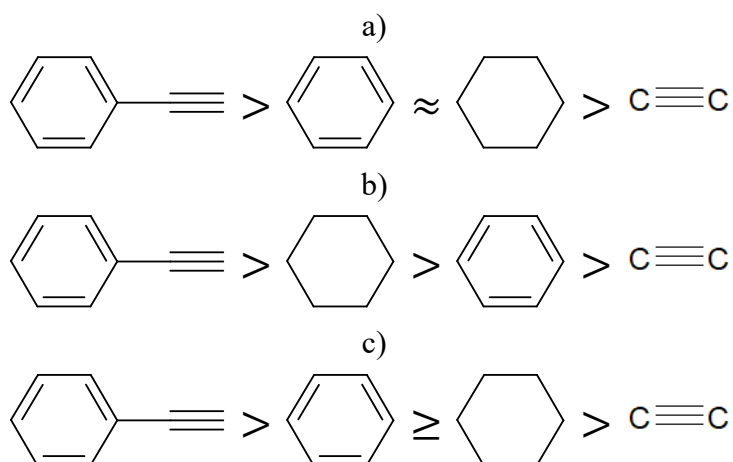
Zarówno obecność podstawników lateralnych, jak i długość łańcucha terminalnego wpływa na wartość parametru l/s , ale istotny jest także wpływ budowy rdzenia cząsteczkowego. Usunięcie elementów struktury, takich jak wiązanie potrójne, pierścień cykloheksylowy, pierścień fenyłowy lub pierścień fenyłowy wraz z wiązaniem potrójnym powoduje zmniejszenie się stosunku długości do szerokości cząsteczek ze względu na zmianę długości, a także ich objętości, co wiąże się ze zmniejszeniem indukcji fazy SmA. Zestawienie par związków o dodatniej lub ujemnej anizotropii dielektrycznej różniących się wymienionymi elementami struktury wraz z obliczonymi wartościami l/s i V oraz T_{\max} zmierzonymi w ich układach z A.5.5 (związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej) lub I.OCF3.3 (związki o ujemnej anizotropii) przedstawiono w Tab. 64. Zarówno usunięcie pierścienia fenyłowego, jak i cykloheksylowego powoduje znaczne zmniejszenie się stosunku długości do szerokości cząsteczek i ich objętości. Jeszcze większe zmniejszenie się l/s i V powoduje usunięcie pierścienia fenyłowego z wiązaniem potrójnym, natomiast usunięcie wiązania potrójnego powoduje najmniejsze zmiany tych parametrów. Nie w każdym przypadku zmniejszania się wartości l/s i V obserwowana jest słabsza indukcja fazy SmA. Wyjątek stanowią związki z terminalną grupą izotiocyjanianową, w przypadku których zmniejszenie l/s poprzez usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do zwiększenia indukcji.

Wpływ usunięcia poszczególnych elementów rdzenia na stosunek długości do szerokości cząsteczek, objętość cząsteczek i indukcję fazy SmA porównano w Tab. 65 i zilustrowano na Rys. 99. Na wartości l/s i V , a także na indukcję w największym stopniu wpływa pierścień fenyłowy wraz z wiązaniem potrójnym, natomiast najmniejszy jest wpływ wiązania potrójnego.

Zarówno obecność pierścienia fenylowego, jak i cykloheksyowego w porównywalny sposób wpływa na indukcję fazy SmA, a także na stosunek l/s , mimo że pierścień cykloheksyowy odznacza się większą objętością (Rys. 99b).

Tab. 64. Porównanie wartości l/s i V dla związków różniących się budową rdzenia.

Zmiana struktury	Para związków		l/s		V [\AA^3]		T_{\max} w układach z A.5.5/I.OCF3.3 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
							[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
Usunięcie wiązania potrójnego	I.OCF3.5	VII.OCF3.5	6,04	5,49	566,75	540,46	234,0	224,6	-9,4	-4,0
	XII.OCF3.5	XVII.OCF3.5	5,11	4,48	467,44	442,57	121,0	86,0	-35,0	-28,9
	I.F.4	VII.F.4	5,40	4,86	505,95	480,76	195,0	175,0	-20,0	-10,3
	I.NCS.5	VII.NCS.5	6,09	5,62	564,01	539,15	202,5	220,0	17,5	8,6
	XI.NCS.5	XVI.NCS.5	5,21	4,67	459,88	435,29	112,0	131,0	19,0	17,0
	H.5.4	M.5.4	4,75	4,30	400,92	376,03	102,0	78,0	-24,0	-23,5
	H.5.2	M.5.2	4,35	3,88	361,56	336,42	97,5	65,0	-32,5	-33,3
Usunięcie pierścienia cykloheksyowego	I.OCF3.5	XI.OCF3.5	6,04	5,10	566,75	462,21	234,0	128,0	-106,0	-45,3
	I.NCS.5	XI.NCS.5	6,09	5,21	564,01	459,88	202,5	112,0	-90,5	-44,7
	VII.NCS.5	XVI.NCS.5	5,62	4,67	539,15	435,29	220,0	131,0	-89,0	-40,5
	XI.NCS.3	XX.NCS.3	4,63	3,80	415,64	316,61	65,9	-		
	XVI.NCS.5	XXII.NCS.5	4,57	3,68	435,29	330,96	131,0	-		
	G.5.2	H.5.2	5,24	4,35	465,37	361,56	152,5	97,5	-55,0	-36,1
Usunięcie pierścienia fenylowego	VII.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	4,93	4,12	501,42	418,27	219,2	101,0	-118,2	-53,9
	VII.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	5,49	4,63	540,46	457,78	224,6	128,0	-96,6	-43,0
	VII.F.3	XVIII.F.3	4,59	3,69	461,40	378,11	175,0	-		
	E.5.2	J.5.2	5,12	4,34	454,48	371,71	147,0	79,0	-68,0	-46,3
	P.5.5	T.5.5	5,03	4,27	567,49	483,82	181,0	119,0	-62,0	-34,3
Usunięcie pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym	I.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	5,51	4,12	526,72	418,27	230,0	101,0	-129,0	-56,1
	I.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	6,04	4,63	566,75	457,78	234,0	128,0	-106,0	-45,3
	G.5.2	N.5.2	5,24	3,87	465,37	357,03	152,5	-		



Rys. 99. Wpływ elementów struktury na l/s (a), V (b) i indukcję fazy SmA (c).

Tab. 65. Porównanie wpływu elementów struktury na l/s , V i indukcję.

Zmiana struktury	Zmniejszenie l/s		Zmniejszenie V		Zmniejszenie T_{max}	
		[%]	[Å ³]	[%]	[°C]	[%]
Usunięcie wiązania potrójnego	0,47-0,63	7,72-12,33	24,59-26,29	4,41-6,21	9,4-35,0 ^a	4,0-33,3 ^a
Usunięcie pierścienia cykloheksylowego	0,83-0,95	14,45-19,47	99,03-104,54	18,45-23,97	55,0-106,0 ^b	36,1-45,3 ^b
Usunięcie pierścienia fenyloвого	0,66-0,90	13,39-19,61	82,68-83,67	14,74-18,21	62,0-118,2 ^b	34,3-53,9 ^b
Usunięcie pierścienia fenyloвого wraz z wiązaniem potrójnym	1,37-1,41	23,34-26,15	108,34-108,97	19,23-23,28	106,0-129,0 ^b	45,3-56,1 ^b

^a nie dotyczy związków z grupą -NCS

^b zaobserwowano również zanik indukcji

8.2.4. Podsumowanie wpływu stosunku długości do szerokości i objętości cząsteczek na indukcję fazy SmA

W większości analizowanych układów zmniejszaniu się stosunku długości do szerokości cząsteczki l/s towarzyszy obniżanie się indukcji fazy SmA, bez względu na to czy objętość cząsteczki zwiększa się, zmniejsza, czy pozostaje niezmienna. W przypadku, gdy wartość l/s się nie zmienia, a zwiększa się objętość cząsteczki to indukcja ulega zmniejszeniu. Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia cząsteczkowego atomami fluoru na zmianę wartości l/s i V jest niewielki, mniejszy niż zmiana długości łańcucha alkilowego o 2 lub 3 atomy węgla. mimo to lateralne atomy fluoru w wielu przypadkach istotnie wpływają na indukcję fazy SmA. W przypadku obecności atomów fluoru to nie wielkość atomów, ale inne czynniki decydują o indukcji fazy SmA.

W przypadku badanych związków zmniejszenie wartości parametru l/s przy zwiększeniu szerokości cząsteczki poprzez dodanie jednego lub dwóch atomów fluoru w pozycje orto-względem grupy Y wynosi tylko ok. 0,3-0,4, co powoduje zmniejszenie indukcji tylko przy braku innych lateralnych podstawników. Zmniejszenie wartości l/s poprzez skrócenie cząsteczki, tj. usunięcie pierścienia fenyloвого lub cykloheksylowego powoduje zmniejszenie się l/s o ok. 0,8-0,9, a usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do zmniejszenia tylko o 0,5-0,7. W tym przypadku większe zmniejszenie l/s powoduje większe zmniejszenie indukcji. W wielu przypadkach bez względu na to, czy zmiana l/s następuje przez zmianę długości czy szerokości związków, zwiększenie indukcji jest tym większe im bardziej zwiększa się l/s (np. dla

związków XVIII.OCF3.3, XIX.OCF3.3 i VII.OCF3 l/s wynoszą 4,12; 4,51 i 4,93, a T_{max} w układach z A.5.5 to 101, 108 i 219,2°C, dla związków H.5.2, W.5.2 i G.5.2 l/s wynoszą 4,35; 4,73 i 5,24, a T_{max} w układach z I.OCF3.4 to 97,5; 118 i 152,5°C). Jednak zależność T_{max} od l/s nie jest proporcjonalna. W przypadku związku z lateralną grupą cyjanową, T.5.5 ($l/s=4,27$) zmniejszenie szerokości cząsteczki poprzez zastąpienie grupy -CN atomem fluoru powoduje duże zwiększenie l/s (o 1,17 dla związku C.5.5), natomiast wydłużenie cząsteczki T.5.5 przez dodanie pierścienia fenyłowego lub wiązania potrójnego powoduje mniejsze zwiększenie l/s (odpowiednio o 0,76 i 0,65 dla P.5.5 i R.5.5). Mimo to w pierwszym przypadku następuje małe zwiększenie indukcji (o 10 stopni w układach C.5.5 i T.5.5 z XI.OCF3.5), a w drugim znaczne zwiększenie indukcji (o 62 stopnie w układach P.5.5 i T.5.5 z XI.OCF3.5).

Wśród badanych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, związki o wartościach l/s nieprzekraczających 4 (m. in. XVIII.F.3, XX.NCS.3, XXII.NCS.5) nie wykazywały tendencji do indukowania fazy SmA, natomiast wszystkie związki, dla których l/s jest większy od 4 indukowały fazę SmA. Natomiast związek I.OCF3.5 o wartości stosunku długości do szerokości przekraczającym 6 ($l/s=6,04$) powoduje najsilniejszą indukcję. W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi graniczną wartością l/s , powyżej której związek może powodować indukcję, jest 3,8 przy założeniu, że struktura zawiera dwa pierścienie fenyłowe (indukcji nie powoduje cykloheksylofenyl N.5.2, dla którego $l/s=3,87$). Wśród związków z niepolarnymi grupami terminalnymi najwyższą wartością l/s wyróżnia się związek A.5.5 ($l/s=6,50$), jednocześnie charakteryzuje się on silną tendencją do indukowania fazy SmA.

Wartość stosunku długości do szerokości cząsteczki jest tylko jednym z czynników mających wpływ na indukcję fazy SmA, zatem taka sama lub bardzo zbliżona wartość l/s dwóch związków nie oznacza, że będą one powodowały porównywalną indukcję fazy SmA. W Tab. 66 i 67 zamieszczono porównania T_{max} indukcji fazy SmA dla par związków o porównywalnych wartościach l/s (dla których różnica l/s mieści się w przedziale 0-0,04), ale różnych strukturach. Procentowa zmiana T_{max} podawana jest w stosunku do układu o silniejszej indukcji. Różnica pomiędzy T_{max} dla poszczególnych par związków waha się od 5,4°C dla I.OCF3.3 i VII.OCF3.5 do 109,1°C dla VII.F.3 i XI.NCS.3. W przypadku pary związków M.5.2 i N.5.2 (Tab. 67), mimo takich samych wartości l/s , tylko M.5.2 powoduje indukcję.

Tab. 66. Porównanie indukcji w układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej o takiej samej wartości l/s .

Związki		l/s		T_{\max} w układzie z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	%
I.OCF3.3	VII.OCF3.5	5,51	5,49	230,0	224,6	-5,4	-2,4
XV.NCS.5	XI.NCS.5	5,18	5,21	136,0	112,0	-24,0	-17,7
VII.NCS.3	XI.OCF3.5	5,10	5,10	208,0	128,0	-80,0	-38,5
VII.F.4	VIII.CN.3	4,85	4,86	188,0	149,0	-39,0	-20,7
VII.CN.3	VIII.F.4	4,86	4,85	170,0	160,0	-10,0	-5,9
XVI.NCS.5	XI.NCS.3	4,67	4,63	131,0	65,9	-65,1	-49,7
VII.F.3	XI.NCS.3	4,59	4,63	175,0	65,9	-109,1	-62,3
X.CF3.3	VIII.F.3	4,61	4,60	194,0	140,0	-54,0	-27,8
VII.H.3	XIX.OCF3.3	4,54	4,51	170,0	108,0	-62,0	-36,5
XIV.NCS.3	XVIII.OCF3.3	4,10	4,12	154,0	101,0	-53,0	-34,4

Tab. 67. Porównanie indukcji w układach ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi o takiej samej wartości l/s .

Związki		l/s		T_{\max} w układzie z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
						[°C]	%
P.5.5	R.5.5	4,93	4,92	181,0	148,0	-33,0	-18,2
H.5.2	K.3.4	4,35	4,34	97,5	62,7	-34,8	-35,7
M.5.4	K.3.4	4,30	4,34	78,0	62,7	-15,3	-19,6
M.5.2	N.5.2	3,88	3,87	65,0	-		

Podobne wnioski można wyciągnąć porównując objętość cząsteczek. Objętość cząsteczek wpływa w pewnym stopniu na indukcję fazy SmA, jednak związki o takiej samej objętości i różnej strukturze nie muszą powodować porównywalnej indukcji fazy SmA. Przykładami są izomery C.3.3 i D.3.3, dla których T_{\max} w układach ze związkiem I.OCF3.3 to odpowiednio 174 i 198°C (T_{\max} zmniejsza się o 24 stopnie, 12,1%). W przypadku izomerów VII.Y.3 i X.Y.3 różnica T_{\max} wynosi 23,2°C dla Y=OCF3 i 51°C dla Y=-NCS. Inne przykłady par związków o zbliżonej objętości (dla których różnica V wynosi od 0,02 do 1,05 Å³) i różnej strukturze podano w Tab. 68 i 69, przy czym względne zmiany T_{\max} podawane są w stosunku do układu o silniejszej indukcji. Najmniejsza zmiana T_{\max} występuje dla izomerów H.5.2 i H.3.4 (0,5°C), a największa dla VII.NCS.2 i XIII.OCF3.5 (87,3°C).

Podsumowując kształt cząsteczek odgrywa istotną rolę w indukcji fazy SmA, jednak ten czynnik nie jest jedynym mającym na nią wpływ. Nie pozwala wyjaśnić wszystkich analizowanych w pracy przypadków. Aby określić zależność indukcji fazy SmA od struktury związków konieczne jest wykonanie obliczeń polarności i polaryzowalności dla badanych związków.

Tab. 68. Porównanie indukcji w układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej o takiej samej wartości V.

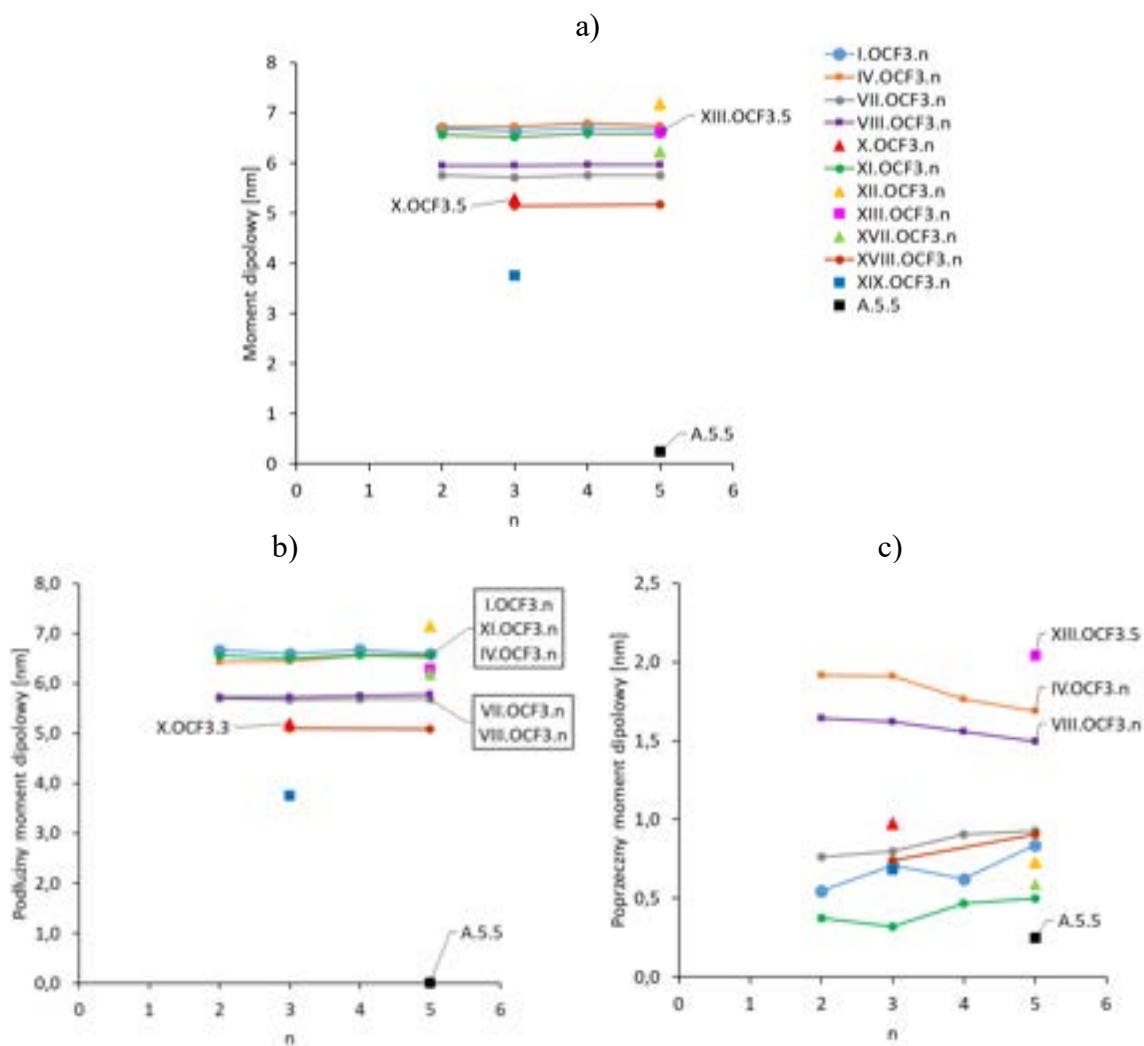
Związki		V [Å ³]		T _{max} w układzie z A.5.5 [°C]		Zmiana T _{max}	
						[°C]	%
VIII.OCF3.5	III.NCS.4	550,76	551,81	205,0	179,0	-26,0	-12,7
VII.NCS.5	II.NCS.4	539,15	539,7	220,0	205,0	-15,0	-6,8
VII.NCS.4	IV.NCS.4	513,99	514,57	218,9	178,4	-40,5	-18,5
VII.OCF3.3	X.OCF3.3	501,42	501,44	219,2	196,0	-23,2	-10,6
VII.NCS.3	X.NCS.3	499,72	499,53	208,0	157,0	-51,0	-24,5
VIII.OCF3.2	VIII.F.4	491,53	490,48	169,8	160,0	-9,8	-5,8
VII.OCF3.2	VII.F.4	481,72	480,76	198,6	188,0	-10,6	-5,3
VII.NCS.2	XIII.OCF3.5	472,5	472,02	195,3	108,0	-87,3	-44,7
VII.F.3	XI.OCF3.5	461,4	462,21	175,0	128,0	-47,0	-26,9
XVI.NCS.5	XI.NCS.4	435,29	435,2	131,0	97,0	-34,0	-26,0

Tab. 69. Porównanie indukcji w układach ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi o takiej samej wartości V.

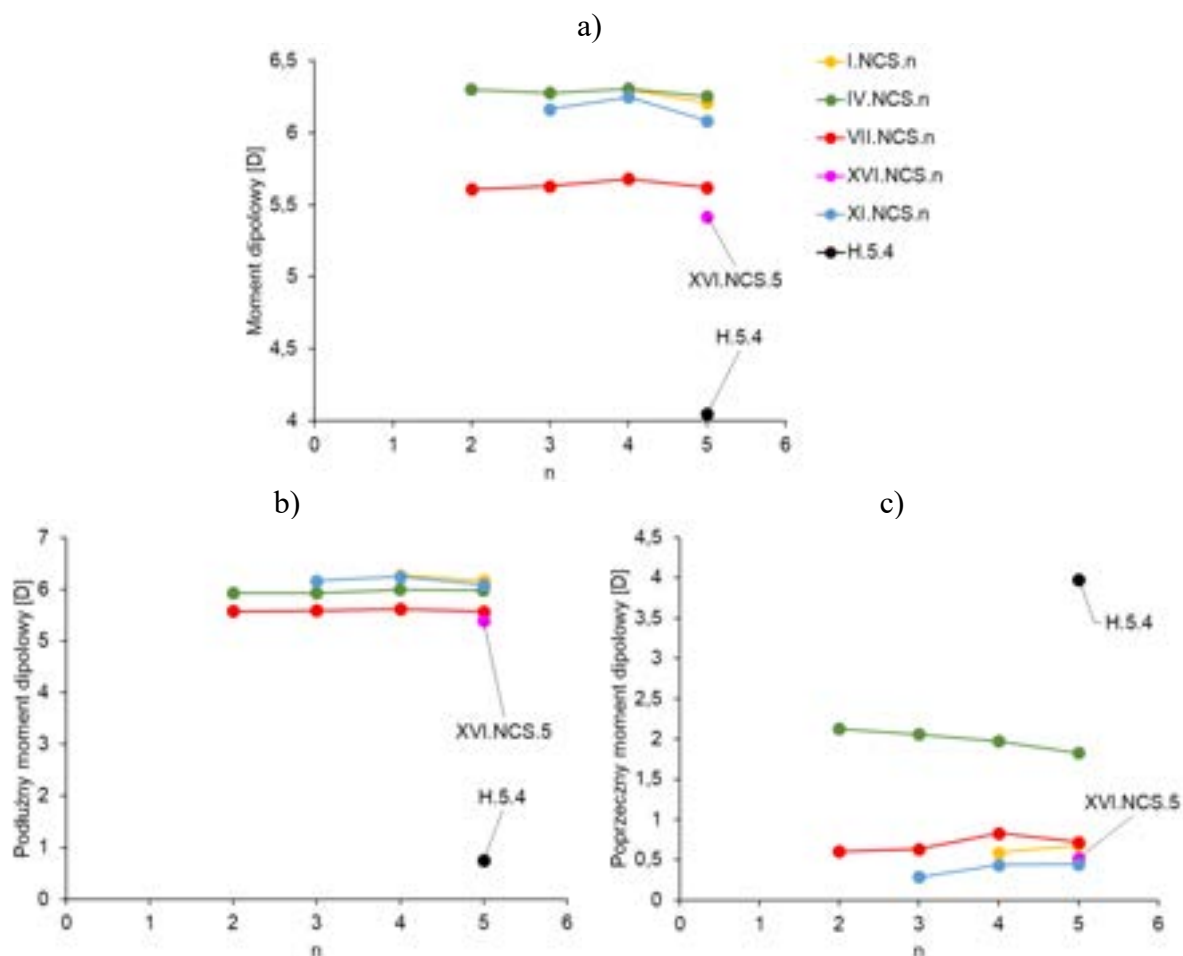
Związki		V [Å ³]		T _{max} w układzie z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T _{max}	
						[°C]	%
H.5.3	K.5.3	381,63	381,53	99,0	68,9	-30,1	-30,4
H.5.2	H.3.4	361,56	361,29	97,5	97,0	-0,5	-0,5

8.3. Obliczenia momentu dipolowego

Moment dipolowy związków jest bardzo istotny w punktu widzenia oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszaninach ciekłokrystalicznych, gdyż decyduje jakie oddziaływania (dipol-dipol, dipol-dipol indukowany, czy siły dyspersyjne) będą dominować w mieszaninie różnych związków. Zarówno zastąpienie terminalnej grupy -OCF₃ inną grupą polarną, jak i wprowadzenie do struktury cząsteczki grup polarnych w pozycje lateralne, wywiera wpływ na moment dipolowy cząsteczek, a co za tym idzie w konsekwencji na indukcję fazy SmA. Oprócz samej wartości momentu dipolowego ważny jest rozkład wektora momentu dipolowego na składową równoległą i prostopadłą do długiej osi cząsteczki. W tym rozdziale przeanalizowano zmiany wypadkowego momentu dipolowego μ , a także jego składowej równoległej μ_{\parallel} i prostopadłej μ_{\perp} do długiej osi cząsteczki związane ze zmianami struktury oraz ich wpływ na indukcję fazy SmA dla obu grup badanych związków. Dla wszystkich związków z terminalnymi grupami polarnymi podłużny moment dipolowy jest dominujący w porównaniu z momentem poprzecznym (Rys. 100, 101). W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi to składowa prostopadła momentu dipolowego jest dominująca.



Rys. 100. Wpadkowy (a), podłużny (b) i poprzeczny (c) moment dipolowy związków z terminalną grupą $-\text{OCF}_3$.



Rys. 101. Wpadkowy (a), podłużny (b) i poprzeczny (c) moment dipolowy związków z terminalną grupą -NCS.

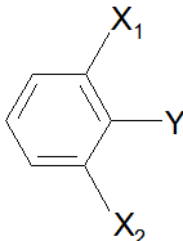
8.3.1. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej

Wpływ polarnej grupy terminalnej

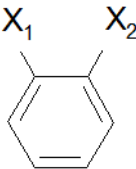
Pierwszy z elementów struktury, których wpływ na polarność związków był analizowany to rodzaj terminalnej grupy Y. Podstawienie pierścienia fenyłowego jedną grupą polarną -Y (Tab. 70b-f), zwiększa moment dipolowy, przy czym najmniejsze zwiększenie jest dla atomu fluoru (1,64 D), natomiast największe (4,68 D) dla grupy cyjanowej. Wprowadzenie dwóch atomów fluoru w pozycje orto- względem grupy -Y (Tab. 70g-l) powoduje zwiększenie momentu dipolowego od 0,63 D (dla Y= -NCS) do 1,60 D (dla Y= -H). Natomiast dodanie tylko jednego atomu fluoru w pozycję orto- względem grupy -Y powoduje mniejsze zwiększenie się momentu dipolowego struktury (o 0,48D, w przypadku Y= -NCS, Tab. 70c, o). Grupa -NCS odznacza się większą polarnością niż grupa -OCF₃ (Tab. 70c, d), ale jeżeli w sąsiedztwie tych grup znajdują się atomy fluoru (Tab. 70i, j) to struktura z grupą -OCF₃ jest

bardziej polarna. Zastąpienie atomu fluoru atomem chloru nieznacznie zwiększa moment dipolowy (o 0,24 D dla Y= -H, Tab. 70m, n; o 0,08 D dla Y= -NCS, Tab. 70o, p).

Tab. 70. Porównanie momentu dipolowego pierścienia fenyłowego podstawionego różnymi grupami polarnymi.

				
	-Y	-X ₁	-X ₂	μ [D]
a)	-H	-H	-H	0,00
b)	-F	-H	-H	1,64
c)	-NCS	-H	-H	2,89
d)	-OCF ₃	-H	-H	2,79
e)	-CF ₃	-H	-H	3,12
f)	-CN	-H	-H	4,68
g)	-H	-F	-F	1,60
h)	-F	-F	-F	3,03
i)	-NCS	-F	-F	3,52
j)	-OCF ₃	-F	-F	3,79
k)	-CF ₃	-F	-F	4,23
l)	-CN	-F	-F	5,81
m)	-H	-F	-H	1,64
n)	-H	-Cl	-H	1,88
o)	-NCS	-F	-H	3,38
p)	-NCS	-Cl	-H	3,46

Tab. 71. Porównanie momentu dipolowego pierścienia fenyłowego podstawionego grupami polarnymi w pozycjach 1, 2.

			
	-X ₁	-X ₂	μ [D]
a)	-F	-H	1,64
b)	-F	-F	2,70
c)	-F	-CN	5,40
d)	-CN	-CN	7,24

W przypadku pierścienia fenyloвого podstawionego jednym atomem fluoru wprowadzenie drugiego atomu fluoru w pozycji meta- nie wpływa znacznie na moment dipolowy (Tab. 70g, m), natomiast dodanie atomu fluoru w pozycję orto- powoduje zwiększenie momentu dipolowego o 1,06 D (Tab. 71a, b). Z kolei zastąpienie atomu fluoru w pozycji orto- grupą -CN (Tab. 71b, c) znacznie zwiększa moment dipolowy (o 2,7 D). Największym momentem dipolowym odznacza się pierścień fenylovery podstawiony dwiema grupami cyjanowymi (Tab. 71 d).

Obliczone wartości momentu dipolowego związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się grupą terminalną -Y, z uwzględnieniem składowej równoległej i prostopadłej do długiej osi cząsteczki, zamieszczono w Tab. 72. Dla wszystkich wymienionych szeregów związków zmiana grupy terminalnej -OCF₃ na inną grupę funkcyjną może prowadzić zarówno do zwiększenia, jak i zmniejszenia polarności, jednak w każdym przypadku powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA, co zostało pokazane w Tab. 73-75. Zastąpienie terminalnej grupy trifluorometoksylovery grupą izotiocyjanianową (Tab. 73) w bicykloheksylotolanach I.Y.n i IV.Yn prowadzi do zmniejszenia się wypadkowego momentu dipolowego o 0,41-0,49 D, przy czym składowa podłużna momentu dipolowego zmniejsza się bardziej (o 0,40-0,57 D) niż poprzeczna (o 0,03-0,21 D), a indukcja fazy SmA ulega zmniejszeniu o 31,5-49,2 stopnia (o 13,5-25,9%). Taka sama modyfikacja struktury w bicykloheksylobifenyloch VII.Y.n, prowadzi do niewielkiego zmniejszenia się wypadkowego momentu dipolowego (0,07-0,14 D), czemu towarzyszy zmniejszenie indukcji fazy SmA tylko o 1,4-11,2 stopnia, co stanowi zaledwie kilka procent wartości T_{max}. W przypadku bicykloheksylobifenyli X.Y.3, zmniejszenie polarności również jest niewielkie (o 0,08 D), ale indukcja znacznie zmniejsza się (o 39 stopni 19,9%). Dla związków trójpierścieniowych, cykloheksylotolanów XI.Y.5, zmniejszenie polarności jest porównywalne do tego obliczonego dla związków I.Y.n i IV.Yn. Zmniejszenie indukcji (o 16 stopni 12,5%) jest mniejsze niż dla bicykloheksylotolanów, ale większe niż dla bicykloheksylobifenyli VII.Y.n. Zastąpienie terminalnej grupy -OCF₃ grupą -NCS powoduje większe zmniejszenie polarności, i indukcji, jeśli rdzeń cząsteczki zawiera wiązanie potrójne.

Tab. 72. Porównanie momentu dipolowego związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się grupą terminalną -Y.

Związki	n	-Y	μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]	T _{max} w układzie z A.5.5 [°C]
I.Y.n	4	-OCF ₃	6,70	6,67	0,62	232,0
		-NCS	6,29	6,27	0,59	200,0
		-F	5,34	5,30	0,65	195,0
	5	-OCF ₃	6,65	6,60	0,84	234,0
		-NCS	6,21	6,17	0,68	202,5
IV.Y.n	2	-OCF ₃	6,71	6,43	1,92	190,0
		-NCS	6,30	5,93	2,12	140,8
	3	-OCF ₃	6,72	6,44	1,91	210,0
		-NCS	6,28	5,93	2,06	162,2
	4	-OCF ₃	6,79	6,56	1,76	218,2
		-NCS	6,31	5,99	1,97	178,4
		-F	5,55	5,28	1,71	168,0
	5	-OCF ₃	6,74	6,53	1,69	223,7
		-NCS	6,25	5,98	1,82	185,0
	VII.Y.n	2	-OCF ₃	5,75	5,70	0,76
-NCS			5,61	5,58	0,60	195,3
3		-OCF ₃	5,72	5,66	0,80	219,2
		-NCS	5,63	5,59	0,64	208,0
		-F	4,60	4,56	0,60	175,0
		-H	3,06	3,03	0,38	170,0
		-CN	8,34	8,26	1,16	170,0
4		-OCF ₃	5,75	5,68	0,91	220,3
		-NCS	5,68	5,62	0,83	218,9
		-F	4,63	4,57	0,78	188,0
5		-OCF ₃	5,75	5,68	0,93	224,6
		-NCS	5,62	5,57	0,72	220,0
VIII.Y.n		3	-OCF ₃	5,95	5,73	1,62
	-F		5,20	4,88	1,80	140,0
	-H		3,94	3,38	2,03	120,0
	-CN		8,36	8,28	1,21	149,0
	4	-OCF ₃	5,96	5,76	1,56	199,7
		-F	5,19	4,95	1,54	160,0
X.Y.n	3	-OCF ₃	5,29	5,20	0,98	196,0
		-CF ₃	5,77	5,72	0,74	194,0
		-NCS	5,21	5,14	0,87	157,0
XI.Y.n	5	-OCF ₃	6,51	6,51	0,32	128,0
		-NCS	6,10	6,08	0,45	112,0
XVIII.Y.n	3	-OCF ₃	5,15	5,10	0,74	101,0
		-F	4,16	4,10	0,71	-
	5	-OCF ₃	5,17	5,09	0,91	128,0
		-F	4,18	4,10	0,79	79,0
XIX.Y.n	3	-OCF ₃	3,76	3,70	0,68	108,0
		-F	2,33	2,30	0,39	-

Tab. 73. Porównanie zmian momentu dipolowego przy zastąpieniu grupy terminalnej -OCF₃ grupą -NCS.

Para związków		$\Delta\mu$ [D]	$\Delta\mu_{\parallel}$ [D]	$\Delta\mu_{\perp}$ [D]	Zmiana T_{\max}	
					[°C]	[%]
I.OCF3.4	I.NCS.4	-0,41	-0,40	-0,03	-32,0	-13,8
I.OCF3.5	I.NCS.5	-0,44	-0,43	-0,16	-31,5	-13,5
IV.OCF3.2	IV.NCS.2	-0,41	-0,50	0,2	-49,2	-25,9
IV.OCF3.3	IV.NCS.3	-0,44	-0,51	0,15	-47,8	22,8
IV.OCF3.4	IV.NCS.4	-0,48	-0,57	0,21	-39,8	-18,2
IV.OCF3.5	IV.NCS.5	-0,49	-0,55	0,13	-38,7	-17,3
VII.OCF3.2	VII.NCS.2	-0,14	-0,12	-0,16	-3,3	-1,7
VII.OCF3.3	VII.NCS.3	-0,09	-0,07	-0,16	-11,2	-5,1
VII.OCF3.4	VII.NCS.4	-0,07	-0,06	-0,08	-1,4	-0,6
VII.OCF3.5	VII.NCS.5	-0,13	-0,11	-0,21	-4,6	-2,0
X.OCF3.3	X.NCS.3	-0,08	-0,06	-0,11	-39,0	-19,9
XI.OCF3.5	XI.NCS.5	-0,41	-0,43	0,13	-16,0	-12,5

Zamiana terminalnej grupy trifluorometoksylovej na atom fluoru (Tab. 74) zmniejsza wartości μ o 0,75-1,43 D i μ_{\parallel} o 0,81-1,40 D, czyli w większym stopniu niż zastąpienie grupy terminalnej -OCF₃ grupą -NCS; taka modyfikacja struktury wywiera niewielki wpływ na wartość μ_{\perp} . Czteropierścieniowe związki z terminalnym atomem fluoru odznaczają się jednocześnie mniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5 niż związki z grupami -OCF₃ i -NCS. Podobnie, jak dla związków z grupą -NCS zmniejszenie polarności jest większe dla bicykloheksylotolanów, ale indukcja bardziej zmniejsza się dla związków lateralnie podstawionych atomami fluoru (dla I.F.4 i VII.F.n). W przypadku związków trójpierścieniowych zamiana grupy -OCF₃ na atom -F prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji (o 49 stopni, 38,3% dla XVIII.Y.5) lub do jej zaniku (dla XVIII.Y.3 i XIX.Y.3). Dla krótszych związków obecność grupy -OCF₃ o znacznej polarności jest więc warunkiem koniecznym do tego, aby wystąpiła indukcja.

Zastąpienie grupy trifluorometoksylovej atomem wodoru, jeszcze bardziej niż w przypadku atomu fluoru, zmniejsza wypadkowy i podłużny moment dipolowy związków (VII.Y.3, VIII.Y.3, Tab. 75), bardziej zmniejsza się również indukcja fazy SmA. Jednak zwiększanie polarności związków nie zawsze oznacza, że indukcja będzie silniejsza. Przykładem jest zamiana grupy -OCF₃ na silnie polarną grupę -CN (Tab. 75), co powoduje zwiększenie momentu dipolowego związków o ponad 2 D, ale jednocześnie zmniejszenie ich tendencji do indukowania fazy SmA - dla układów z A.5.5 indukcja jest najslabsza lub porównywalna ze związkami z terminalnym atomem wodoru. Podobnie w przypadku trójpierścieniowych związków XVI.NCS.5 i XVI.CN.5 zamiana grupy -NCS na -CN prowadzi do znacznego zmniejszenia się μ i μ_{\parallel} (odpowiednio o 2,75 i 2,73 D), czemu towarzyszy zmniejszenie indukcji

fazy SmA w układach tych związków za związkiem A.5.5 o 30 stopni (22,9%). Przeciwnie, zastąpienie grupy -OCF₃ grupą -CF₃ o zbliżonej polarności (związek X.CF₃.3 ma moment dipolowy większy od związku X.OCF₃.3 o 0,48 D) powoduje małą zmianę indukcji (T_{max} zmniejsza się 2 stopnie, 1,0%).

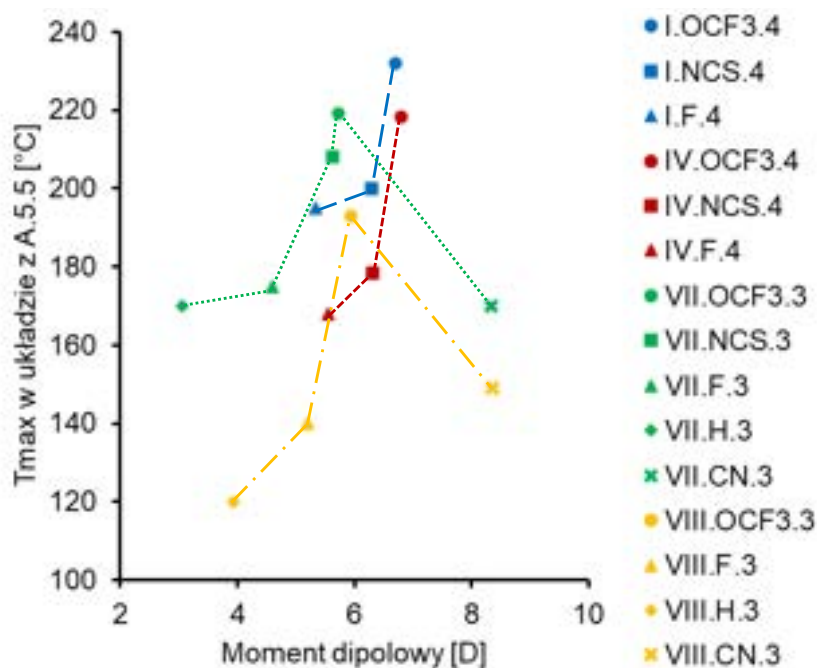
Tab. 74. Porównanie zmian momentu dipolowego przy zastąpieniu grupy terminalnej -OCF₃ atomem -F.

Para związków		$\Delta\mu$ [D]	$\Delta\mu_{ }$ [D]	$\Delta\mu_{\perp}$ [D]	Zmiana T _{max}	
					[°C]	[%]
I.OCF ₃ .4	I.F.4	-1,36	-1,37	0,03	-37,0	-15,9
IV.OCF ₃ .4	IV.F.4	-1,24	-1,28	-0,05	-50,2	-23,0
VII.OCF ₃ .3	VII.F.3	-1,12	-1,10	-0,20	-44,2	-20,2
VII.OCF ₃ .4	VII.F.4	-1,12	-1,11	-0,13	-32,3	-14,7
VIII.OCF ₃ .3	VIII.F.3	-0,75	-0,85	0,18	-53,0	-27,5
VIII.OCF ₃ .4	VIII.F.4	-0,77	-0,81	-0,02	-39,7	-19,9
XVIII.OCF ₃ .3	XVIII.F.3	-0,99	-1,00	-0,03		
XVIII.OCF ₃ .5	XVIII.F.5	-0,99	-0,99	-0,12	-49,0	-38,3
XIX.OCF ₃ .3	XIX.F.3	-1,43	-1,40	-0,29		

Tab. 75. Porównanie zmian momentu dipolowego przy zastąpieniu grupy terminalnej -OCF₃ atomem -H, grupą -CN lub -CF₃.

Para związków		$\Delta\mu$ [D]	$\Delta\mu_{ }$ [D]	$\Delta\mu_{\perp}$ [D]	Zmiana T _{max}	
					[°C]	[%]
VII.OCF ₃ .3	VII.H.3	-2,66	-2,63	-0,42	-49,2	-22,4
VII.OCF ₃ .3	VII.CN.3	2,62	2,6	0,36	-49,2	-22,4
VIII.OCF ₃ .3	VIII.H.3	-2,01	-2,35	0,41	-73,0	-37,8
VIII.OCF ₃ .3	VIII.CN.3	2,41	2,55	-0,41	-44,0	-22,8
X.OCF ₃ .3	X.CF ₃ .3	0,48	0,52	-0,24	-2,0	-1,0

Wpływ momentu dipolowego na indukcję fazy SmA czteropierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się grupą terminalną w układach A.5.5 przedstawiono na Rys.102. W przypadku bicykloheksylotolanów I.Y.4 i IV.Y.4 najsilniejsza indukcja występuje dla związków o momencie dipolowym wynoszącym 6,7-6,8 D i zmniejszała się ona ze zmniejszaniem polarności związków. Dla bicykloheksybibenyli VII.Y.3 i VIII.Y.3 najsilniejsza indukcja występuje dla związków o momencie dipolowym wynoszącym 5,7-6 D i zmniejsza się zarówno dla związków mniej, jak i bardziej polarnych. Dla związków o małej i umiarkowanej polarności tendencja do indukowania fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5 zwiększa się ze zwiększaniem polarności, przy czym nie jest to zależność liniowa. Dla związków z grupą cyjanową tendencja ta zmniejsza się.



Rys. 102. Wpływ momentu dipolowego dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się grupą terminalną Y na indukcję fazy SmA w układach z A.5.5.

Wpływ podstawników lateralnych

Innymi elementami struktury związków wpływającymi na ich moment dipolowy są podstawniki lateralne. Usunięcie jednego (struktury I i II, Tab. 76) lub dwóch atomów fluoru (struktury IV, V, VI) będących w położeniu orto- względem pozycji terminalnej prowadzi do zmniejszenia się podłużnego momentu dipolowego. Zastąpienie atomu fluoru atomem chloru (struktury II i III) powoduje niewielkie zwiększenie momentu dipolowego, zarówno w kierunku podłużnym, jak i poprzecznym. Wprowadzenie dwóch lateralnych atomów fluoru powoduje znaczne zwiększenie się poprzecznej składowej momentu dipolowego (dla par struktur I i IV, II i V oraz XI i XIII jest to odpowiednio 1,85; 2,45 i 2,26 D). Mniejszą zmianę powoduje dodanie jednego atomu fluoru w pozycji lateralnej (dla pary struktur XI i XII μ_{\perp} zwiększa się o 0,98 D). Usunięcie dwóch atomów fluoru w pozycjach orto- względem pozycji terminalnej i dodanie ich w pozycje lateralne w drugim pierścieniu fenylowym (struktury VII i X) zmniejsza podłużny moment dipolowy o 1,06 D.

Tab. 76. Porównanie momentu dipolowego dla struktur różniących się podstawnikami lateralnymi.

	Struktura	μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]
I		3,91	3,90	0,30
II		2,98	2,75	1,15
III		3,25	3,01	1,23
IV		4,31	3,74	2,15
V		4,50-2,40 ^a	2,70-2,19 ^a	3,60-0,97 ^a
VI		2,66	1,06	2,44
VII		3,19	3,17	0,34
X		2,12	2,11	0,19
XI		3,73	3,72	0,12
XII		4,42	4,28	1,10
XIII		4,11	3,35	2,38

^a wartość zależna od konformacji; maksymalna występuje dla atomów fluoru zorientowanych w tym samym kierunku (synkoplanarnie), minimalna dla atomów fluoru zorientowanych w przeciwnych kierunkach (antykoplanarnie)

W przypadku badanych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia dwoma atomami fluoru (Tab. 77a-h), obecność tych atomów fluoru powoduje zwiększenie się wartości składowej momentu dipolowego prostopadłej do dłuższej osi cząsteczki, szczególnie dla bicykloheksylofanów I.Y.4, IV.Y.4 i cykloheksylofanów XI.OCF3.5 i XIII.OCF3.5 (o 1,06-2,54 D). Lateralne podstawienie rdzenia bicykloheksylobifenyli (VII.Y.n i VIII.Y.n) powoduje znacznie mniejsze zwiększenie wartości poprzecznego momentu dipolowego (poniżej 1 D). We wszystkich przypadkach obecność lateralnych atomów fluoru prowadziła do zmniejszenia się indukcji fazy SmA, najsilniej dla pary związków z jednym atomem fluoru w pozycji orto- względem grupy -NCS, I.NCS.4 i V.NCS.4 (o 38 stopni, 19,0%), natomiast dla pozostałych przypadków zmiany są w zakresie 13,8-28 stopni (5,9-14,9%). W przypadku XI.OCF3.5 i XIII.OCF3.5 μ_{\perp} zwiększa się o 1,72 D, a indukcja zmniejsza się o 20 stopni (15,6%). Wprowadzenie do rdzenia jednego lateralnego atomu fluoru zamiast dwóch (XI.OCF3.5 i XII.OCF3.5, Tab. 77i) powoduje mniejsze zwiększenie się μ_{\perp} (o 0,41) oraz zmniejszenie się indukcji jedynie o 7 stopni (5,5%). Zastąpienie atomu fluoru atomem chloru (II.NCS.4 i III.NCS.4, Tab. 77j) wywołuje nieznaczną zmianę polarności cząsteczki, ale indukcja ulega zmniejszeniu o 26 stopni, zatem polarność nie jest w tym przypadku czynnikiem decydującym. Usunięcie jednego lub dwóch atomów fluoru z położenia orto- względem polarnej grupy terminalnej (Tab. 77k-o) wpływa na zmniejszenie wypadkowego i podłużnego momentu dipolowego. W przypadkach, gdy w rdzeniu cząsteczki są dwa lateralne atomy -F, to usuwanie z położenia orto- względem polarnej grupy terminalnej zmniejsza indukcję fazy SmA. Jednak przy braku lateralnych atomów fluoru w innym pierścieniu fenylowym (I.NCS.4, XVIII.OCF3.3) usunięcie atomów fluoru z położenia orto- wpływa na zwiększenie sił dyspersyjnych w ich mieszaninach z A.5.5, co przekłada się na zwiększenie indukcji fazy SmA. Usunięcie dwóch atomów fluoru ze związku XVIII.F.5 (Tab. 77p) powoduje tak znaczne zmniejszenie polarności, że związek XIX.F.5 nie powoduje indukcji fazy SmA. W przypadku VII.OCF3.3 i VII.NCS.3 usunięcie atomów fluoru z położenia orto- względem grupy terminalnej i wprowadzenie ich do drugiego pierścienia fenylowego powoduje zmniejszenie się μ_{\parallel} i zwiększenie μ_{\perp} , co prowadzi do zmniejszenia się indukcji.

Tab. 77. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się podstawnikami lateralnymi.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T _{max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T _{max}		
										[°C]	[%]	
a)	I.OCF3.4	IV.OCF3.4	6,70	6,79	6,67	6,56	0,62	1,76	232	218,2	-13,8	-5,9
b)	I.NCS.4	IV.NCS.4	6,29	6,31	6,27	5,99	0,59	1,97	200	178,4	-21,6	-10,8
c)	I.F.4	IV.F.4	5,34	5,55	5,30	5,28	0,65	1,71	195	168	-27	-13,8
d)	VII.OCF3.4	VIII.OCF3.4	5,75	5,96	5,68	5,76	0,91	1,56	220,3	199,7	-20,6	-9,4
e)	VII.F.4	VIII.F.4	4,63	5,19	4,57	4,95	0,78	1,54	188	160	-28	-14,9
f)	VII.CN.3	VIII.CN.3	8,34	8,36	8,26	8,28	1,16	1,21	170	149	-21	-12,4
g)	I.NCS.4	V.NCS.4	6,29	4,95- 6,18 ^a	6,27	4,90- 5,33 ^a	0,59	0,73- 3,13 ^a	200	162	-38	-19,0
h)	XI.OCF3.5	XIII.OCF3.5	6,51	6,62	6,51	6,30	0,32	2,04	128	108	-20	-15,6
i)	XI.OCF3.5	XII.OCF3.5	6,51	7,19	6,51	7,15	0,32	0,73	128	121	-7	-5,5
j)	II.NCS.4	III.NCS.4	5,60	5,59	5,32	5,32	1,76	1,72	205	179	-26	-12,7
k)	I.NCS.4	II.NCS.4	6,29	5,60	6,27	5,32	0,59	1,76	202,5	205	2,5	1,2
l)	IV.NCS.4	V.NCS.4	6,31	4,95- 6,18 ^a	5,99	4,90- 5,33 ^a	1,97	0,73- 3,13 ^a	178,4	162	-16,4	-9,2
m)	V.NCS.4	VI.NCS.4	4,95- 6,18 ^a	4,78	4,90- 5,33 ^a	4,44	0,73- 3,13 ^a	1,76	162	138	-24	-14,8
n)	IX.NCS.3	X.NCS.3	6,02	5,21	5,76	5,14	1,76	0,87	159	157	-2	-1,3
o)	XVIII.OCF3.3	XIX.OCF3.3	5,15	3,76	5,10	3,70	0,74	0,68	101	108	7	6,9
p)	XVIII.F.5	XIX.F.5	4,18	2,48	4,10	2,47	0,79	0,32	79	-		
r)	VII.OCF3.3	X.OCF3.3	5,72	5,29	5,66	5,20	0,80	0,98	219,2	196	23,2	10,6
s)	VII.NCS.3	X.NCS.3	5,63	5,21	5,59	5,14	0,64	0,87	208	157	51	24,5

^a wartość zależna od konformacji; maksymalna występuje dla atomów fluoru zorientowanych w tym samym kierunku, minimalna dla atomów fluoru zorientowanych w przeciwnych kierunkach

Wpływ budowy rdzenia

Budowa rdzenia związków w pewnym stopniu wpływa na ich moment dipolowy, przykładowo usunięcie wiązania potrójnego zmniejsza wartość momentu dipolowego o ok. 0,4 D (struktury I i VII oraz XI i XVI, Tab. 78), a zmiana dotyczy składowej podłużnej momentu dipolowego. W przypadku związków z polarną grupą terminalną (Tab. 79) usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie się podłużnego momentu dipolowego, które jest największe dla związków z terminalną grupą -OCF₃ (o blisko 1D), a mniejsze dla związków z terminalną grupą -NCS lub atomem -F (0,6-0,7D). Jednak nie zawsze usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do zwiększenia się indukcji (dla izotocyjanianów następuje jej zmniejszenie).

Tab. 78. Porównanie momentu dipolowego dla struktur różniących się budową rdzenia.

Struktura		μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]
I		1,16	1,16	0,05
VII		0,79	0,79	0,05
XI		1,13	1,18	0,03
XVI		0,70	0,70	0,01
XVIII		0,60	0,60	0,06

Tab. 79. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się obecnością wiązania potrójnego.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
I.OCF3.5	VII.OCF3.5	6,65	5,75	6,60	5,68	0,84	0,93	234,0	224,6	-9,4	-4,0
XII.OCF3.5	XVII.OCF3.5	7,19	6,23	7,15	6,20	0,73	0,59	121,0	86,0	-35	-28,9
I.F.4	VII.F.4	5,34	4,63	5,30	4,57	0,65	0,78	195,0	175,0	-20	-10,3
I.NCS.5	VII.NCS.5	6,21	5,62	6,17	5,57	0,68	0,72	202,5	220,0	17,5	8,6
XI.NCS.5	XVI.NCS.5	6,10	5,42	6,08	5,39	0,45	0,52	112,0	131,0	19	17,0

Jeszcze większy wpływ na wartość momentu dipolowego ma usunięcie wiązania potrójnego wraz z pierścieniem fenylovym (struktury I i XVIII, Tab. 78). Dla struktur niepodstawionych grupami polarnymi podłużny moment dipolowy zmniejsza się o 0,56 D. Natomiast dla badanych związków usunięcie wiązania potrójnego wraz z pierścieniem fenylovym powoduje zmniejszenie podłużnego momentu dipolowego o ok. 1,5 D (Tab. 80).

Tab. 80. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się obecnością pierścienia fenylovego wraz z wiązaniem potrójnym.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
I.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	6,63	5,15	6,60	5,10	0,71	0,74	230,0	101,0	-129,0	-56,1
I.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	6,65	5,17	6,60	5,09	0,84	0,91	234,0	128,0	-106,0	-45,3

Usunięcie pierścienia fenylovego (Tab. 81) w niewielkim stopniu wpływa na polarność związków, następuje zmniejszenie się wartości składowej podłużnej momentu dipolowego o ok. 0,5 D, a wartość składowej poprzecznej zmienia się nieznacznie. Jeszcze mniejszy wpływ na moment dipolowy związków ma usunięcie pierścienia cykloheksylovego (Tab. 82). Taka

modyfikacja struktury powoduje zmniejszenie $\mu_{||}$ o 0,03-0,23 D. Jednak liczba pierścieni fenylowych i cykloheksylowych jest bardzo istotna w punktu widzenia siły indukcji fazy SmA w układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej.

Tab. 81. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się obecnością pierścienia fenylowego.

Para związków		μ [D]		$\mu_{ }$ [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
VII.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	5,63	5,15	5,59	5,10	0,64	0,74	219,2	101,0	-118,2	-53,9
VII.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	5,62	5,17	5,57	5,09	0,72	0,91	224,6	128,0	-96,6	-43,0
VII.F.3	XVIII.F.3	4,60	4,16	4,56	4,10	0,60	0,71	175,0	-		

Tab. 82. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się obecnością pierścienia cykloheksylowego.

Para związków		μ [D]		$\mu_{ }$ [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
I.OCF3.5	XI.OCF3.5	6,65	6,51	6,60	6,51	0,84	0,32	234,0	128,0	-106	-45,3
IV.OCF3.5	XIII.OCF3.5	6,74	6,62	6,53	6,30	1,69	2,04	223,7	108,0	-115,7	-51,7
I.NCS.5	XI.NCS.5	6,21	6,10	6,17	6,08	0,68	0,45	202,5	112,0	-90,5	-44,7
VII.NCS.5	XVI.NCS.5	5,62	5,42	5,57	5,39	0,72	0,52	220,0	131,0	-89	-40,5
XI.NCS.3	XX.NCS.3	6,17	5,98	6,16	5,98	0,29	0,16	65,9	-		
XVI.NCS.5	XXII.NCS.5	5,42	5,43	5,39	5,42	0,52	0,18	131,0	-		

Wpływ długości łańcucha alkilowego

Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 2 atomów węgla powoduje niewielkie zmiany wypadkowego momentu dipolowego, tj. zwiększenie bądź zmniejszenie μ o kilka setnych D (Tab. 83). Zmiany tego samego rzędu wielkości występują w przypadku równoległej składowej momentu dipolowego. Wartości prostopadłej składowej momentu dipolowego zmniejszają się ze skracaniem łańcucha alkilowego dla szeregów IV.OCF3.n, IV.NCS.n i VIII.OCF3.n, a dla pozostałych szeregów związków wartość μ_{\perp} zwiększa się przy zmianie n=5 na n=2 o 0,14-0,3 D. Zmniejszenie długości łańcucha terminalnego z 5 do 2 atomów węgla nie wpływa znacznie na polarność związków, ale skutkuje istotnym zmniejszeniem się indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem A.5.5. Największe zmniejszenie się indukcji występuje dla szeregu IV.NCS.n (o 44,2 stopnia), natomiast najmniejsze dla związków I.OCF3.5 (o 24 stopnie).

Przy stopniowym zmniejszaniu się długości łańcucha alkilowego czteropierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej (tj, kolejno dla n=5, 4, 3, 2) wartości μ , $\mu_{||}$ i μ_{\perp} w większości przypadków zmieniają się nieznacznie w sposób nieregularny. Jedynie dla

związków I.OCF3.n i IV.NCS.n widoczny jest efekt parzysto-nieparzysty w wartościach momentu dipolowego.

Tab. 83. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
I.OCF3.5	I.OCF3.2	6,65	6,69	6,60	6,66	0,84	0,55	234,0	210,0	-24,0	-10,3
IV.OCF3.5	IV.OCF3.2	6,74	6,71	6,53	6,43	1,69	1,92	223,7	190,0	-33,7	-15,1
VII.OCF3.5	VII.OCF3.2	5,75	5,75	5,68	5,70	0,93	0,76	224,6	198,6	-26,0	-11,6
VIII.OCF3.5	VIII.OCF3.2	5,95	5,97	5,78	5,72	1,50	1,64	205,0	169,8	-35,2	-17,2
IV.NCS.5	IV.NCS.2	6,25	6,30	5,98	5,93	1,82	2,12	185,0	140,8	-44,2	-23,9
VII.NCS.5	VII.NCS.2	5,61	5,62	5,57	5,58	0,72	0,60	220,0	195,3	-24,7	-11,2

8.3.2. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej

Dla grupy związków z niepolarnymi grupami terminalnymi dominującą składową momentu dipolowego jest składowa prostopadła do długiej osi cząsteczki. W przypadku związków, których rdzeń zawiera pierścienie fenyłowe podstawione atomami fluoru połączone wiązaniem potrójnym wartość poprzecznego momentu dipolowego jest różna dla różnych konformacji tych związków. Poprzeczny moment dipolowy osiąga wartość maksymalną, gdy atomy fluoru w obu pierścieniach są ułożone w tym samym kierunku (synkoplanarnie, Tab. 84a), a minimalną dla atomów fluoru ułożonych w przeciwnych kierunkach (antykoplanarnie, Tab.84b). Różnica pomiędzy poprzecznym momentem dipolowym dla obu konformacji związków z czterema lateralnymi atomami fluoru wynosi ponad 4 D (od 4,14 D dla E.5.2 do 5,47 D dla J.5.2).

Tab. 84. Porównanie momentów dipolowych dla różnych konformacji związków z niepolarnymi grupami terminalnymi.

Związek	a)			b)		
	μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]	μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]
E.5.2	6,18	0,91	6,11	2,02	0,46	1,97
F.5.3	5,00	0,47	4,98	0,48	0,25	0,42
J.5.2	6,39	1,03	6,30	1,79	0,90	1,55
K.3.3	4,86	0,00	4,86	0,20	0,02	0,20
K.3.4	4,86	0,16	4,85	0,15	0,10	0,12
K.3.5	4,79	0,15	4,79	0,12	0,11	0,06

Wpływ podstawników lateralnych

Związki z niepolarnymi grupami terminalnymi różniące się podstawnikami lateralnymi znacznie różnią się wartością składowej momentu dipolowego prostopadłą do długiej osi cząsteczki. Wprowadzenie do rdzenia cząsteczki związku niepolarnego W.3.2 dwóch atomów fluoru powoduje zwiększenie składowej poprzecznej momentu dipolowego o 2,59 D (związek H.3.2, Tab. 85), czemu towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 25,6 stopnia (22,1%). Taka sama modyfikacja struktury w przypadku W.5.2 zwiększa μ_{\perp} o 2,6 D i powoduje zmniejszenie indukcji o 20,5 stopnia (17,4%). Dodanie do drugiego pierścienia fenylowego związku H.5.2 dwóch atomów fluoru (związek J.5.2) jeszcze bardziej zwiększa poprzeczny moment dipolowy (do 6,39 D dla konformacji synkoplanarnej) i jednocześnie zmniejsza indukcję fazy SmA. W przypadku tolanu L.3.4, którego rdzeń jest podstawiony trzema atomami fluoru, wprowadzenie czwartego atomu fluoru (tolan K.3.4) powoduje zwiększenie wartości μ_{\perp} o 1,17 D i zmniejszenie indukcji w układzie ze związkiem XI.OCF3.5 o 7,3 stopnia (10,4%). Z kolei zastąpienie atomu fluoru grupą cyjanową (terfenyle C.5.5 i T.5.5) zwiększa poprzeczny moment dipolowy o 2,35 D i prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 10 stopni (7,8%). Wprowadzenie drugiej lateralnej grupy cyjanowej do fenylotolanu R.5.5 (związek S.5.5) powoduje znaczne zmniejszenie się μ_{\perp} (o 3,90 D; dla grup cyjanowych znajdujących się w położeniu antykoplanarnym ich momenty dipolowe się znoszą), a indukcja zmniejsza się o 17 stopni (11,5%). Zwiększenie liczby lateralnych atomów fluoru lub grup cyjanowych powoduje zwiększenie się sił odpychających pomiędzy cząsteczkami w mieszaninach związków, co prowadzi do zmniejszenia się indukcji. Przy zwiększeniu liczby polarnych grup lateralnych indukcja ulega zmniejszeniu, nawet, gdy momenty dipolowe pochodzące od poszczególnych podstawników wzajemnie się znoszą, a wypadkowy moment dipolowy związku jest mały (dla S.5.5 wartość μ wynosi zaledwie 0,83 D).

Tab. 85. Porównanie momentu dipolowego dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]	Zmiana T_{\max}		
									[°C]	[%]	
W.3.2	H.3.2	1,63	3,92	0,96	0,29	1,32	3,91	115,6	90,0	-25,6	-22,1
W.5.2	H.5.2	1,62	3,91	0,95	0,22	1,31	3,91	118,0	97,5	-20,5	-17,4
H.5.2	J.5.2	3,91	1,79-6,39	0,22	0,90-1,03	3,91	1,55-6,30	97,5	79,0	-18,5	-19,0
L.3.4	K.3.4	1,72-3,91	0,15-4,86	1,27-1,32	0,10-0,16	1,16-3,68	0,12-4,85	70,0	62,7	-7,3	-10,4
C.5.5	T.5.5	2,45	5,15	0,37	1,92	2,42	4,77	129,0	119,0	-10,0	-7,8
R.5.5	S.5.5	4,63	0,83	0,03	0,39	4,63	0,73	148,0	131,0	-17,0	-11,5

Oprócz liczby podstawników lateralnych istotne jest ich rozmieszczenie w rdzeniu cząsteczki. Przykładem są terfenyle C.3.3 i D.3.3 (Tab. 86), w których pierwszy jest podstawiony dwoma atomami fluoru w pozycjach 2' i 3', a jego poprzeczny moment dipolowy wynosi 1,45 D. W przypadku związku D.3.3 podstawionego atomami fluoru w pozycjach 2' i 5' poprzeczny moment dipolowy ulega znacznemu zmniejszeniu (o 2,23 D), a indukcja fazy SmA zmniejsza się o 24 stopnie (12,1%). Podobna zależność została zaobserwowana dla bistolanów O.5.5 i A.5.5. Zmiana położenia podstawników z pozycji 2' i 3' na pozycje 2' i 5', a ponadto zastąpienie grup cyjanowych atomami fluoru prowadzi do zmniejszenia się poprzecznego momentu dipolowego (o 6,68 D) i zmniejszenia indukcji fazy SmA o 31 stopni (11,9%). Nie w każdym przypadku zwiększenie wartości poprzecznego momentu dipolowego cząsteczki powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA, słabszą indukcję zapewnia takie rozmieszczenie grup lateralnych, aby siły odpychania pomiędzy cząsteczkami były większe (po obu stronach rdzenia).

Tab. 86. Porównanie momentu dipolowego dla związków podstawionych w pozycjach 2', 3' oraz 2', 5'.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T _{max} w układach z I.OCF3.3 [°C]		Zmiana T _{max}	
										[°C]	[%]
C.3.3	D.3.3	2,45	0,22	0,18	0,00	2,45	0,22	198,0	174,0	-24,0	-12,1
O.5.5	A.5.5	6,93	0,25	0,01	0,00	6,93	0,25	261,0	230,0	-31,0	-11,9

Wpływ budowy rdzenia cząsteczki

Podobnie, jak w przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej budowa rdzenia wpływa tylko w niewielkim stopniu na moment dipolowy związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej; zwłaszcza na wartość składowej momentu równoległej do długiej osi cząsteczki. Również budowa rdzenia nie wpływa znacznie na wartość składowej momentu dipolowego prostopadłej do długiej osi cząsteczki. Usunięcie pierścienia fenyloвого lub wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie wartości μ_{\parallel} ok.0,40-0,80 D oraz zmniejszenie μ_{\perp} o ok. 0,3 D (Tab. 87). Jeszcze mniejszy wpływ na polarność związków ma obecność pierścienia cykloheksylowego. Jednak obecność każdego z wymieniowych elementów struktury ma istotny wpływ na indukcję fazy SmA.

Tab. 87. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się budową rdzenia.

Usunięty element struktury	Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
											[°C]	[%]
Wiązanie potrójne	H.5.4	M.5.4	4,05	3,89	0,75	1,18	3,98	3,70	102,0	78,0	-24,0	-23,5
	H.5.2	M.5.2	3,91	3,75	0,22	0,71	3,91	3,68	97,5	65,0	-32,5	-33,3
Pierścień fenylowy	P.5.5	T.5.5	5,21	5,15	1,17	1,92	5,08	4,77	181,0	119,0	-62,0	-34,3
Pierścień cykloheksylowy	G.5.2	H.5.2	3,78	3,91	0,46	0,22	3,75	3,91	152,5	97,5	-55,0	-36,1

Skrócenie łańcucha alkilowego

Skrócenie łańcucha alkilowego związku z niepolarnymi grupami terminalnymi wywiera niewielki wpływ na wartość momentu dipolowego. Zmniejszenie długości łańcucha alkilowego tolanów K.3.m z 5 do 3 atomów węgla (Tab. 88) prowadzi do niewielkiego zmniejszenia się podłużnego (o 0,09-0,15 D, zależnie od konformacji związków) i zwiększenia się poprzecznego momentu dipolowego (o 0,14-0,8 D), jednak skrócenie łańcucha prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji w układach tych związków ze związkiem I.OCF3.3 (o 19,9 stopnia, 15,8%). Skrócenie łańcucha alkilowego n związków W.n.2 z 8 do 5 atomów węgla powoduje nieznaczne zwiększenie podłużnego momentu dipolowego (o 0,07 D) i zmniejszenie indukcji fazy SmA zaledwie o 4 stopnie (2,2%). Taką samą zmianę podłużnego momentu dipolowego powoduje skrócenie łańcucha alkilowego związków W.n.1 z 5 do 3 atomów węgla. Ta zmiana w strukturze również w tym przypadku powoduje niewielkie zmniejszenie się indukcji fazy SmA (o 5,5 stopnia, 3,5%). Skrócenie długości łańcucha alkilowego n tolanów H.n.m z 5 do 3 atomów węgla (Tab. 89) powoduje niewielkie i nieregularne zmiany wartości μ , μ_{\parallel} i μ_{\perp} , jednak taka modyfikacja struktury w każdym przypadku prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA. Zmniejszenie długości łańcucha alkilowego dla badanych związków nie wpływa istotnie na wartość poprzecznego momentu dipolowego i w niewielkim stopniu na wartość podłużnego momentu dipolowego, dlatego zmniejszenie indukcji wraz ze skracaniem łańcucha nie wynika ze zmiany polarności związków.

Tab. 88. Porównanie momentu dipolowego dla związków różniących się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z I.OCF3.3 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
K.3.5	K.3.3	4,79-0,12	4,86-0,20	0,15-0,11	0,00-0,02	4,78-0,06	4,86-0,20	126,0	106,1	-19,9	-15,8
W.8.2	W.5.2	1,59	1,62	0,88	0,95	1,32	1,31	186,0*	182,0*	-4,0	-2,2
W.5.1	W.3.1	1,45	1,46	0,64	0,71	1,30	1,28	156,5*	151,0*	-5,5	-3,5

Tab. 89. Porównanie momentu dipolowego dla związków H.n.m różniących się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
H.5.2	H.3.2	3,91	3,92	0,22	0,29	3,91	3,91	97,5	90,0	-7,5	-7,7
H.5.3	H.3.3	3,90	4,18	0,58	0,38	3,86	4,16	99,0	91,6	-7,4	-7,5
H.5.4	H.3.4	4,05	4,09	0,75	0,85	3,98	4,00	102,0	97,0	-5,0	-4,9

Skrócenie łańcucha alkoksylowego

W przypadku tolanów H.3.m i H.5.m (dla $m=2-4$) występuje efekt parzysto-nieparzysty dla wartości wypadkowego i poprzecznego momentu dipolowego, natomiast wartości podłużnego momentu dipolowego ulegają niewielkiemu zmniejszeniu przy skracaniu łańcucha alkoksylowego m. Zmniejszenie długości terminalnego łańcucha alkoksylowego tolanów H.3.4 i H.5.4 oraz bifenyli M.5.4 z 4 do 2 atomów węgla (Tab. 90) prowadzi do niewielkiego zmniejszenia się wartości μ , μ_{\parallel} i μ_{\perp} (odpowiednio o 0,14-0,17 D, 0,47-0,56 D i 0,02-0,09 D) oraz do zmniejszenia indukcji fazy SmA w układach ze związkiem XI.OCF3.5 o kilka stopni dla tolanów i 13 stopni dla bifenyli. Skrócenie łańcucha alkoksylowego m związków W.5.m z 2 do 1 atomu węgla powoduje zmniejszenie podłużnego momentu dipolowego o 0,31 D i zmniejszenie indukcji fazy SmA o 25,5 stopnia (14,0%) w układach tych związków z I.OCF3.3. Nie ma bezpośredniego związku pomiędzy zmianami polarności i indukcji dla związków różniących się długością łańcucha alkoksylowego. Zastąpienie grupy alkoksylowej grupą alkilową (związki W.3.1 i Y.3.1) powoduje zmniejszenie się μ o 1,42 D (μ_{\parallel} i μ_{\perp} zmniejszają się odpowiednio o 0,88 i 1,13 D) i zmniejszenie indukcji o 29 stopni (19,2%).

Tab. 90. Porównanie wpływu skrócenia łańcucha alkoksylowego związków na moment dipolowy i T_{\max} w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Para związków		μ [D]		μ_{\parallel} [D]		μ_{\perp} [D]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
										[°C]	[%]
H.5.4	H.5.2	4,05	3,91	0,75	0,22	3,98	3,91	102,0	97,5	-4,5	-4,4
H.3.4	H.3.2	4,09	3,92	0,85	0,29	4,00	3,91	97,0	90,0	-7,0	-7,2
M.5.4	M.5.2	3,89	3,75	1,18	0,71	3,70	3,68	78,0	65,0	-13,0	-16,7

8.3.3. Podsumowanie wpływu polarności związków na indukcję fazy SmA

Polarność związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej jest ważnym czynnikiem wpływającym na indukcję fazy SmA. Polarność tych związków najbardziej zwiększa się na skutek wzrostu składowej równoległej momentu dipolowego, ta natomiast zależy przede

wszystkim od rodzaju grupy terminalnej Y. W badanych układach zaobserwowano zwiększanie się indukcji fazy SmA wraz ze zwiększaniem się ich momentu dipolowego. Indukcja osiąga wartość maksymalną dla μ wynoszącego 6,7-6,8 D dla bicykloheksylotolanów i 5,7-6 D dla bicykloheksylobifenyli z terminalną grupą -OCF₃. Dalsze zwiększanie polarności związków powoduje zmniejszanie się indukcji (Rys. 102). Zwiększanie się polarności powoduje, że związki mają silniejsze właściwości elektrono-akceptorowe, co sprzyja silniejszej indukcji fazy SmA. Wyjątek stanowią związki z terminalną grupą -CN, które ze względu na tworzenie dimerów nie powodują silnej indukcji.

W przypadku związków trójpierścieniowych, XVIII.Y.3 i XIX.Y.3, zastąpienie terminalnej grupy -OCF₃ atomem fluoru powoduje, że związki mają słabe właściwości elektrono-akceptorowe i nie powodują indukcji fazy SmA. Dla związków z lateralnymi atomami fluoru (V, VI.NCS.4) wprowadzenie dodatkowego atomu fluoru w pozycji orto- względem grupy terminalnej Y zwiększa wartość składowej momentu dipolowego równoległej do długiej osi cząsteczki, co prowadzi do zwiększenia się indukcji fazy SmA. W przypadku związku XIX.F.5 o małej polarności, niepowodującego indukcji w układzie z A.5.5, dodanie dwóch atomów fluoru w pozycjach orto- względem grupy terminalnej (związek XVIII.F.5) znacznie zwiększa μ_{\parallel} (od 2,47 do 4,10 D) i powoduje, że zostaje utworzona faza SmA. Obecność atomów fluoru jednocześnie zmniejsza międzycząsteczkowe siły dyspersyjne, dlatego ich usunięcie może prowadzić również do zwiększenia się indukcji fazy SmA (np. dla XVIII.OCF₃.3 i XIX.OCF₃.3).

Związki o silnej tendencji do indukowania fazy SmA mają małe wartości μ_{\perp} mniejsze od 1 D. Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki związku o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej atomami fluoru prowadzi do znacznego zwiększenia się wartości składowej poprzecznej momentu dipolowego (np. dla I.Y.4 i IV.Y.4 zwiększa się on 2-3 krotnie, a dla VII.Y.4 prawie 2-krotnie) czemu towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Zmniejszenie indukcji jest większe dla związków mało polarnych (Y= -F, -H), szczególnie silne jest w przypadku związków VII.H.3 i VIII.H.3 (50°C, 29,4%). Wśród związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej zmniejszanie się tendencji do indukowania fazy SmA wraz ze zwiększaniem się wartości μ_{\perp} zaobserwowano m. in. Dla związków różniących się liczbą lateralnych atomów fluoru (np. tolany H.5.2 i J.5.2) lub lateralnym podstawieniem rdzenia grupą -CN (terfenyle C.5.5 i T.5.5). Nie w każdym przypadku zwiększeniu się wartości μ_{\perp} towarzyszy zmniejszenie indukcji. Podstawienie rdzenia atomami fluoru w pozycjach 2' i 5' zmniejsza indukcję w porównaniu ze związkami podstawionymi w pozycjach 2' i 3', mimo że związki te odznaczają się mniejszą wartością μ_{\perp} (terfenyle C.3.3 i D.3.3). Zmniejszenie się

indukcji przy wprowadzeniu polarnych podstawników lateralnych można wytłumaczyć zwiększeniem się odległości między cząsteczkami i zmniejszeniem się sił dyspersyjnych pomiędzy nimi.

Zmiany w strukturze rdzenia związków powodują małe zmiany ich momentu dipolowego, jednak wpływają na intensywność indukcji. W przypadku czteropierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie się μ o 0,6-0,9 D (9,5-13,5%), ale może prowadzić zarówno do zwiększenia się (I.NCS.n), jak i zmniejszenia indukcji (I.OCF3.n, I.F.n). Mniejszy wpływ ma polarność związków ma obecność pierścienia fenyłowego. Jego usunięcie z rdzenia bicykloheksylobifenyli powoduje zmniejszenie się momentu dipolowego o ok. 0,5 D (ok. 8-10%). Usunięcie wiązania potrójnego lub pierścienia fenyłowego wpływa głównie na wartość składowej momentu dipolowego równoległej do długiej osi cząsteczki. Najmniejszy wpływ na μ na usunięcie pierścienia cykloheksylowego (zmniejszenie o 0,11-0,2 D; 1,8-3,6%). Jednak liczba pierścieni w rdzeniu istotnie wpływa na indukcję fazy SmA. Podobne zależności pomiędzy budową rdzeni a polarnością związków zaobserwowano dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi. Dla obu grup związków nie zaobserwowano znacznych zmian momentu dipolowego przy zmianie długości łańcucha niepolarnego.

Związki o momencie dipolowym nieprzekraczającym 3 D (XIX.F.n, n=3, 5) nie wykazywały tendencji do indukowania fazy SmA. Polarność związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej jest tylko jednym z czynników wpływających na indukcję. W przypadku związków dwupierścieniowych, XX.NCS.3, XXI.NCS.3 i XX.NCS.5, indukcja nie była obserwowana, mimo że mają znaczny moment dipolowy (w zakresie 5,4-6 D). W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi indukcję obserwowano zarówno dla związków silnie polarnych, z lateralnymi grupami cyjanowymi, jak i dla związków niepolarnych.

8.4. Obliczenia polaryzowalności

W tym rozdziale zostały zamieszczone wyniki obliczeń polaryzowalności α , z uwzględnieniem składowych polaryzowalności równoległej (α_{\parallel}) i prostopadłej (α_{\perp}) do długiej osi cząsteczki. Na podstawie wartości α_{\parallel} i α_{\perp} obliczono anizotropię polaryzowalności $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Aby dokładniej określić wpływ budowy rdzenia i poszczególnych grup funkcyjnych na polaryzowalność wykonano obliczenia polaryzowalności dla prostych struktur. W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki obliczeń polaryzowalności badanych

związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej i związków z niepolarnymi grupami terminalnymi oraz wpływ polaryzowalności na indukcję fazy SmA.


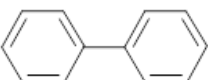
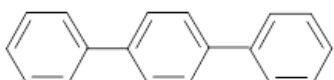
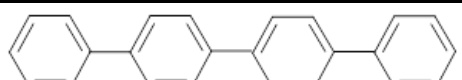
8.4.1 Wpływ budowy rdzenia i grup polarnych na polaryzowalność

Budowa rdzenia związków ma istotny wpływ na polaryzowalność i anizotropię polaryzowalności. Polaryzowalność rdzenia cząsteczki może być zwiększona poprzez dodanie pierścienia fenylowego, cykloheksylowego, wiązania potrójnego lub kilku tych elementów jednocześnie.

Dodanie pierścienia fenylowego

Pojedynczy pierścień fenylowy (Tab. 91a) odznacza się polaryzowalnością $8,86 \text{ \AA}^3$. Dodanie drugiego pierścienia (bifenyl, Tab. 91b) powoduje zwiększenie polaryzowalności o $10,37 \text{ \AA}^3$. Taka struktura odznacza się anizotropią polaryzowalności $7,52 \text{ \AA}^3$. Wprowadzenie do bifenylu trzeciego pierścienia fenylowego prowadzi do zwiększenia się α i $\Delta\alpha$ o odpowiednio $12,06$ i $13,89 \text{ \AA}^3$ (terfenyl, Tab. 91c). Dodanie kolejnego pierścienia do terfenylu powoduje jeszcze większe zwiększenie się α i $\Delta\alpha$ (o $15,23$ i $23,63 \text{ \AA}^3$). Dodawanie do pierścienia fenylowego kolejno jednego, dwóch i trzech pierścieni fenylowych powoduje, że polaryzowalność zwiększa o $217,0$; $253,2$ i $525,1\%$ odpowiednio dla bifenylu, terfenylu i kwaterfenylu. Wprowadzenie dodatkowego pierścienia fenylowego do bifenylu powoduje zwiększenie się anizotropii polaryzowalności o $184,7\%$, natomiast dodanie dwóch pierścieni zwiększa $\Delta\alpha$ aż o $314,2\%$. Dodawanie kolejnych pierścieni daje polaryzowalność, która nie jest sumą wkładów poszczególnych pierścieni tylko zwiększa się na skutek sprzężenia elektronów.


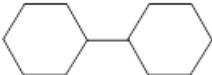
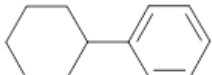
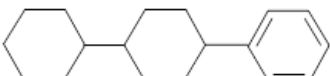

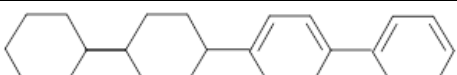
Tab. 91. Porównanie polaryzowalności struktur zawierających pierścienie fenylowe.

	Struktury	α [\AA^3]	α_{\perp} [\AA^3]	α_{\parallel} [\AA^3]	$\Delta\alpha$ [\AA^3]
a)		8,86	11,94	11,13	
b)		19,23	20,95	28,48	7,52
c)		31,29	30,02	51,42	21,41
d)		46,52	39,44	84,48	45,04

Dodanie pierścienia cykloheksylowego

Bicykloheksyl odznacza się polaryzowalnością niemal dwukrotnie większą niż pierścień cykloheksylowy (Tab. 92a, b). Dodanie do pierścienia fenyłowego jednego lub dwóch pierścieni cykloheksylowych prowadzi do zwiększenia się polaryzowalności o odpowiednio 10,38 Å³ (117,2%) i 20,53 Å³ (231,7%). Natomiast wprowadzenie do bifenyłu jednego bądź dwóch pierścieni cykloheksylowych powoduje zwiększenie się polaryzowalności odpowiednio o 11,55 Å³ (60,1%) i 21,95 Å³ (114,1%). Dodanie do bifenyłu jednego lub dwóch pierścieni cykloheksylowych prowadzi do zwiększenia się anizotropii polaryzowalności o odpowiednio 7,03 Å³ (93,5%) i 11,08 Å³ (147,3%). Zwiększanie liczby pierścieni cykloheksylowych ma więc mniejszy wpływ na α i $\Delta\alpha$ niż zwiększanie liczby pierścieni fenyłowych. Zastąpienie pierścienia cykloheksylowego pierścieniem fenyłowym powoduje małą zmianę polaryzowalności oraz zwiększenie się anizotropii polaryzowalności (np. o 7,98 Å³, gdy porównuje się bicykloheksylofenyl z cykloheksylobifenylenem, Tab. 92d, e).

Tab. 92. Porównanie polaryzowalności struktur zawierających pierścienie cykloheksylowe.

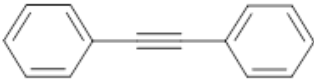
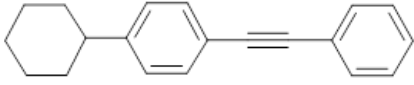
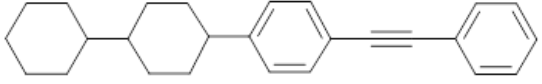
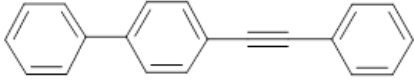

	Struktury	α [Å ³]	α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$ [Å ³]
a)		9,76	13,49	10,26	
b)		19,50	24,74	23,60	
c)		19,24	22,89	25,63	2,74
d)		29,39	33,83	40,40	6,57
e)		30,78	32,40	46,95	14,55
f)		41,18	43,60	62,21	18,60

Dodanie wiązania potrójnego

Wprowadzenie do rdzenia wiązania potrójnego węgiel-węgiel pomiędzy pierścieniami fenyłowymi bifenyłu, cykloheksylobifenyłu lub bicykloheksylobifenyłu (Tab. 93a-c) powoduje zwiększenie się polaryzowalności odpowiednio o 8,5Å³ (44,2%), 9,33 Å³ (30,3%) i 9,8 Å³ (23,8%). Anizotropia polaryzowalności zwiększa się wówczas kolejno o 7,52 Å³ (260,5%),

14,55 Å³ (154,9%) i 18,6 Å³ (129,2%). Względny wpływ wiązania potrójnego na wartości α jest mniejszy od wpływu na wartości $\Delta\alpha$, ponadto ten wpływ jest mniejszy, gdy rdzeń cząsteczki jest dłuższy. Dodanie jednego lub dwóch wiązań potrójnych do terfenylu (Tab. 93d, e) prowadzi do zwiększenia się polaryzowalności o 11,69 Å³ (37,4%) i 24,51 Å³ (78,3%) oraz do zwiększenia się anizotropii polaryzowalności odpowiednio o 29,2 Å³ (136,4%) i 61,63 Å³ (287,9%). Liczba wiązań potrójnych wpływa istotnie na anizotropię polaryzowalności.

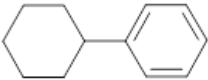
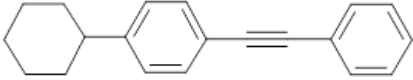

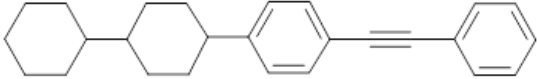
Tab. 93. Porównanie polaryzowalności struktur zawierających wiązanie potrójne.

	Struktura	α [Å ³]	α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$ [Å ³]
a)		27,73	24,18	51,29	27,11
b)		40,11	35,10	72,19	37,09
c)		50,98	45,99	88,64	42,64
d)		42,98	33,30	83,91	50,61
e)		55,80	36,27	119,3	83,04

Dodanie pierścienia fenylowego z wiązaniem potrójnym

Wprowadzenie do struktury pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym powoduje większą zmianę α i $\Delta\alpha$ niż dodanie samego wiązanie potrójnego. Taka zmiana w strukturze cykloheksylofenylu i bicykloheksylofenylu (Tab. 94) powoduje zwiększenie polaryzowalności o 20,87 i 21,59 Å³. Dodanie pierścienia fenylowego z wiązaniem potrójnym skutkuje znacznym zwiększeniem się anizotropii polaryzowalności; dla cykloheksylofenylu i bicykloheksylofenylu jest to odpowiednio 34,55 i 36,07 Å³.

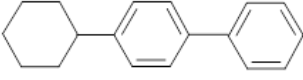
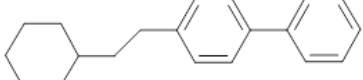
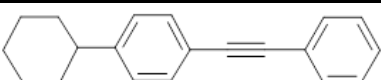
Tab. 94. Porównanie polaryzowalności struktur różniących się obecnością pierścienia fenyloвого w wiązaniu potrójnym.

Struktura	α [Å ³]	α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$ [Å ³]
	19,24	22,89	25,63	2,74
	40,11	35,10	72,19	37,09
	29,39	33,83	40,40	6,57
	50,98	45,99	88,64	42,64

Dodanie grupy etylenowej

Dodanie giętkiej grupy $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, w przeciwieństwie do dodania sztywnej grupy acetylenowej, powoduje nieznaczną zmianę polaryzowalności i anizotropii polaryzowalności. Zwiększenie się wartości α i $\Delta\alpha$ wynosi 3,52 i 0,04 Å³ w porównaniu z wartościami obliczonymi dla cykloheksylobifenylu (Tab. 95).

Tab. 95. Porównanie polaryzowalności struktur różniących się obecnością grupy etylenowej lub acetylenowej.

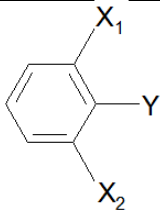
Struktura	α [Å ³]	α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$ [Å ³]
	30,78	32,40	46,95	14,55
	34,30	36,75	51,34	14,59
	40,11	35,10	72,19	37,09

Wpływ grup polarnych

W celu określenia wpływu różnych grup polarnych na polaryzowalność, obliczono wartości α dla pierścienia fenyloвого podstawionego jednym, dwoma lub trzema polarnymi podstawnikami, a wyniki zamieszczono w Tab. 96. Wśród analizowanych podstawników (-F, -CF₃, -OCF₃, -CN i -NCS, Tab. 96b-f) najmniejszą polaryzowalnością odznacza się atom fluoru, który zwiększa polaryzowalność pierścienia fenyloвого o 0,19 Å³. Grupa -NCS jest

natomiast najbardziej polaryzowalna (zwiększa polaryzowalność pierścienia fenyłowego o 7,8 Å³). Pozostałe grupy funkcyjne, tj. -CF₃, -OCF₃, -CN, charakteryzują się pośrednią i zbliżoną do siebie polaryzowalnością. W przypadku obecności dwóch atomów fluoru w pozycjach orto- względem podstawnika Y (Tab. 96g-l) następuje niewielkie zwiększenie się polaryzowalności (o 0,3-0,4 Å³). Jeszcze mniejsze zwiększenie się α (o 0,11 Å³) powoduje obecność tylko jednego atomu fluoru z pozycji orto- względem grupy Y (Tab. 96f, o). Z kolei zastąpienie jednego atomu fluoru atomem chloru prowadzi do zwiększenia się polaryzowalności o 1,86 Å³ (Tab. 96m, n). Zastąpienie atomu -F atomem -Cl w strukturze podstawionej grupą -NCS (Tab. 96o, p) powoduje zwiększenie się polaryzowalności o 1,55 Å³.

Tab. 96. Wpływ podstawników polarnych na α .

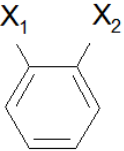
				
	-Y	-X ₁	-X ₂	α [Å ³]
a)	-H	-H	-H	8,86
b)	-F	-H	-H	9,05
c)	-CF ₃	-H	-H	11,05
d)	-OCF ₃	-H	-H	11,65
e)	-CN	-H	-H	11,75
f)	-NCS	-H	-H	16,66
g)	-H	-F	-F	9,25
h)	-F	-F	-F	9,45
i)	-CF ₃	-F	-F	11,45
j)	-OCF ₃	-F	-F	12,08
k)	-CN	-F	-F	12,11
l)	-NCS	-F	-F	16,98
m)	-H	-F	-H	9,05
n)	-H	-Cl	-H	10,73
o)	-NCS	-F	-H	16,77
p)	-NCS	-Cl	-H	18,32

Porównanie polaryzowalności pierścienia fenyłowego podstawionego atomami fluoru lub grupami cyjanowymi przedstawiono w Tab. 97. Dodanie drugiego atomu fluoru (Tab. 97a, b) powoduje niewielkie zwiększenie się polaryzowalności (o 0,2Å³). Zastąpienie jednego z atomów fluoru grupą cyjanową prowadzi do zwiększenia się polaryzowalności o 2,68Å³,

natomiast zastąpienie obu atomów fluoru grupami cyjanowymi powoduje zwiększenie się polaryzowalności o $5,21 \text{ \AA}^3$ (Tab. 97b, d).

Wpływ podstawników lateralnych na polaryzowalność określono również dla bicykloheksylofanów, bicykloheksylobifenyli i cykloheksylofanów (Tab. 98). Dodanie dwóch lateralnych atomów fluoru (pary struktur I i IV, II i V oraz XI i XIII) powoduje niewielkie zwiększenie się α (o $0,21-0,27 \text{ \AA}^3$), przy czym zwiększeniu ulega głównie wartość składowej polaryzowalności prostopadłej do osi długiej (o $0,48-0,61 \text{ \AA}^3$), co prowadzi do zmniejszenia się anizotropii polaryzowalności o $0,51-0,59 \text{ \AA}^3$ dla bicykloheksylofanów i o $0,39 \text{ \AA}^3$ dla cykloheksylofanów. W przypadku cykloheksylofanów XI i XII dodanie tylko jednego lateralnego atomu fluoru powoduje mniejsze zwiększenie się α i α_{\perp} (odpowiednio o $0,13$ i $0,23 \text{ \AA}^3$), a także zmniejszenie się $\Delta\alpha$ zaledwie o $0,13 \text{ \AA}^3$. Zastąpienie atomu fluoru atomem chloru w bicykloheksylofanach (struktury II i III) prowadzi do zwiększenia się polaryzowalności o $2,17 \text{ \AA}^3$ oraz do niewielkiego zwiększenia się anizotropii polaryzowalności (o $1,29 \text{ \AA}^3$). Usunięcie jednego atomu fluoru z położenia orto- względem pozycji terminalnej (struktury I i II oraz IV i V) powoduje zmniejszenie się α o ok. $0,3 \text{ \AA}^3$ oraz zmniejszenie się $\Delta\alpha$ o $0,37 \text{ \AA}^3$ dla struktur I i II i o $0,29 \text{ \AA}^3$ dla struktur IV i V. W przypadku bicykloheksylobifenyli VII i X usunięcie dwóch atomów fluoru z położenia orto- względem pozycji terminalnej i dodanie dwóch lateralnych atomów fluoru w drugim pierścieniu fenylovym powoduje zmniejszenie się α i $\Delta\alpha$ odpowiednio o $1,15$ i $3,36 \text{ \AA}^3$.

Tab. 97. Wpływ podstawienia pierścienia fenyloвого atomami -F lub grupami -CN na α .

			
	-X₁	-X₂	α [\AA^3]
a)	-F	-H	9,05
b)	-F	-F	9,25
c)	-F	-CN	11,93
d)	-CN	-CN	14,46

Tab. 98. Wpływ lateralnego podstawienia rdzenia atomami -F lub -Cl na α .

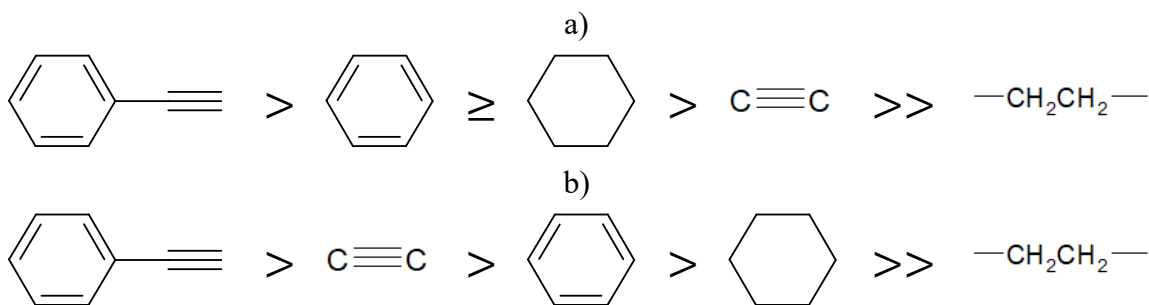
	Struktura	α [\AA^3]	α_{\parallel} [\AA^3]	α_{\perp} [\AA^3]	$\Delta\alpha$ [\AA^3]
I		51,60	89,55	46,67	42,88
II		51,28	89,00	46,49	42,51
III		53,45	92,50	48,70	43,80
IV		51,81	89,51	47,21	42,29
V		51,55	89,10	47,10	42,00
VI		51,27	88,81	46,63	42,18
VII		42,02	64,07	44,17	19,90
X		40,87	60,56	44,02	16,54
XI		40,80	73,11	35,61	37,50
XII		40,93	73,20	35,84	37,37
XIII		41,04	73,20	36,09	37,11

8.4.2 Podsumowanie wpływu fragmentów struktur na polaryzowalność

Budowa rdzenia związków istotnie wpływa na wartość polaryzowalności, a także anizotropii polaryzowalności (Tab. 99). Dodanie pierścienia fenyłowego, cykloheksylowego, wiązania potrójnego, grupy etylenowej lub kilku tych elementów jednocześnie powoduje zwiększenie się α i $\Delta\alpha$. Dodanie wiązania potrójnego razem z pierścieniem fenyłowym prowadzi do największej zmiany α i $\Delta\alpha$, natomiast najmniejszy wpływ ma grupa etylenowa. Obecność pierścienia fenyłowego bardziej zwiększa polaryzowalność i anizotropię polaryzowalności w porównaniu z obecnością pierścienia cykloheksylowego. Wpływ obecności wiązania potrójnego na polaryzowalność jest mniejszy niż wpływ pierścienia cykloheksylowego. Jednak wpływ wiązania potrójnego na anizotropię polaryzowalności jest większy niż wpływ pierścienia fenyłowego (Rys. 103a, b). Podstawienie pierścienia fenyłowego podstawnikami polarnymi w różnym stopniu wpływa na polaryzowalność, grupa izotiocyjanianowa najbardziej zwiększa α , natomiast najmniejszy wpływ ma atom fluoru (Rys. 104).

Tab. 99. Wpływ struktury rdzenia na α i $\Delta\alpha$.

Struktura	Dodany element struktury	Zmiana α		Zmiana $\Delta\alpha$	
		[Å ³]	[%]	[Å ³]	[%]
bifenyl	Pierścień fenyłowy z wiązaniem potrójnym	23,75	123,5	43,09	573,0
cykloheksylofenyl		20,87	108,5	34,35	1253,7
bicykloheksylofenyl		21,59	73,5	36,07	549,0
bifenyl	Pierścień fenyłowy	12,06	62,7	13,89	184,7
terfenyl		15,23	48,7	23,63	110,4
cykloheksylofenyl		11,54	60,0	11,81	431,0
bicykloheksylofenyl		11,79	40,1	12,03	183,1
bifenyl	Pierścień cykloheksylowy	11,55	60,1	7,03	93,5
cykloheksylofenyl		10,15	52,8	3,83	139,8
cykloheksylobifenyl		10,40	33,8	4,05	27,8
bifenyl	Wiązanie potrójne	8,50	44,2	19,59	260,5
terfenyl		11,69	37,4	29,20	136,4
cykloheksylobifenyl		9,33	30,3	22,54	154,9
cykloheksylobifenyl		3,52	11,4	0,04	0,3



Rys. 103. Wpływ elementów budowy rdzenia na polaryzowalność (a) i anizotropię polaryzowalności (b).



Rys. 104. Wpływ grup funkcyjnych na polaryzowalność.

8.4.3. Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej

Budowa rdzenia związków chemicznych, a także rodzaj i rozmieszczenie grup funkcyjnych, istotnie wpływają na polaryzowalność i anizotropię polaryzowalności. Aby określić wpływ zmiany polaryzowalności na indukcję fazy SmA wykonano obliczenia również dla badanych związków.

Wpływ skrócenia łańcucha alkilowego

Skrócenie łańcucha alkilowego czteropierścieniowych związków z terminalną grupą -OCF₃ z 5 do 2 atomów węgla (Tab. 100) powoduje zmniejszenie polaryzowalności o 5,59-5,72 Å³ (8,6-10,5%) oraz zmniejszenie się anizotropii polaryzowalności o 1,61-2,69 Å³ (3-4% dla I.OCF₃.n i IV.OCF₃.n i ok. 10% dla VII.OCF₃.n i VIII.OCF₃.n). Zmniejszenie długości łańcucha terminalnego powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 24-35,2 stopnia (10,3-17,2%). W przypadku bicykloheksylobifenyli z terminalną grupą -NCS (VII.NCS.n) skrócenie łańcucha alkilowego prowadzi do zmniejszenia się α i Δα o 6,54 i 2,58 Å³ (10,5 i 5,5%) i zmniejszenie się indukcji o 24,7 stopnia (11,2%). Zmniejszenie długości łańcucha terminalnego w małym stopniu wpływa na polaryzowalność oraz na anizotropię polaryzowalności.

Tab. 100. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
I.OCF3.5	I.OCF3.2	65,07	59,44	111,75	103,76	59,52	53,14	52,23	50,62	234,0	210,0	-24,0	-10,3
IV.OCF3.5	IV.OCF3.2	65,22	59,59	111,54	103,39	60,02	53,72	51,52	49,67	223,7	190,0	-33,7	-15,1
VII.OCF3.5	VII.OCF3.2	54,55	48,83	83,68	74,98	56,74	50,73	26,94	24,25	224,6	198,6	-26,0	-11,6
VIII.OCF3.5	VIII.OCF3.2	54,10	48,51	81,67	73,28	57,17	51,20	24,50	22,08	205,0	169,8	-35,2	-17,2
VII.NCS.5	VII.NCS.2	62,44	55,90	105,80	96,13	58,52	51,44	47,27	44,69	220,0	195,3	-24,7	-11,2

Usunięcie wiązania potrójnego

W przypadku czteropierścieniowych związków z terminalną grupą -OCF₃ lub atomem -F (Tab. 101) usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie się α i $\Delta\alpha$ odpowiednio o 10,16-11,12 \AA^3 (16,2-17,4%) i 24,73-27,02 \AA^3 (48,2-56,6%), indukcja fazy SmA zmniejsza się natomiast o 8-20 stopni (4-10,3%). Usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia związku trójpierścieniowego, XII.OCF3.5 powoduje porównywalną zmianę α i $\Delta\alpha$ (zmniejszenie o 10,93 i 27,4 \AA^3 ; 20 i 57,9%), ale większą zmniejszenie T_{\max} indukcji fazy SmA – o 35 stopni (28,9%). W przypadku usunięcia wiązania potrójnego z rdzenia związków z terminalną grupą -NCS wartości α i $\Delta\alpha$ ulegają większemu zmniejszeniu niż dla związków z grupą -OCF₃ lub atomem -F w pozycji terminalnej. Taka zmiana w strukturze I.NCS.5 i XI.NCS.5 powoduje zmniejszenie α o 13,27 i 13,60 \AA^3 (17,5 i 20,9%) i $\Delta\alpha$ o 31,42 i 35,29 \AA^3 (39,9 i 46,3%), jednak prowadzi do zwiększenia się indukcji fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5.

Tab. 101. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się obecnością wiązania potrójnego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
I.OCF3.5	VII.OCF3.5	65,07	54,55	59,52	56,74	111,75	83,68	52,23	26,94	234,0	224,6	-9,4	-4,0
IV.OCF3.5	VIII.OCF3.5	65,22	54,10	60,02	57,17	111,54	81,67	51,52	24,50	223,7	205,0	-18,7	-8,4
XII.OCF3.5	XVII.OCF3.5	54,55	43,62	48,59	46,00	95,88	65,90	47,30	19,90	121,0	86,0	-35,0	-28,9
I.F.4	VII.F.4	59,52	49,36	54,69	52,17	101,94	74,69	47,25	22,52	195,0	175,0	-20,0	-10,3
IV.F.4	VIII.F.4	59,52	49,16	54,69	52,73	101,94	73,22	47,25	20,49	168,0	160,0	-8,0	-4,8
I.NCS.5	VII.NCS.5	75,71	62,44	62,74	58,52	141,42	105,80	78,69	47,27	202,5	220,0	17,5	8,6
XI.NCS.5	XVI.NCS.5	65,12	51,52	50,44	47,66	126,60	88,52	76,16	40,87	112,0	131,0	19,0	17,0

Wpływ usunięcia pierścienia cykloheksylowego

Usunięcie pierścienia cykloheksylowego (Tab. 102) prowadzi do zmniejszenia się polaryzowalności o 10,5-10,92 Å³ (14-20,1%). Dla czteropierścieniowych związków z terminalną grupą -OCF₃ anizotropia polaryzowalności zmniejsza się dla pary związków I.OCF3.5 i XI.OCF3.5, o 6,08 Å³ (11,6%), natomiast dla związków z lateralnymi atomami fluoru, VI.OCF3.5 i XIII.OCF3.5 o 4,74 Å³ (9,2%). W obu przypadkach indukcja fazy SmA zmniejsza się o ponad 100 stopni. W przypadku związków z terminalną grupą -NCS wartość Δα dla związków I.NCS.5 i XI.NCS.5 ulega zmniejszeniu zaledwie o 2,53 Å³ (3,2%), natomiast dla związków VII.NCS.5 i XVI.NCS.5 Δα zmniejsza się o 6,40 Å³ (13,5%). W tych przypadkach następuje zmniejszenie indukcji fazy SmA o ok. 90 stopni. Usunięcie pierścienia cykloheksylowego z rdzenia trójpierścieniowych związków z terminalną grupą -NCS (XI.NCS.3, XVI.NCS.5) powoduje zmniejszenie anizotropii polaryzowalności porównywalne ze związkami czteropierścieniowymi (Δα zmniejsza się o ok. 4 Å³; 5,4-10,5%), jednak prowadzi do zaniku indukcji fazy SmA.

Tab. 102. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się obecnością pierścienia cykloheksylowego.

Para związków		α [Å ³]		α_{\perp} [Å ³]		α_{\parallel} [Å ³]		$\Delta\alpha$ [Å ³]		T_{\max} w układach z A.5.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
												[°C]	[%]
I.OCF3.5	XI.OCF3.5	65,07	54,40	59,52	46,52	111,75	92,67	52,23	46,15	234,0	128,0	-106,0	-45,3
IV.OCF3.5	XIII.OCF3.5	65,22	54,60	60,02	48,87	111,54	95,65	51,52	46,78	223,7	108,0	-115,7	-51,7
I.NCS.5	XI.NCS.5	75,71	65,12	62,74	50,44	141,42	126,60	78,69	76,16	202,5	112,0	-90,5	-44,7
VII.NCS.5	XVI.NCS.5	62,44	51,52	58,52	47,66	105,80	88,52	47,27	40,87	220,0	131,0	-89,0	-40,5
XI.NCS.3	XX.NCS.3	60,23	49,73	45,12	33,62	118,97	103,51	73,85	69,89	65,9	-		
XVI.NCS.5	XXII.NCS.5	51,52	40,78	47,66	36,20	88,52	72,76	40,87	36,57	131,0	-		

Wpływ usunięcia pierścienia fenyloвого

Usunięcie pierścienia fenylowego z rdzenia bicykloheksylobifenyli (Tab. 103) prowadzi do zmniejszenia się polaryzowalności o 12,2-12,5 Å³ (22,9-25,6%). Anizotropia polaryzowalności zmniejsza się dla par związków VII.OCF3.3 i XVIII.OCF3.3 oraz VII.OCF3.5 i XVIII.OCF3.5 13,76 Å³ (53,3 i 50,7%) i towarzyszy temu zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 118,2 i 96,6 stopnia (53,9 i 43%). W przypadku pary związków VII.F.3 i XVIII.F.3 usunięcie pierścienia fenylowego powoduje zmniejszenie Δα o 13,24 Å³ (57%) i zanik indukcji fazy SmA.

Tab. 103. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się obecnością pierścienia fenylowego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
VII.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	50,79	38,39	52,59	42,77	78,22	54,73	25,63	11,96	219,2	101	-118,2	-53,9
VII.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	54,55	42,05	56,74	46,77	83,68	60,04	26,94	13,27	224,6	128	-96,6	-43,0
VII.F.3	XVIII.F.3	47,74	35,54	49,84	40,08	73,02	50,01	23,17	9,93	175	-		

Usunięcie pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym

Usunięcie pierścienia fenylowego razem z wiązaniem potrójnym z rdzenia bicykloheksylotolanów z terminalną grupą $-\text{OCF}_3$ (Tab. 104) prowadzi do znacznego zmniejszenia się polaryzowalności (o ok. 23\AA^3 ; 35,4-37,4%) oraz anizotropii polaryzowalności (o ok. 39\AA^3 ; 74,6-76,5%). Taka modyfikacja struktury wiąże się również z dużym zmniejszeniem indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem A.5.5 (o ponad 100 stopni).

Tab. 104. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się obecnością pierścienia fenylowego i wiązania potrójnego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
I.OCF3.3	XVIII.OCF3.3	61,29	38,39	55,29	42,77	106,29	54,73	51,00	11,96	230,0	101	-129,0	-56,1
I.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	65,07	42,05	59,52	46,77	111,75	60,04	52,23	13,27	234,0	128	-106,0	-45,3

Wpływ podstawienia lateralnego

Kolejną modyfikacją struktury, której wpływ był analizowany było wprowadzenie podstawników lateralnych. W przypadku bicykloheksylotolanów I.Y.n (Tab. 105a-c) dodanie dwóch lateralnych atomów fluoru prowadzi do niewielkiego zwiększenia polaryzowalności (o $0,19$ - $0,26 \text{\AA}^3$; 0,3-0,4%) i zmniejszenia anizotropii polaryzowalności (o $0,76$ - $1,95 \text{\AA}^3$; od 0,8 do 2,5%). Taka zmiana w strukturze powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 13,8-27 stopni (5,9-13,8%). W przypadku związku z jednym atomem fluoru w pozycji orto- względem grupy terminalnej, II.NCS.4 (Tab. 105d), wprowadzenie dwóch lateralnych atomów fluoru prowadzi do zwiększenia się α o $0,22 \text{\AA}^3$ (0,3%) i zmniejszenia się $\Delta\alpha$ o $0,17 \text{\AA}^3$ (0,2%). Choć wartości tych zmian są zbliżone do innych bicykloheksylotolanów, to obserwowany jest większe zmniejszenie się indukcji fazy SmA (o 38 stopni, 19%). W przypadku

Tab. 105. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się podstawnikami lateralnymi.

Para związków			α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max}		Zmiana T_{\max}	
											w układach z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]		[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
a)	I.OCF3.4	IV.OCF3.4	63,17	63,36	57,12	57,71	109,29	109,12	52,17	51,41	232	218,2	-13,8	-5,9
b)	I.NCS.5	IV.NCS.5	75,71	75,91	62,74	64,01	141,42	140,75	78,69	76,74	202,5	185	-17,5	-8,4
c)	I.F.4	IV.F.4	59,52	59,78	54,69	55,67	101,94	101,59	47,25	45,92	195	168	-27,0	-13,8
d)	II.NCS.4	V.NCS.4	73,35	73,57	59,87	60,51	137,94	137,92	78,08	77,42	200	162	-38,0	-19,0
e)	VII.OCF3.4	VIII.OCF3.4	52,54	52,18	54,78	55,13	80,37	78,73	25,59	23,6	220,3	199,7	-20,6	-9,4
f)	VII.F.4	VIII.F.4	49,36	49,16	52,17	52,73	74,69	73,22	22,52	20,49	188	160	-28,0	-14,9
g)	VII.CN.3	VIII.CN.3	52,13	51,29	51,15	51,43	84,45	81,34	33,3	29,91	170	149	-21,0	-12,4
h)	II.NCS.4	III.NCS.4	73,35	75,08	59,87	62,05	137,94	139,96	78,08	77,91	205	179	-26,0	-12,7
i)	I.NCS.5	II.NCS.4	73,49	73,35	60,14	59,87	137,9	137,94	77,76	78,08	202,5	205	2,5	1,2
j)	IV.NCS.4	V.NCS.4	73,49	73,57	60,14	60,51	137,9	137,92	77,76	77,42	178,4	162	-16,4	-9,2
k)	IX.NCS.3	X.NCS.3	56,84	56,73	54,28	56,22	94,55	92,71	40,28	36,5	159	157	-2,0	-1,3
l)	XVIII.F.5	XIX.F.5	39,2	40,27	44,23	42,39	55,09	61,29	10,86	18,9	79	-		
m)	VII.OCF3.3	X.OCF3.3	50,79	49,6	52,59	52,5	78,22	74,66	25,63	22,16	219,2	196	-23,2	-10,6
n)	VII.NCS.3	X.NCS.3	58,66	56,73	54,58	56,22	100,11	92,71	45,53	36,5	208	157	51,0	24,5

bicykloheksylobifenyli (Tab. 105e-g) lateralne podstawienia rdzeni dwoma atomami fluoru powoduje niewielkie zmniejszenie się polaryzowalności o 0,2-0,84 \AA^3 (0,4-1,6%) i zmniejszenia się anizotropii polaryzowalności o 1,99-3,39 \AA^3 (7,8-10,2%). Takiej zmianie struktury towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 20,6-28 stopni (9,4-14,9%). Zastąpienie atomu fluoru w pozycji orto- względem grupy terminalnej atomem chloru (II.NCS.4 i III.NCS.4, Tab. 105h) powoduje zwiększenie się α o 1,73 \AA^3 (2,4%), ale $\Delta\alpha$ nieznacznie się zmniejsza się (o 0,17 \AA^3 , 0,2%). Taka zmiana podstawników prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 26 stopni (12,7%). Usunięcie jednego atomu fluoru z pozycji orto- względem grupy terminalnej (Tab. 105i-k) powoduje nieznaczne zmniejszenie się α (o 0,11-0,1 \AA^3 , 0,2%), małe zmiany $\Delta\alpha$ dla bicykloheksylofanów (ok. 1%) i zmniejszenie się $\Delta\alpha$ dla bicykloheksylobifenyli (o 3,78 \AA^3 , 9,4%). W przypadku związków, I.NCS.4 i II.NCS.4 zaobserwowano nieznaczne zwiększenie się indukcji (o 2,5 stopnia, 1,2%), natomiast dla związków lateralnie podstawionych atomami fluoru (V.NCS.4 i VI.NCS.4) zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 24 stopnie (14,8%). Dla pary związków IX.NCS.3 i X.NCS.3 następuje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o zaledwie 2 stopnie (1,3%). Usunięcie dwóch atomów fluoru z pozycji orto- względem grupy terminalnej w trójpierścieniowym związku XVIII.F.5 (Tab. 105l) prowadzi do zwiększenia się α i $\Delta\alpha$ o odpowiednio 1,07 i 8,04 \AA^3 (2,7 i 74%), jednak, mimo zwiększenia się $\Delta\alpha$ następuje zanik indukcji fazy SmA. W przypadku usunięcia obu atomów fluoru z pozycji orto- względem grupy terminalnej w bicykloheksylobifenyliach i dodania lateralnych atomów fluoru (Tab. 105m, n)

polaryzowalność, anizotropia polaryzowalności, a także indukcja fazy SmA ulegają zmniejszeniu, przy czym większemu zmniejszeniu się α i $\Delta\alpha$ (dla pary związków VII.NCS.3 i X.NCS.3) towarzyszy większe zmniejszenie indukcji.

Wpływ grupy terminalnej

Ostatnim elementem struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, którego wpływ na polaryzowalność był analizowany to rodzaj grupy terminalnej Y. W Tab. 106 zestawiono wartości α i $\Delta\alpha$ obliczone dla związków różniących się polarnymi grupami terminalnymi oraz T_{\max} indukcji fazy SmA w ich układach ze związkiem A.5.5. Zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ grupą $-\text{NCS}$ powoduje zwiększenie się polaryzowalności, anizotropii polaryzowalności oraz zmniejszenie indukcji fazy SmA, ale sama wartość tych zmian jest inna dla różnych grup związków (Tab. 107). Taka modyfikacja struktury bicykloheksyloctolanów I.V.n i IV.Y.n powoduje zwiększenie się α o $10,32-10,76 \text{ \AA}^3$ (16,3-18,1%), zwiększenie się $\Delta\alpha$ o $25,22-29,15 \text{ \AA}^3$ (49,0-58,7%). Jednak dla związków I.Y.n następuje zmniejszenie indukcji fazy SmA o ok. 30 stopni, natomiast dla związków IV.Y.n zmniejszenie indukcji jest większe i wynosi ok. 40-50 stopni. W przypadku bicykloheksylobifenyli VII.Y.n i X.Y.3 zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ grupą $-\text{NCS}$ powoduje mniejsze zwiększenie się α (o $7,07-7,89 \text{ \AA}^3$, 15,4-15,5%). Dla związków VII.Y.n $\Delta\alpha$ zwiększa się o $19,9-20,44 \text{ \AA}^3$ (75,5-84,6%), a indukcja fazy SmA zmniejsza się o 1,4-11,2 stopnia (0,6-5,1%). Natomiast dla związków X.Y.3 $\Delta\alpha$ zwiększa się tylko o 14,34 (64,7%), ale następuje większe zmniejszenie się indukcji (o 39 stopni, 19,9%). W przypadku cykloheksyloctolanów XI.Y.5 zwiększenie się polaryzowalności i anizotropii polaryzowalności jest zbliżone dla tego dla bicykloheksyloctolanów, ale indukcja fazy SmA zmniejsza się tylko o 16 stopni (12,5%).

Zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ atomem fluoru prowadzi do zmniejszenia się α , $\Delta\alpha$ i indukcji fazy SmA (Tab. 108). Taka zmiana w strukturze związków powoduje zmniejszenie się α jest największe dla związków VIII.Y.n (ok. 5 \AA^3 , 9%), mniejsze dla I.Y.4, IV.Y.4 i VII.Y.n, (ok. $3-4 \text{ \AA}^3$, 5-6%), a najmniejsze dla związków trójpierścieniowych, XVIII.Y.n i XIX.Y.3 (mniejsze niż 3 \AA^3). Anizotropia polaryzowalności zmniejsza się w zakresie $2,04-5,49 \text{ \AA}^3$. Dla związków lateralnie podstawionych atomami fluoru zmniejszenie $\Delta\alpha$ i indukcji fazy SmA jest większe niż dla związków, których rdzenie nie są podstawione lateralnie. Dla związków trójpierścieniowych i $n=3$ zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ atomem fluoru powoduje małą zmianę $\Delta\alpha$, ale prowadzi do zaniku indukcji fazy SmA.

Zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ atomem wodoru w bicykloheksylobifenyloch VII.Y.3 i VIII.Y.3 powoduje zmniejszenie się wartości α i $\Delta\alpha$ oraz zmniejszenie się indukcji fazy SmA (Tab. 109).

Z kolei zmiana grupy $-\text{OCF}_3$ na grupę cyjanową prowadzi do małych zmian α i zwiększenia się $\Delta\alpha$ związków VII.Y.3 i VIII.Y.3, ale indukcja fazy SmA również się zmniejsza. Zastąpienie grupy $-\text{OCF}_3$ grupą $-\text{CF}_3$ nie zmienia znacznie α i $\Delta\alpha$, powoduje natomiast małe zmniejszenie się indukcji fazy SmA.

Tab. 106. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 dla związków różniących się grupą terminalną Y.

Związki	n	-Y	α [\AA^3]	α_{\perp} [\AA^3]	α_{\parallel} [\AA^3]	$\Delta\alpha$ [\AA^3]	T_{\max} w układzie z A.5.5 [$^{\circ}\text{C}$]	
I.Y.n	4	$-\text{OCF}_3$	63,17	57,12	109,29	52,17	232,0	
		$-\text{NCS}$	73,49	60,14	137,90	77,76	200,0	
		$-\text{F}$	59,52	54,69	101,94	47,25	195,0	
	5	$-\text{OCF}_3$	65,07	59,52	111,75	52,23	234,0	
		$-\text{NCS}$	75,71	62,74	141,42	78,69	202,5	
IV.Y.n	2	$-\text{OCF}_3$	59,59	53,72	103,39	49,67	190,0	
		$-\text{NCS}$	70,35	55,64	134,46	78,82	140,8	
	3	$-\text{OCF}_3$	61,44	55,62	106,30	50,68	210,0	
		$-\text{NCS}$	72,24	58,11	137,01	78,90	162,2	
	4	$-\text{OCF}_3$	63,36	57,71	109,12	51,41	218,2	
		$-\text{NCS}$	74,06	60,74	138,98	78,24	178,4	
		$-\text{F}$	59,78	55,67	101,59	45,92	168,0	
	5	$-\text{OCF}_3$	65,22	60,02	111,54	51,52	223,7	
		$-\text{NCS}$	75,91	64,01	140,75	76,74	185,0	
	VII.Y.n	2	$-\text{OCF}_3$	48,83	50,73	74,98	24,25	198,6
$-\text{NCS}$			55,90	51,44	96,13	44,69	195,3	
3		$-\text{OCF}_3$	50,79	52,59	78,22	25,63	219,2	
		$-\text{NCS}$	58,66	54,58	100,11	45,53	208,0	
		$-\text{F}$	47,74	49,84	73,02	23,17	175,0	
		$-\text{H}$	47,47	49,82	72,26	22,44	170,0	
		$-\text{CN}$	52,13	51,15	84,45	33,30	170,0	
4		$-\text{OCF}_3$	52,54	54,78	80,37	25,59	220,3	
		$-\text{NCS}$	60,20	55,56	102,45	46,89	218,9	
		$-\text{F}$	49,36	52,17	74,69	22,52	188,0	
5		$-\text{OCF}_3$	54,55	56,74	83,68	26,94	224,6	
		$-\text{NCS}$	62,44	58,52	105,80	47,27	220,0	
VIII.Y.n		3	$-\text{OCF}_3$	52,18	55,13	78,73	23,60	193,0
			$-\text{F}$	47,39	50,33	70,04	19,71	140,0
	$-\text{H}$		47,12	50,26	70,55	20,28	120,0	
	$-\text{CN}$		51,29	51,43	81,34	29,91	149,0	
	4	$-\text{OCF}_3$	54,10	57,17	81,67	24,50	199,7	
		$-\text{F}$	49,16	52,73	73,22	20,49	160,0	
X.Y.n	3	$-\text{OCF}_3$	49,60	52,50	74,66	22,16	196,0	
		$-\text{CF}_3$	49,09	51,81	74,14	22,32	194,0	
		$-\text{NCS}$	56,73	56,22	92,71	36,50	157,0	
XI.Y.n	5	$-\text{OCF}_3$	54,40	46,52	92,67	46,15	128,0	
		$-\text{NCS}$	65,12	50,44	126,60	76,16	112,0	
XVIII.Y.n	3	$-\text{OCF}_3$	38,39	42,77	54,73	11,96	101,0	
		$-\text{F}$	35,54	40,08	50,01	9,93	-	
	5	$-\text{OCF}_3$	42,05	46,77	60,04	13,27	128,0	
		$-\text{F}$	39,20	44,23	55,09	10,86	79,0	
XIX.Y.n	3	$-\text{OCF}_3$	37,97	42,18	54,30	12,12	108,0	
		$-\text{F}$	35,13	39,51	49,58	10,08	-	

Tab. 107. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 przy zastąpieniu grupy -OCF₃ grupą -NCS.

Para związków		Zmniejszenie polaryzowalności						Zmiana T_{\max}	
		α		α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$			
		[Å ³]	[%]			[Å ³]	[%]	[°C]	[%]
I.OCF3.4	I.NCS.4	10,32	16,3	3,02	28,61	25,59	49,1	-32,0	-13,8
I.OCF3.5	I.NCS.5	10,64	16,4	3,22	29,67	26,46	50,7	-31,5	-13,5
IV.OCF3.2	IV.NCS.2	10,76	18,1	1,92	31,07	29,15	58,7	-49,2	-25,9
IV.OCF3.3	IV.NCS.3	10,8	17,6	2,49	30,71	28,22	55,7	-47,8	-22,8
IV.OCF3.4	IV.NCS.4	10,7	16,9	3,03	29,86	26,83	52,2	-39,8	-18,2
IV.OCF3.5	IV.NCS.5	10,69	16,4	3,99	29,21	25,22	49,0	-38,7	-17,3
VII.OCF3.2	VII.NCS.2	7,07	14,5	0,71	21,15	20,44	84,3	-3,3	-1,7
VII.OCF3.3	VII.NCS.3	7,87	15,5	1,99	21,89	19,9	77,6	-11,2	-5,1
VII.OCF3.4	VII.NCS.4	7,66	14,6	0,78	22,08	21,3	83,2	-1,4	-0,6
VII.OCF3.5	VII.NCS.5	7,89	14,5	1,78	22,12	20,33	75,5	-4,6	-2,0
X.OCF3.3	X.NCS.3	7,13	14,4	3,72	18,05	14,34	64,7	-39,0	-19,9
XI.OCF3.5	XI.NCS.5	10,72	19,7	3,92	33,93	30,01	65,0	-16,0	-12,5

Tab. 108. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 przy zastąpieniu grupy -OCF₃ atomem -F.

Para związków		Zmiana polaryzowalności				Zmiana T_{\max}			
		α		α	α_{\parallel} [Å ³]			$\Delta\alpha$	
		[Å ³]	[%]			[Å ³]	[Å ³]	[%]	[°C]
I.OCF3.4	I.F.4	-3,65	-5,78	-2,43	-7,35	-4,92	-9,43	-37,0	-15,9
IV.OCF3.4	IV.F.4	-3,58	-5,65	-2,04	-7,53	-5,49	-10,68	-50,2	-23,0
VII.OCF3.3	VII.F.3	-3,05	-6,01	-2,75	-5,2	-2,46	-9,60	-44,2	-20,2
VII.OCF3.4	VII.F.4	-3,18	-6,05	-2,61	-5,68	-3,07	-12,00	-32,3	-14,7
VIII.OCF3.3	VIII.F.3	-4,79	-9,18	-4,8	-8,69	-3,89	-16,48	-53,0	-27,5
VIII.OCF3.4	VIII.F.4	-4,94	-9,13	-4,44	-8,45	-4,01	-16,37	-39,7	-19,9
XVIII.OCF3.3	XVIII.F.3	-2,85	-7,42	-2,69	-4,72	-2,03	-16,97		
XVIII.OCF3.5	XVIII.F.5	-2,85	-6,78	-2,54	-4,95	-2,41	-18,16	-49,0	-38,3
XIX.OCF3.3	XIX.F.3	-2,84	-7,48	-2,67	-4,72	-2,04	-16,83		

Tab. 109. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5 przy zastąpieniu grupy -OCF₃ atomem -H, grupą -CN lub -CF₃.

Para związków		Zmiana polaryzowalności						Zmiana T_{\max}	
		α		α_{\perp} [Å ³]	α_{\parallel} [Å ³]	$\Delta\alpha$			
		[Å ³]	[%]			[Å ³]	[%]	[°C]	[%]
VII.OCF3.3	VII.H.3	-3,32	-6,54	-2,77	-5,96	-3,19	-12,45	-49,2	-22,4
VII.OCF3.3	VII.CN.3	1,34	2,64	-1,44	6,23	7,67	29,93	-49,2	-22,4
VIII.OCF3.3	VIII.H.3	-5,06	-9,35	-4,87	-8,18	-3,32	-13,55	-73,0	-37,8
VIII.OCF3.3	VIII.CN.3	-0,89	-1,65	-3,7	2,61	6,31	25,76	-44,0	-22,8
X.OCF3.3	X.CF3.3	-0,51	-1,03	-0,69	-0,52	0,16	0,72	-2,0	-1,0

8.4.4. Związki o ujemnej anizotropii dielektrycznej

Wpływ polaryzowalności na indukcję fazy SmA został również określony dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi, które różniły się budową rdzenia, długościami łańcuchów terminalnych i podstawnikami lateralnymi.

Skrócenie łańcucha alkilowego

Zmniejszenie długości łańcucha alkilowego związków K.3.m i W.n.1 z 5 do 3 atomów węgla (Tab. 1010) powoduje zmniejszenie się polaryzowalności o ok. 4 Å³ (9%), a także zmniejszenie się anizotropii polaryzowalności o 1,97 Å³ (4,5%) dla K.3.m i o 1,48 Å³ (3,4%) dla W.n.1. Taka zmiana w strukturze powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem I.OCF₃, a zmniejszenie to jest znacznie większe dla związków lateralnie podstawionych atomami fluoru, K.3.m i wynosi 19,9 stopni. W przypadku układów tolanów K.3.5 z krótszym związkiem XI.OCF_{3.5} indukcja mniejsza się tylko o 8,9 stopnia. Dla związków H.n.m (Tab. 111), zmniejszenie długości łańcucha alkilowego z 5 do 3 atomów węgla prowadzi do podobnego zmniejszenia się wartości α (ok. 4 Å³, 8-8,7%) i $\Delta\alpha$ (o 1,39-1,43 Å³, 3,2-3,3%) oraz do niewielkiego zmniejszenia się indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem XI.OCF_{3.5} 5-7,5 stopnia (4,8-7,7%).

Tab. 110. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z I.OCF_{3.3} związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		α [Å ³]		α_{\perp} [Å ³]		α_{\parallel} [Å ³]		$\Delta\alpha$ [Å ³]		T_{\max} w układach z I.OCF _{3.3} [°C]		Zmiana T_{\max}	
												[°C]	[%]
K.3.5	K.3.3	46,96	42,95	40,84	36,77	84,46	78,41	43,62	41,65	126,0	106,1	-19,9	-15,8
W.5.1	W.3.1	43,34	39,34	36,41	32,04	79,92	74,07	43,51	42,03	156,5*	151,0*	-5,5	-3,5

* występuje indukcja faz SmA i SmE

Tab. 111. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z XI.OCF_{3.5} dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się długością łańcucha alkilowego.

Para związków		α [Å ³]		α_{\perp} [Å ³]		α_{\parallel} [Å ³]		$\Delta\alpha$ [Å ³]		T_{\max} w układach z XI.OCF _{3.5} [°C]		Zmiana T_{\max}	
												[°C]	[%]
H.5.2	H.3.2	45,77	41,81	39,25	34,92	83,19	77,47	43,94	42,55	97,5	90	-7,5	-7,7
H.5.3	H.3.3	47,79	43,88	41,37	37,18	86,11	80,45	44,74	43,26	99,0	91,6	-7,4	-7,5
H.5.4	H.3.4	49,68	45,72	44,09	39,78	88,02	82,27	43,92	42,49	102,0	97,0	-5,0	-4,9
K.3.5	K.3.3	46,96	42,95	40,84	36,77	84,46	78,41	43,62	41,65	68,9	60,0	-8,9	-12,9

Skrócenie łańcucha alkoksylowego

Zmniejszenie długości terminalnego łańcucha alkoksylowego tolanów i bifenyli z 5 do 3 atomów węgla (Tab. 112) powoduje zmniejszenie się polaryzowalności o ok. 4 \AA^3 (7,9-9,7%) oraz nieznaczne zwiększenie się anizotropii polaryzowalności. Taka modyfikacja struktury prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA od kilku stopni dla tolanów do 13 stopni dla bifenyli.

Tab. 112. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się długością łańcucha alkoksylowego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
H.5.4	H.5.2	49,68	45,77	44,09	39,25	88,02	83,19	43,92	43,94	102,0	97,5	-4,5	-4,4
H.3.4	H.3.2	45,72	41,81	39,78	34,92	82,27	77,47	42,49	42,55	97,0	90	-7,0	-7,2
M.5.4	M.5.2	38,65	34,91	40,77	36,04	58,51	53,95	17,74	17,92	78,0	65,0	-13,0	-16,7

Usunięcie pierścienia cykloheksylowego

W przypadku związków różniących się obecnością pierścienia cykloheksylowego, cykloheksylotolanu G.5.2 i tolanu H.5.2, usunięcie tego elementu struktury powoduje zmniejszenie się polaryzowalności o $11,14 \text{ \AA}^3$ (19,6%) i anizotropii polaryzowalności o $7,19 \text{ \AA}^3$ (14,1%). Usunięcie pierścienia cykloheksylowego prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem XI.OCF3.5 (o 55 stopni, 36,1%).

Usunięcie pierścienia fenylowego

Usunięcie pierścienia fenylowego z rdzenia fenylotolanu E.5.2 i kwaterfenylu P.5.5 (Tab. 113) powoduje zmniejszenie się polaryzowalności odpowiednio o $13,73$ i $13,26 \text{ \AA}^3$ (22,9 i 19,5%). Anizotropia polaryzowalności ulega zmniejszeniu o $18,25 \text{ \AA}^3$ (29,4%) i $16,1 \text{ \AA}^3$ (32,8%). Taka modyfikacja struktury prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji fazy SmA w układach ze związkiem XI.OCF3.5 (o ponad 60 stopni). Usunięcie pierścienia fenylowego z fenylotolanu F.3.5 (tolan K.3.5) powoduje zmniejszenie się polaryzowalności i anizotropii polaryzowalności o $13,62 \text{ \AA}^3$ (22,5%) i $18,23 \text{ \AA}^3$ (29,5%), a także zmniejszenie się indukcji w układach tych związków ze związkiem I.OCF3.3 o 72 stopnie (36,4%).

Tab. 113. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się obecnością pierścienia fenylowego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
E.5.2	J.5.2	59,92	46,19	49,23	39,87	111,39	83,78	62,16	43,91	147,0	79,0	-68,0	-46,3
P.5.5	T.5.5	68,13	54,87	64,60	54,64	113,53	87,50	48,93	32,86	181,0	119,0	-62,0	-34,3

Usunięcie wiązania potrójnego

Usunięcie z rdzenia związku z niepolarnymi grupami terminalnymi wiązania potrójnego prowadzi do zmniejszenia się α , $\Delta\alpha$ i indukcji fazy SmA (Tab. 114). Taka zmiana w strukturze tolanów H.5.m (m=2, 4) powoduje zmniejszenie się α i $\Delta\alpha$ o ok. 11 \AA^3 (22,2-23,7%) i 26 \AA^3 (59,2-59,6%) i prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 32,5 (n=4) i 24 (n=2) stopnie. W przypadku fenylotolanu R.5.5 taka modyfikacja struktury powoduje większe zmniejszenie się α i $\Delta\alpha$ (o 12,51 i 30,59 \AA^3 , 18,6 i 48,2%) i zmniejszenie się indukcji fazy SmA o 29 stopni (19,6%).

Tab. 114. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się obecnością wiązania potrójnego.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
H.5.2	M.5.2	45,77	34,91	39,25	36,04	83,19	53,95	43,94	17,92	97,5	65,0	-32,5	-33,3
H.5.4	M.5.4	49,68	38,65	44,09	40,77	88,02	58,51	43,92	17,74	102,0	78,0	-24,0	-23,5
R.5.5	T.5.5	67,38	54,87	57,96	54,64	121,41	87,50	63,45	32,86	148,0	119,0	-29,0	-19,6

Usunięcie pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym

Usunięcie pierścienia fenylowego i wiązania potrójnego z rdzenia bistolanu B.3.3 (związek K.3.3) powoduje znaczne zmniejszenie się α i $\Delta\alpha$ (o 31,02 i 64,14 \AA^3 ; 41,9 i 60,6%) i indukcji fazy SmA w układzie z I.OCF3.3 (o 118,9 stopnia, 52,8%). Taka sama modyfikacja struktury cykloheksylotolanu G.5.2 (związek N.5.2) również prowadzi do istotnego zmniejszenia się α i $\Delta\alpha$ (o 32,04 i 40,16 \AA^3 ; 65,3 i 78,5%) oraz do zaniku indukcji fazy SmA w układzie ze związkiem XI.OCF3.5.

Wpływ podstawników lateralnych

Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki tolanu dwoma atomami fluoru (pary związków W.3.2 i H.3.2 oraz W.5.2 i H.5.2, Tab. 115) powoduje niewielkie zwiększenie się α (o ok. 0,3-0,4 Å³; 0,7-0,9%) oraz zmniejszenie się $\Delta\alpha$ o ok. 0,4 Å³ (0,9%). Takiej modyfikacji struktury towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA o ponad 20 stopni. Wprowadzenie dwóch dodatkowych lateralnych atomów fluoru (związki H.5.2 i J.5.2 prowadzi do zwiększenia α o 0,42 Å³ (0,9%) i nieznacznego zmniejszenia $\Delta\alpha$ (o 0,03Å³; 0,1%) oraz zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 18,5 stopnia (19,0%). Dodanie tylko jednego lateralnego atomu fluoru powoduje nieznaczne zwiększenie się α (o 0,14 Å³; 0,3%) i zmniejszenie się $\Delta\alpha$ o 0,27 Å³ (0,6%), a indukcja fazy SmA ulega zmniejszeniu zaledwie o 7,3 stopnia (10,4%). W przypadku związków trójpierścieniowych zastąpienie atomu fluoru grupą cyjanową (terfenyle C.5.5 i T.5.5) prowadzi do zwiększenia się α o 2,84 (5,5%) i niewielkiego zmniejszenia się $\Delta\alpha$ (o 0,11 Å³; 0,33%) oraz do zmniejszenia się indukcji fazy SmA o 10 stopni (7,8%). Wprowadzenie drugiej grupy cyjanowej (fenylotolany R.5.5 i S.5.5) nieznacznie zmniejsza polaryzowalność, powoduje znaczne zmniejszenie anizotropii polaryzowalności (o 8,29 Å³ (13,1%) i prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA w układach tych związków ze związkiem XI.OCF3.5 o 17 stopni (11,5%).

Tab. 115. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się podstawnikami lateralnymi.

Para związków		α [Å ³]		α_{\perp} [Å ³]		α_{\parallel} [Å ³]		$\Delta\alpha$ [Å ³]		T_{\max} w układach z XI.OCF3.5 [°C]		Zmiana T_{\max}	
												[°C]	[%]
W.3.2	H.3.2	41,44	41,81	34,22	34,92	77,17	77,47	42,95	42,55	115,6	90	-25,6	-22,1
W.5.2	H.5.2	45,47	45,77	38,68	39,25	83,00	83,19	44,32	43,94	118	97,5	-20,5	-17,4
H.5.2	J.5.2	45,77	46,19	39,25	39,87	83,19	83,78	43,94	43,91	97,5	79	-18,5	-19,0
L.3.4	K.3.4	44,81	44,95	38,56	38,90	81,15	81,22	42,59	42,32	70	62,7	-7,3	-10,4
C.5.5	T.5.5	52,03	54,87	51,05	54,64	84,02	87,50	32,97	32,86	129	119	-10,0	-7,8
R.5.5	S.5.5	67,38	67,26	57,96	61,39	121,41	116,56	63,45	55,16	148	131	-17,0	-11,5

Polaryzowalności terfenyli i bistolanów podstawionych lateralnie w pozycjach 2 i 3 oraz 2 i 5 atomami fluoru lub grupami cyjanowymi porównano w Tab. 116. W przypadku terfenyli C.3.3 i D.3.3 zmiana położenia atomów fluoru z pozycji 2 i 3 na 2 i 5 nie powoduje znacznych zmian α i $\Delta\alpha$ (zwiększenie o 0,03 i 0,19 Å³; 0,1 i 0,6%) ale prowadzi do istotnego zmniejszenia się indukcji (o 24 stopnie). Dla bistolanów O.5.5 i A.5.5 zmiana położenia podstawników lateralnych oraz zastąpienie grup cyjanowych atomami fluoru powoduje zmniejszenie się α

o $6,12\text{\AA}^3$ (6,91%), niewielkie zwiększenie się $\Delta\alpha$ (o $0,47\text{\AA}^3$; 0,42%) i zmniejszenie się indukcji o 31 stopni.

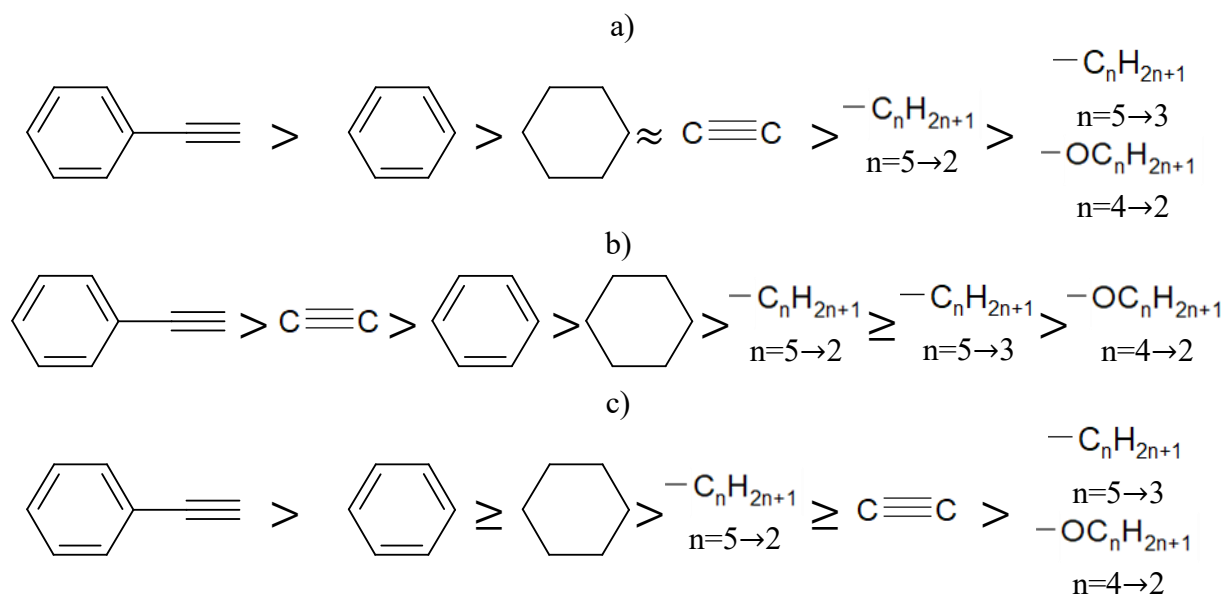
Tab. 116. Porównanie α , α_{\perp} , α_{\parallel} , $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z I.OCF3.3 dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi różniącymi się podstawnikami lateralnymi.

Para związków		α [\AA^3]		α_{\perp} [\AA^3]		α_{\parallel} [\AA^3]		$\Delta\alpha$ [\AA^3]		T_{\max} w układach z I.OCF3.3 [$^{\circ}\text{C}$]		Zmiana T_{\max}	
												[$^{\circ}\text{C}$]	[%]
C.3.3	D.3.3	44,33	44,36	42,50	42,45	72,89	73,04	30,39	30,58	198	174	-24,0	-12,1
O.5.5	A.5.5	88,51	82,39	65,08	56,80	176,89	169,08	111,81	112,28	261	230	-31,0	-11,9

8.4.5. Podsumowanie wpływu polaryzowalności na indukcję fazy SmA

Usunięcie jednego lub kilku elementów budowy rdzenia związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej powoduje zmniejszenie się polaryzowalności, anizotropii polaryzowalności oraz indukcji fazy SmA w ich układach ze związkiem A.5.5 (Tab. 117). Wśród poszczególnych elementów rdzenia największy wpływ na α ma obecność pierścienia fenyłowego z wiązaniem potrójnym (Rys. 105a), a najmniejszy obecność wiązania potrójnego. Ponadto pierścień fenyłowy bardziej wpływa na α niż pierścień cykloheksyłowy. Długość łańcucha alkilowego tylko w niewielkim stopniu wpływa na polaryzowalność związków. Wpływ wymienionych elementów struktury na polaryzowalność jest podobny do ich wpływu na indukcję fazy SmA (Rys. 105c). Wyjątek stanowią związki z terminalną grupą izotiocyjanianową, w przypadku których zmniejszenie polaryzowalności rdzenia poprzez usunięcie wiązania potrójnego powoduje zwiększenie się indukcji fazy SmA. Wpływ obecności poszczególnych elementów rdzenia na polaryzowalność różni się od wpływu na anizotropię polaryzowalności (Rys. 105b) tym, że wiązanie potrójne bardziej wpływa na $\Delta\alpha$ niż pierścień fenyłowy i cykloheksyłowy. Obecność wiązania potrójnego w rdzeniu cząsteczki powoduje znaczne zwiększenie się wartości składowej polaryzowalności równoległej do długiej osi cząsteczki, jednak indukcja fazy SmA nie zwiększa się tak, jak przy dodaniu pierścienia fenyłowego lub cykloheksyłowego.

Usuwanie wymienionych w Tab. 118 elementów rdzenia związków z niepolarnymi grupami terminalnymi również prowadzi zarówno do zmniejszania się polaryzowalności, jak i indukcji fazy SmA. Dla tej grupy związków wpływ struktury na polaryzowalność i anizotropię polaryzowalności jest taki sam, jak dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej. Skrócenie terminalnego łańcucha alkoksylowego ma jeszcze mniejszy wpływ na anizotropię polaryzowalności niż skrócenie łańcucha alkilowego.



Rys. 105. Wpływ elementów struktury związków na polaryzowalność (a), anizotropię polaryzowalności (b), indukcję fazy SmA (c).

Tab. 117. Wpływ elementów struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej na α , $\Delta\alpha$ i indukcję fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5.

Modyfikacja struktury	Zmiana polaryzowalności				Zmiana T_{\max}		Związki	
	α		$\Delta\alpha$		[°C]	[%]		
	[Å ³]	[%]	[Å ³]	[%]				
Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 2 atomów węgla	-5,59÷	-8,6÷	-1,61÷	-3,0÷	-24,0÷	-10,3÷	I.OCF3.5	I.OCF3.2
	-5,72	-10,5	-2,69	-4,0			IV.OCF3.5	IV.OCF3.2
				-10,0	-35,2	-17,2	VII.OCF3.5	VII.OCF3.2
							VIII.OCF3.5	VIII.OCF3.2
	-6,54	-10,5	-2,58	-5,5	-24,7	-11,2	VII.NCS.5	VII.NCS.2
Usunięcie wiązania potrójnego	-10,16÷	-16,2÷	-24,73÷	-48,2÷	-8,0÷	-4,0÷	I.OCF3.5	VII.OCF3.5
	11,12	-17,4	-27,0	-56,6			-20,0	-10,3
							I.F.4	VII.F.4
							IV.F.4	VIII.F.4
	-10,93	-20,0	-27,4	-57,9	-35,0	-28,9	XII.OCF3.5	XVII.OCF3.5
Usunięcie pierścienia cykloheksylowego	-13,27÷	-17,5÷	-31,42÷	-39,9÷	17,5	8,6	I.NCS.5	VII.NCS.5
	-13,6	-20,9	-35,29	-46,3			19	17,0
	-10,5÷	-14÷	-6,08	-11,6	-106,0	-45,3	I.OCF3.5	XI.OCF3.5
Usunięcie pierścienia fenylowego	-10,92	-20,1	-4,74	-9,2	-115,7	-51,7	IV.OCF3.5	XIII.OCF3.5
			-2,53	-3,2	-90,5	-44,7	I.NCS.5	XI.NCS.5
			-6,4	-13,5	-89,0	-40,5	VII.NCS.5	XVI.NCS.5
			-4,0	-5,4÷	Zanik indukcji fazy SmA		XI.NCS.3	XX.NCS.3
				-10,5	Zanik indukcji fazy SmA		XVI.NCS.5	XXII.NCS.5
Usunięcie pierścienia fenylowego wraz z wiązaniem potrójnym	-12,2÷	-22,9÷	-13,76	-50,7÷	-96,6÷	-43÷	VII.OCF3.3	XVIII.OCF3.3
	-12,5	-25,6		-53,3			-118,2	-53,9
			-13,24	-57,0	Zanik indukcji fazy SmA		VII.F.3	XVIII.F.3
	-22,9÷	-35,4÷	-38,96÷	-74,6÷	-106,0÷	-45,3÷	I.OCF3.3	XVIII.OCF3.3
-23,02	-37,4	-39,04	-76,5	-129,0	-56,1	I.OCF3.5	XVIII.OCF3.5	

Tab. 118. Wpływ elementów struktury związków z niepolarnymi grupami terminalnymi na α , $\Delta\alpha$ i indukcję fazy SmA w układach ze związkiem XI.OCF3.5.

Modyfikacja struktury	Zmiana polaryzowalności				Zmiana T _{max}		Związki			
	α		$\Delta\alpha$		[°C]	[%]				
	[Å ³]	[%]	[Å ³]	[%]						
Skrócenie łańcucha alkilowego z 5 do 3 atomów węgla	-3,91÷ -4,01	-8,0÷ -9,2	-1,97	-4,5	-19,9 ^a	-15,8 ^a	K.3.5	K.3.3		
					-8,9	-12,9				
							-5,5* ^a	-3,5* ^a	W.5.1	W.3.1
					1,39÷ -1,48	-3,2÷ -3,4	-5,0÷ -7,5	4,9÷ -7,7	H.5.2	H.3.2
									H.5.3	H.3.3
									H.5.4	H.3.4
Skrócenie łańcucha alkoksylowego z 5 do 3 atomów węgla	-3,74÷ -3,91	-7,9÷ -9,7	0,02÷0,18	0,1÷1,0	-4,5	-4,4	H.5.4	H.5.2		
					-7,0	-7,2	H.3.4	H.3.2		
					-13,0	-16,7	M.5.4	M.5.2		
Usunięcie wiązania potrójnego	-11,03 -10,86 -12,51	-22,20 -23,73 -18,57	-26,18 -26,02 -30,59	-59,6 -59,2 -48,2	-24,0	-23,5	H.5.4	M.5.4		
					-32,5	-33,3	H.5.2	M.5.2		
					-29,0	-19,6	R.5.5	T.5.5		
Usunięcie pierścienia cykloheksylowego	-11,13	-19,56	-7,19	-14,1	-55,0	-36,1	G.5.2	H.5.2		
Usunięcie pierścienia fenyloвого	-13,26÷ -13,73	-19,5÷ -22,9	-16,07÷ -18,23	-29,4÷ -32,8	-72,0 ^a	-36,4 ^a	F.3.5	K.3.5		
					-68,0	-46,3	E.5.2	J.5.2		
					-62,0	-34,3	P.5.5	T.5.5		
Usunięcie pierścienia fenyloвого wraz z wiązaniem potrójnym	-31,02 -32,04	-41,9 -56,3	-64,14 -40,16	-60,6 -78,5	-118,9	-52,8	B.3.3	K.3.3		
					Zanik indukcji fazy SmA		G.5.2	N.5.2		

* występuje indukcja faz SmA i SmE

^a dotyczy układów ze związkiem I.OCF3.3

Dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej lateralne podstawienie rdzenia wywiera mały wpływ na polaryzowalność związków. Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki dwoma atomami fluoru powoduje zwiększenie polaryzowalności (z wyjątkiem VIII.Y.n) i zmniejszenie anizotropii polaryzowalności (Tab. 119), czemu towarzyszy zmniejszenie się indukcji fazy SmA w układach ze związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej. Zastąpienie atomu chloru atomem fluoru prowadzi również do zwiększenia się α i zmniejszenia się $\Delta\alpha$ i powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Usunięcie atomu fluoru z pozycji orto- względem grupy terminalnej Y, a także usunięcie dwóch atomów fluoru z pozycji orto- wraz z dodaniem ich w pozycjach lateralnych w drugim pierścieniu fenyłowym związku powoduje zarówno zmniejszenie α , jak i $\Delta\alpha$ oraz zmniejszenie indukcji fazy SmA. Ogólnie przy zmniejszaniu się anizotropii polaryzowalności na skutek lateralnego podstawienia rdzenia atomami fluoru, następuje zmniejszenie indukcji fazy SmA, bez względu jak zmienia się polaryzowalność cząsteczki, Jednak sama wartość zmian $\Delta\alpha$ jest inna dla

bicykloheksylobifenyli i bicykloheksylotolanów. Nie zawsze zwiększenie się anizotropii polaryzowalności poprzez zmianę podstawienia rdzenia cząsteczki atomami fluoru powoduje zmianę indukcji fazy SmA. W przypadku pary związków XVIII.F.5 i XIX.F.5 usunięcie atomów fluoru z pozycji orto- względem grupy terminalnej powoduje, że $\Delta\alpha$ się zwiększa, ale następuje zanik indukcji w układzie z A.5.5 z powodu zmniejszenia się polarności związku. Natomiast dla pary związków o większej polarności, XVIII.OCF3.4 i XIX.OCF3.3, taka modyfikacja struktury prowadzi do zwiększenia się zarówno $\Delta\alpha$ (o 1,3%), jak i indukcji fazy SmA w układzie ze związkiem A.5.5. Usunięcie jednego atomu fluoru z położenia orto- względem grupy Y dla związku bez lateralnych atomów fluoru (I.NCS.4 i II.NCS.4) powoduje niewielkie zmniejszenie anizotropii polaryzowalności, ale prowadzi do niewielkiego zwiększenia się indukcji fazy SmA, gdyż zmniejszenie liczby podstawników lateralnych pozwala na zwiększenie sił dyspersyjnych pomiędzy cząsteczkami.

W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi zaobserwowano, podobnie jak dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, że wraz ze zwiększaniem się liczby lateralnych atomów fluoru następuje zwiększanie się polaryzowalności, ale anizotropia polaryzowalności się zmniejsza, czemu towarzyszy zmniejszanie się indukcji fazy SmA. Zastąpienie lateralnego atomu fluoru bardziej polaryzowalną grupą cyjanową powoduje zwiększenie się głównie składowej polaryzowalności poprzecznej do długiej osi cząsteczki i powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Również w przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi nie zawsze zwiększeniu się $\Delta\alpha$ towarzyszy zwiększenie indukcji fazy SmA. Zmiana położenia podstawników lateralnych pierścienia fenylowego z pozycji 2' i 3' na 2' i 5' nie prowadzi do zwiększenia $\Delta\alpha$, ale powoduje zwiększenie się indukcji.

Ostatnim elementem struktury, którego wpływ na polaryzowalność był analizowany to rodzaj grupy terminalnej Y. Największą polaryzowalnością oraz anizotropią polaryzowalności odznaczają się związki z grupą -NCS (Tab. 120), ale to związki z grupą -OCF₃ o umiarkowanej polarności wykazują najsilniejszą tendencję do indukowania fazy SmA, zarówno ze związkiem A.5.5, jak i innymi związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi (W.5.2, H.5.2, C.5.5, T.5.5). Obecność polarnej grupy terminalnej o dużej polaryzowalności nie jest więc czynnikiem sprzyjającym silnej indukcji fazy SmA. Dodatkowo długie sprzężenie π -elektronowe utworzone przez połączenie grupy -NCS z rdzeniem zawierającym wiązanie potrójne powoduje osłabienie indukcji fazy SmA w porównaniu z izotiocyjanianami bez wiązania potrójnego. Usunięcie tego wiązania skutkuje zatem wysoką indukcją fazy SmA, dla układu bicykloheksylobifenyli VII.NCS.3 ze związkiem A.5.5; indukcja jest tylko o 11,2 stopnia

(5,1%) niższa niż dla układu VII.OCF3.3-A.5.5. Specyficzne właściwości grupy -NCS przejawiają się również w tym, że związki z tą grupą odmiennie zachowują się w układach z różnymi związkami w niepolarnych grupach terminalnych. Związek VII.NCS.3 w obecności terfenyli C.5.5. T.5.5, czyli związków krótszych i mniej polaryzowalnych od A.5.5, odznacza się znacznie słabszą tendencją do indukowania fazy SmA względem związku VII.OCF3.3 i powoduje indukcję w zakresie temperaturowym zbliżonym do związku o małej polarności, VII.H.3. W układach z krótkimi związkami, tolanami W.5.2 i H.5.2, związek z terminalną -NCS wykazuje jeszcze słabszą tendencją do indukowania fazy SmA, mniejszą niż związki z terminalnym atomem -F lub -H.

Tab. 119. Wpływ podstawników lateralnych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej na α , $\Delta\alpha$ i indukcję fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5.

Modyfikacja struktury	Zmiana polaryzowalności				Zmiana T_{\max}		Związki	
	α		$\Delta\alpha$		[°C]	[%]		
	[Å ³]	[%]	[Å ³]	[%]				
Dodanie lateralnych atomów -F	0,19-0,26	0,3-0,4	-1,95÷-0,76	-2,5÷-0,8	-13,8	-5,9	I.OCF3.4	IV.OCF3.4
					-21,6	-10,8	I.NCS.4	IV.NCS.4
					-27	-13,8	I.F.4	IV.F.4
	0,22	0,3	-0,17	-0,2	-38	-19,0	II.NCS.4	V.NCS.4
	-0,2÷-0,84	-0,4÷-1,6	-1,99÷-3,39	-7,8÷-10,2	-20,6	-9,4	VII.OCF3.4	VIII.OCF3.4
					-28	-14,9	VII.F.4	VIII.F.4
				-21	-12,4	VII.CN.3	VIII.CN.3	
Zastąpienie atomu -F atomem -Cl	1,73	2,3	-0,17	-0,2	-26	-12,7	II.NCS.4	III.NCS.4
Usunięcie atomu -F z pozycji orto	-0,11÷-0,14	-0,2	-1,02-0,32	-1,3-0,4	2,5	1,2	I.NCS.4	II.NCS.4
					-24	-14,8	V.NCS.4	VI.NCS.4
			-3,78	-9,4	-2	-1,3	IX.NCS.3	X.NCS.3
Usunięcie atomów F z pozycji orto i dodanie lateralnych atomów -F	-1,19	-2,3	-3,47	-13,5	-23,2	-10,6	VII.OCF3.3	X.OCF3.3
	-1,93	-3,3	-9,03	-19,8	-51	-24,5	VII.NCS.3	X.NCS.3

Tab. 120. Porównanie wpływu grupy terminalnej -Y na α i $\Delta\alpha$ i T_{\max} w układach z A.5.5.

Związki	Wpływ grupy terminalnej Y na α , $\Delta\alpha$ i T_{\max}									
I.Y.n n=4, 5	α	-NCS	>>	-OCF ₃	>	-F				
	$\Delta\alpha$	-NCS	>>	-OCF ₃	>	-F				
	T_{\max}	-OCF ₃	>	-NCS	>	-F				
VII.Y.3	α	-NCS	>>	-CN	≈	-OCF ₃	>	-F	≈	-H
	$\Delta\alpha$	-NCS	>>	-CN	≥	-OCF ₃	>	-F	≈	-H
	T_{\max}	-OCF ₃	>	-NCS	>	-F	>	-H	≈	-CN
X.Y.3	α	-NCS	>>	-OCF ₃	≥	-CF ₃				
	$\Delta\alpha$	-NCS	>>	-OCF ₃	≥	-CF ₃				
	T_{\max}	-OCF ₃	≥	-CF ₃	>	-NCS				

8.5. Analiza ładunków cząstkowych i potencjału elektrostatycznego

8.5.1. Wpływ grupy terminalnej

Zestawienie ładunków cząstkowych atomów węgla podstawionych różnymi polarnymi grupami terminalnymi (Y= -F, -OCF₃, -NCS, -CN) zamieszczono w Tab. 121. Związki z terminalnym atomem fluoru odznaczają się najwyższymi dodatnimi wartościami ładunków cząstkowych, mniejszymi wartościami charakteryzują się bardziej polarne związki z terminalną grupą -OCF₃. Związki z grupą -NCS, w zależności od obecności lub nieobecności wiązania potrójnego w pozycji para, odznaczają się wartościami ładunków cząstkowych ujemnymi bądź równymi zero. Natomiast największymi ujemnymi ładunkami cząstkowymi odznaczają się związki z silnie polarną terminalną grupą -CN. Wartości ładunków cząstkowych nieznacznie zmieniają się przy zmianie długości łańcucha alkilowego. Jeśli nie ma atomów fluoru w otoczeniu polarnej grupy terminalnej Y (związki X.Y.3), to ładunki cząstkowe atomów węgla podstawionych różnymi grupami terminalnymi mają inne wartości. W przypadku związków należących do szeregu X.Y.3, dodatnie ładunki cząstkowe terminalnego atomu węgla również zmniejszają się wraz ze zwiększaniem się polarności grupy Y i dla Y= -NCS, -OCF₃ i -CF₃ wynoszą odpowiednio 0,35; 0,34 i 0,16 e.

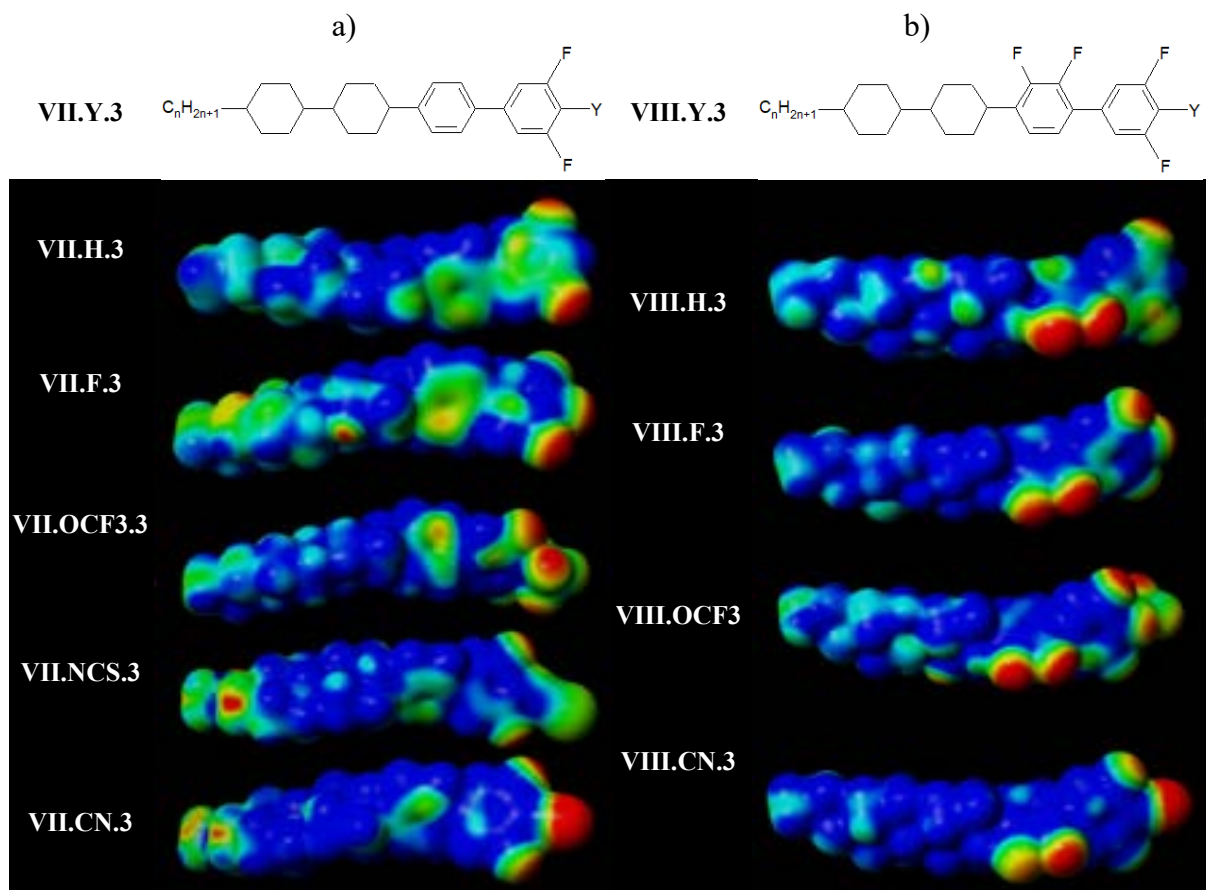
Tab. 121. Ładunki cząstkowe atomów węgla podstawionych polarnymi grupami terminalnymi [e].

Związek	n	-Y			
		-F	-OCF ₃	-NCS	-CN
I.Y.n	4	0,08	0,03	-0,01	
	5		0,03	-0,01	
IV.Y.n	4	0,09	0,03	-0,01	
	5		0,03	-0,01	
VII.Y.n	3	0,09	0,03	0,00	-0,02
	4	0,09	0,03	0,00	
	5		0,03	0,00	
VIII.Y.n	3	0,09	0,03		-0,02
	4	0,09	0,03		
XI.Y.n	5		0,03	-0,01	
XVI.Y.n	5			0,00	-0,02

Sumę ładunków cząstkowych atomów węgla znajdujących się we fragmencie tolanowym/bifenylowym q_c dla związków I.Y.n i VII.Y.n, różniących się grupą terminalną Y zestawiono w Tab. 122. Związki z terminalną grupą -OCF₃ wyróżniają się najmniejszym ujemnym ładunkiem rdzenia i najsilniejszą tendencją do indukowania fazy SmA.

Tab. 122. Suma ładunków cząstkowych atomów węgla w rdzeniu.

Związek	n	-Y	q_c [e]
I.Y.n	4	-OCF ₃	-0,85
		-F	-0,86
		-NCS	-0,88
VII.Y.n	3	-OCF ₃	-0,85
		-F	-0,86
		-NCS	-0,88
		-CN	-0,89
	4	-OCF ₃	-0,85
		-F	-0,86
		-NCS	-0,88



Rys. 106. Potencjał elektrostatyczny związków VII.Y.3 (a), VIII.Y.3 (b),
 $Y = -OCF_3, -NCS, -CN, -F, -H$.

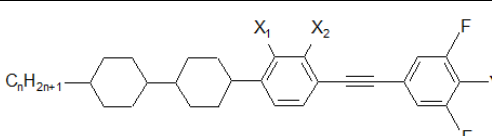
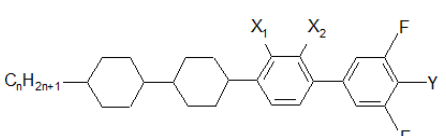
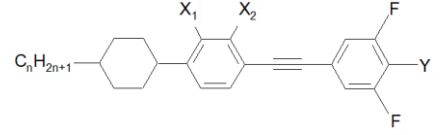
Porównanie potencjału elektrostatycznego na powierzchni van der Waalsa dla związków VII.Y.3 i VIII.Y.3 różniących się grupą terminalną Y przedstawiono na Rys. 106, gdzie obszary zaznaczone kolorem czerwonym odznaczają się ujemnym potencjałem elektrostatycznym, a te zaznaczone kolorem niebieskim potencjałem dodatnim. Zarówno dla związków VII.Y.3, jak i VIII.Y.3 dodatni potencjał w obszarze pierścieni fenyłowych zwiększa się ze zwiększaniem się polarności grupy terminalnej.

8.5.2. Wpływ podstawników lateralnych

Wprowadzenie lateralnych atomu fluoru do rdzenia cząsteczki wywiera wpływ na rozkład ładunków cząstkowych w rdzeniu. W przypadku związków z podstawnikami lateralnymi $X_1, X_2 = -F$ lub $-H$ (Tab. 123) zastąpienie dwóch atomów wodoru atomami fluoru powoduje zmianę ładunków cząstkowych atomów węgla przy tych podstawnikach (q_{C1}, q_{C2}) z ujemnych na dodatnie oraz zmniejszenie sumy ujemnego ładunku w rdzeniu o ok. 87,1-94,3% (mniejsza

zmiana następuje w przypadku wprowadzenia jednego atomu fluoru i wynosi 71,1% dla związków XI.OCF3.5 i XII.OCF3.5).

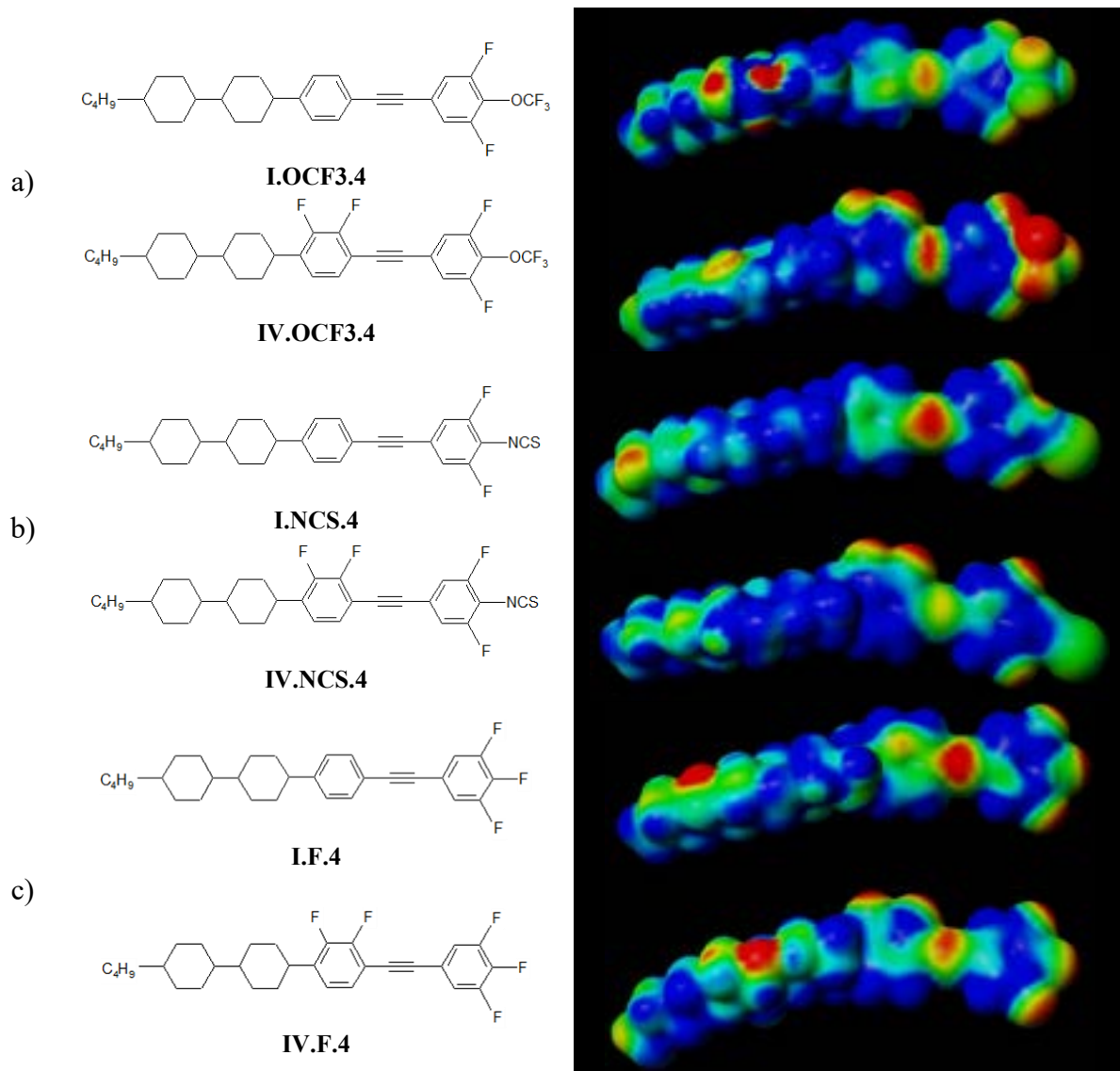
Tab. 123. Porównanie ładunków cząstkowych atomów węgla, do których przyłączone są atomy fluoru, dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej.

Związek	q_{C1} [e]	q_{C2} [e]	Ładunek rdzenia [e]	
 I.Y.n ($X_1, X_2 = -H$) IV.Y.n ($X_1, X_2 = -F$)	I.OCF3.4	-0,38	-0,35	-0,85
	IV.OCF3.4	0,10	0,20	-0,11
	I.F.4	-0,38	-0,34	-0,86
	IV.F.4	0,10	0,20	-0,12
	I.NCS.4	-0,38	-0,34	-0,88
	IV.NCS.4	0,10	0,20	-0,05
 VII.Y.n ($X_1, X_2 = -H$) VIII.Y.n ($X_1, X_2 = -F$)	VII.OCF3.3	-0,39	-0,34	-0,86
	VIII.OCF3.3	0,11	0,20	-0,08
	VII.OCF3.4	-0,39	-0,34	-0,85
	VIII.OCF3.4	0,11	0,21	-0,08
	VII.F.3	-0,40	-0,34	-0,86
	VIII.F.3	0,11	0,20	-0,09
	VII.CN.3	-0,39	-0,33	-0,89
	VIII.CN.3	0,11	0,21	-0,11
 XI.Y.n ($X_1, X_2 = -H$) XII.Y.n ($X_1 = H, X_2 = -F$) XIII.Y.n ($X_1, X_2 = -F$)	XI.OCF3.5	-0,32	-0,36	-0,85
	XII.OCF3.5	-0,56	0,31	-0,25
	XIII.OCF3.5	0,10	0,20	-0,11

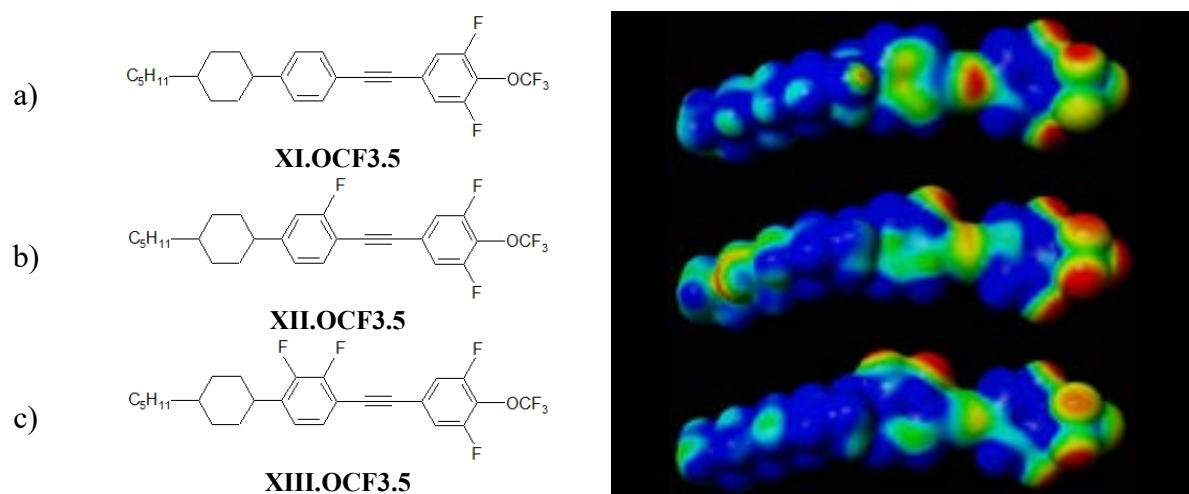
Potencjał elektrostatyczny dla związków różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia atomami fluoru, I.OCF3.4 i IV.OCF3.4 został przedstawiony na Rys. 107a, W przypadku związku I.OCF3.4, ujemny potencjał występuje w obszarze terminalnej grupy trifluorometoksyłowej, atomów fluoru znajdujących się w pozycjach orto- względem grupy terminalnej $-OCF_3$, a także wiązania potrójnego. Pierścień fenyłowy podstawiony polarną grupą terminalną charakteryzuje się dodatnim potencjałem. Związek IV.OCF3.4, którego rdzeń jest lateralnie podstawiony dwoma atomami fluoru, charakteryzuje się dodatnim potencjałem elektrostatycznym obu pierścieni fenyłowych. Zwiększeniu się potencjału elektrostatycznego w rdzeniu związku IV.OCF3.4 w porównaniu z I.OCF3.4 towarzyszy zmniejszenie się tendencji do indukowania fazy SmA w układzie z bistolanem A.5.5. W porównaniu ze związkami z terminalną grupą $-OCF_3$, związki z grupą $-NCS$ (Rys. 107b) charakteryzują się większym potencjałem elektrostatycznym w obszarze polarnej grupy terminalnej. Podobnie,

jak związek I.OCF3.4, związek I.NCS.4 odznacza się dodatnim potencjałem w pierścieniu fenylowym podstawionym grupą terminalną. Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki dwoma atomami fluoru prowadzi do zwiększenia potencjału pierścienia fenylowego, do którego są przyłączone te atomy fluoru. Związek IV.NCS.4, odznacza się jednocześnie słabszą zdolnością do indukowania fazy SmA od związku I.NCS.4. Podobny wpływ lateralnego podstawienia rdzenia atomami fluoru na potencjał elektrostatyczny i indukcję fazy SmA występuje w przypadku związków z atomem fluoru w pozycji terminalnej, I.F.4 i IV.F.4 (Rys. 107c).

Potencjał elektrostatyczny cykloheksylotolanów z terminalną grupą trifluorometoskylową XI-XIII.OCF3.5 różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia cząsteczki atomami fluoru porównano na Rys. 108a-c. Każdy z nich odznacza się dodatnim potencjałem pierścienia fenylowego podstawionego grupą $-OCF_3$. Podstawienie drugiego pierścienia fenylowego kolejno jednym (XII.OCF3.5) i dwoma (XIII.OCF3.5) atomami fluoru prowadzi do stopniowego zwiększania się dodatniego potencjału tego pierścienia, a także zmniejszania potencjału ujemnego obszaru wiązania potrójnego węgiel-węgiel. Widoczne jest znaczne zwiększenie ujemnego potencjału elektrostatycznego w miejscach zajmowanych przez lateralne atomy fluoru. Zmianom tym towarzyszy zmniejszenie się tendencji związków do indukowania fazy SmA w układach ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi, przykładowo T_{max} w układach XI.OCF3.5-A.5.5, XII.OCF3.5-A.5.5 oraz XIII.OCF3.5-A.5.5 to odpowiednio: 128, 121 i 108°C.



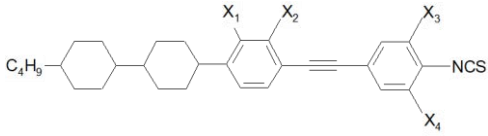
Rys. 107. Potencjał elektrostatyczny związków I.OCF3.4, IV.OCF3.4 (a), I.NCS.4, IV.NCS.4 (b), I.F.4, IV.F.4 (c).



Rys. 108. Potencjał elektrostatyczny związków XI.OCF3.5 (a), XII.OCF3.5 (b) i XIII.OCF3.5 (c).

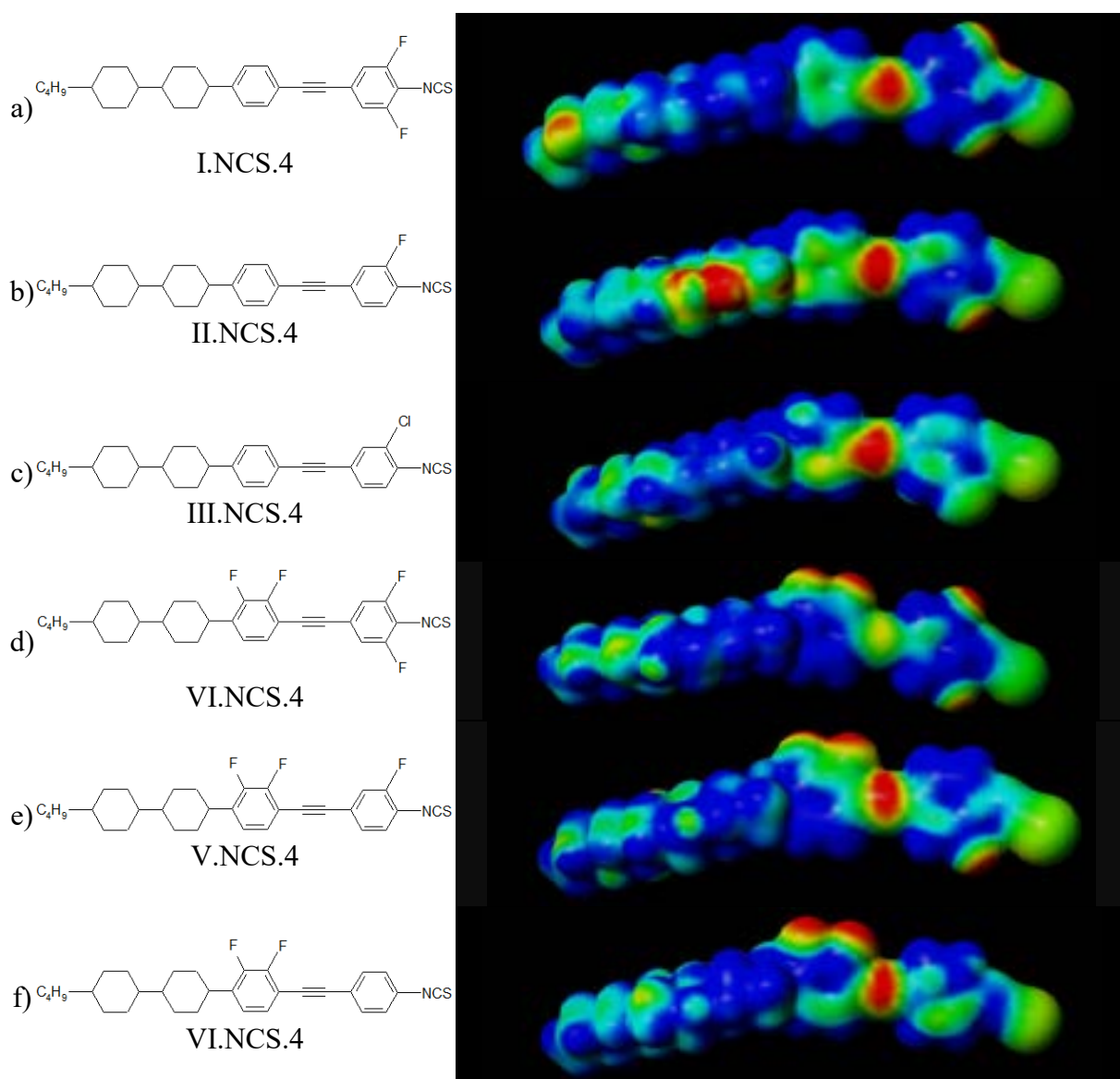
Porównanie sumy ładunków rdzenia w związkach I-VI.NCS.4 przedstawiono w Tab. 124. W przypadku związków, których rdzenie nie są lateralnie podstawione atomami fluoru (I- III.NCS.4) wprowadzenie drugiego atomu fluoru w pozycję orto- względem grupy terminalnej -NCS (I, II.NCS.4) prowadzi do zmniejszenia się ładunku ujemnego rdzenia o 32% i niewielkiego zmniejszenia się indukcji fazy SmA (o 2,4%), a zastąpienie atomu fluoru atomem chloru skutkuje zmniejszeniem się ładunku ujemnego o 14,5% i znacznym zmniejszeniem się indukcji fazy SmA (12,7%). W przypadku związków, których rdzenie są lateralnie podstawione dwoma atomami fluoru (IV-VI.NCS.4) wprowadzenie jednego lub dwóch atomów fluoru w pozycję orto- również powoduje zmniejszenie się sumy ładunków ujemnych w rdzeniu, ale tym razem towarzyszy temu zwiększanie się indukcji fazy SmA.

Tab. 124. Suma ładunków cząstkowych atomów węgla w rdzeniu izotiocyanianów różniących się podstawnikami lateralnymi.

Związki	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Ładunek rdzenia [e]	T _{max} [°C]	
	I.NCS.4	-H	-H	-F	-F	-0,88	200,0
	II.NCS.4	-H	-H	-F	-H	-1,15	205,0
	III.NCS.4	-H	-H	-Cl	-H	-0,98	179,0
	IV.NCS.4	-F	-F	-F	-F	-0,05	178,4
	V.NCS.4	-F	-F	-F	-H	-0,50	168,0
	VI.NCS.4	-F	-F	-H	-H	-0,54	162,0

Zmiany potencjału elektrostatycznego bicykloheksylotolanów I-VI.NCS.4 z terminalną grupą izotiocyanianową, różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia cząsteczek atomami fluoru lub chloru zostały zilustrowane na Rys. 109a-f. Wymienione związki charakteryzują się znacznym ujemnym potencjałem elektrostatycznym w obszarze wiązania potrójnego. Związki I.NCS.4 i II.NCS.4 (Rys. 109a, b), których rdzenie jest podstawione atomami fluoru w pozycjach orto- względem grupy izotiocyanianowej, odznaczają się dodatnim potencjałem elektrostatycznym pierścienia fenyłowego podstawionego grupą -NCS i silną tendencją do indukowania fazy SmA (T_{max} w układach I.NCS.4-A.5.5 i II.NCS.4-A.5.5 wynoszą odpowiednio 200 oraz 205°C). Związki IV-VI.NCS.4 (Rys. 109d-f), których rdzenie są lateralnie podstawione dwoma atomami fluoru, odznaczają się dodatnim potencjałem elektrostatycznym pierścienia podstawionego lateralnie oraz mniejszą tendencją do indukowania fazy SmA w porównaniu ze związkami I, II.NCS.4. (T_{max} w układach IV.NCS.4-A.5.5, V.NCS.4-A.5.5 i VI.NCS.4-A.5.5 to odpowiednio 178,4; 162 i 138°C).

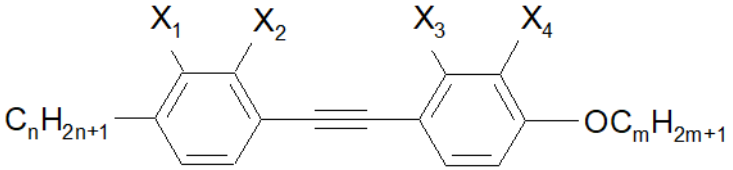
W przypadku związku II.NCS.4 podstawionym jednym atomem fluoru widoczna jest znaczny ujemny potencjał elektrostatyczny w miejscu tego podstawnika, a zastąpienie go atomem chloru (związek III.NCS.4, Rys, 110c) prowadzi do jego zwiększenia i zmniejszenia dodatniego potencjału rdzenia, co prowadzi do zmniejszenia tendencji tego związku do indukowania fazy SmA. Związek podstawiony atomem chloru odznacza się mniejszym ujemnym potencjałem elektrostatycznym w miejscu tego podstawnika niż związek z atomem fluoru (związki II, III.NCS.4, Rys. 109b, c) i powoduje słabszą indukcję fazy SmA.



Rys. 109. Potencjał elektrostatyczny związków I.NCS.4 (a), II.NCS.4 (b), III.NCS.4, (c), IV.NCS.4 (d), V.NCS.4 (e) i VI.NCS.4 (f).

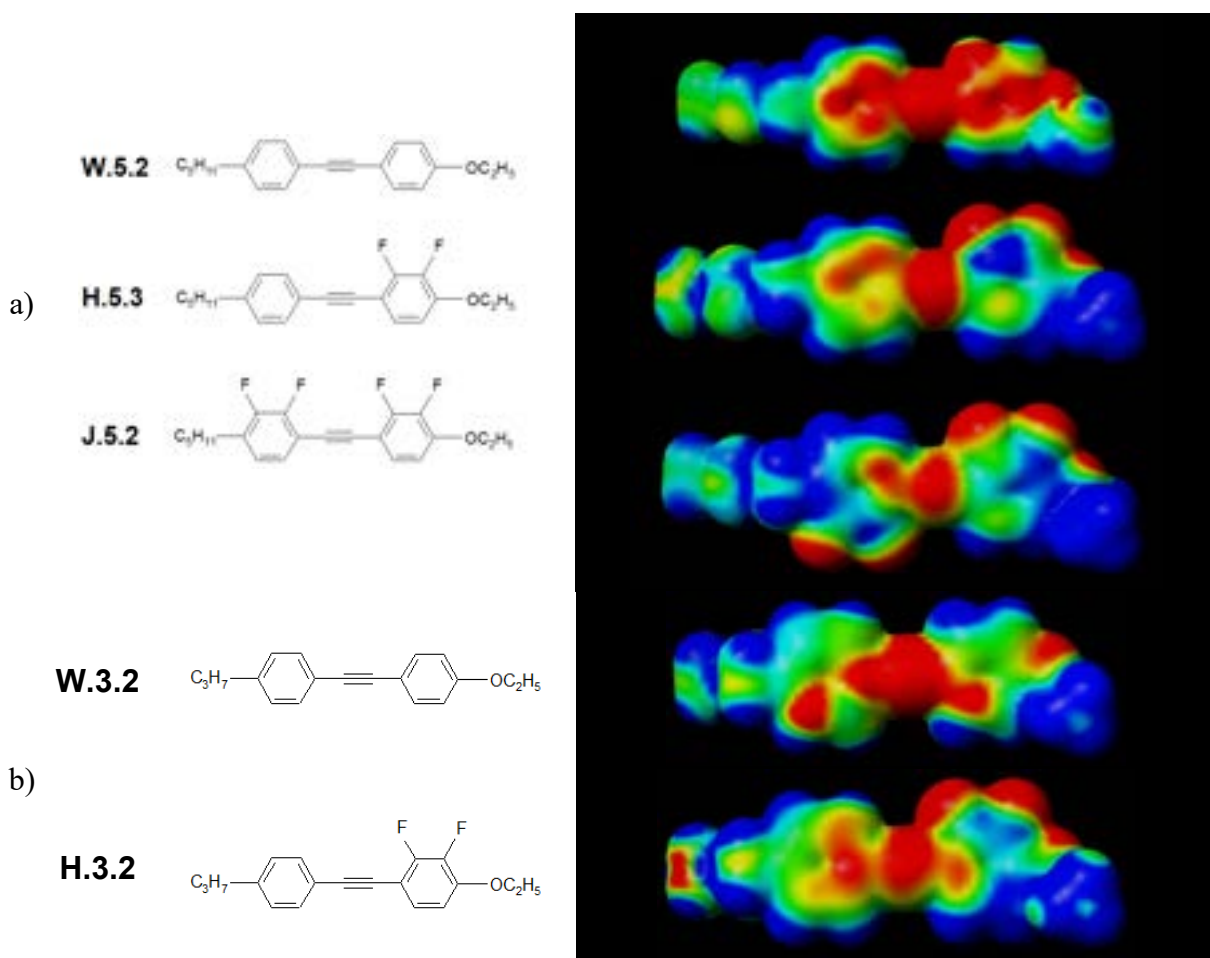
Wpływ podstawników lateralnych na wartości ładunków cząstkowych atomów węgla w rdzeniu był również analizowany dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi (Tab. 125). Zastąpienie dwóch atomów wodoru atomami fluoru (tolany W.n.2 i H.n.2, n=3, 5) powoduje zmianę wartości ładunków cząstkowych atomów węgla podstawionych tymi atomami z ujemnych na dodatnie, zmniejszenie sumy ujemnych ładunków rdzenia o ok. 45% i zmniejszenie indukcji fazy SmA o 17,3-20,7%. Natomiast zastąpienie czterech atomów wodoru atomami fluoru (W.5.2, J.5.2) powoduje większe zmniejszenie sumy ujemnych ładunków rdzenia (o ok. 73,8%) oraz indukcji (o 33,1%). Zastąpienie lateralnego atomu fluoru grupą -CN (terfenyle C.5.5 i T.5.5) także prowadzi do zmniejszenia sumy ujemnych ładunków rdzenia (o ok. 0,01 e, 0,8%) i indukcji fazy SmA (o 10 stopni w układach ze związkiem XI.OCF3.5).

Tab. 125. Porównanie ładunków cząstkowych węgla, do których przyłączone są podstawniki lateralne (X= -F, -H) w związkach z niepolarnymi grupami terminalnymi.

Związek									
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	C ₁ [e]	C ₂ [e]	C ₃ [e]	C ₄ [e]	Ładunek rdzenia [e]
W.3.2	-H	-H	-H	-H	-0,33	-0,35	-0,33	-0,33	-1,70
H.3.2	-H	-H	-F	-F	-0,32	-0,34	0,18	0,14	-0,93
W.5.2	-H	-H	-H	-H	-0,33	-0,35	-0,33	-0,33	-1,70
H.5.2	-H	-H	-F	-F	-0,33	-0,35	0,18	0,14	-0,92
J.5.2	-F	-F	-F	-F	0,16	0,18	0,18	0,14	-0,44

Lateralne podstawienie rdzenia wpływa również na potencjał elektrostatyczny związków z niepolarnymi grupami terminalnymi. Struktury tolanów W.5.2, H.5.2 i J.5.2 różniących się lateralnym podstawieniem rdzenia cząsteczek atomami fluoru oraz porównanie ich potencjału elektrostatycznego przedstawiono na Rys. 110a. Dla tych związków występuje ujemny potencjał w obszarze wiązania potrójnego węgiel-węgiel i dodatni potencjał w obszarze terminalnych łańcuchów alkilowych. Wraz ze zwiększaniem się liczby atomów fluoru w pozycjach lateralnych zmniejszeniu ulega obszar ujemnego potencjału elektrostatycznego. Zmianom tym towarzyszy zmniejszanie się zdolności wymienionych tolanów do indukowania fazy SmA w układach ze związkami z terminalną grupą polarną, w układach XI.OCF3.5-W.5.2,

XI.OCF₃.5-H.5.2 oraz XI.OCF₃.5-J.5.2 maksymalna temperatura występowania fazy SmA wynosi odpowiednio: 118, 96 i 79°C.



Rys. 110. Potencjał elektrostatyczny związków: W.5.2, H.5.2, J.5.2 (a), W.3.2, H.3.2 (b).

8.5.3. Wpływ obecności wiązania potrójnego

Usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia cząsteczek powoduje niewielkie zwiększenie się ładunków cząstkowych dla związków z grupami -OCF₃, -NCS, -F (związki I.Y.n i VII.n, Tab. 122). W przypadku związków z terminalną grupą izotiocyanianową usunięciu wiązania potrójnego towarzyszy zmiana znaku ładunku cząstkowego z ujemnego na dodatni bądź równy zero. W Tab. 126 porównano sumy ładunków atomów węgla w rdzeniach cząsteczek związków różniących się obecnością wiązania potrójnego. Usunięcie wiązania potrójnego w związkach z terminalną grupą -OCF₃, -NCS lub atomem fluoru nie powoduje zmiany sumy ładunków. W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi widoczne są zmiany – usunięcie wiązania potrójnego powoduje zmniejszenie sumy ładunku ujemnego w rdzeniu o 1,6-5,2%.

Tab. 126. Porównanie sumy ładunków cząstkowych w rdzeniu związków różniących się obecnością wiązania potrójnego.

Związki		Ładunek rdzenia [e]	Ładunek rdzenia [e]
I.OCF3.4	VII.OCF3.4	-0,85	-0,85
I.OCF3.5	VII.OCF3.5	-0,86	-0,86
I.F.4	VII.F.4	-0,86	-0,86
I.NCS.4	VII.NCS.4	-0,88	-0,88
I.NCS.5	VII.NCS.5	-0,88	-0,88
XI.NCS.5	XVI.NCS.5	-0,88	-0,88
H.5.2	M.5.2	-0,92	-0,88
H.5.4	M.5.4	-0,93	-0,88
R.5.5	T.5.5	-1,84	-1,81

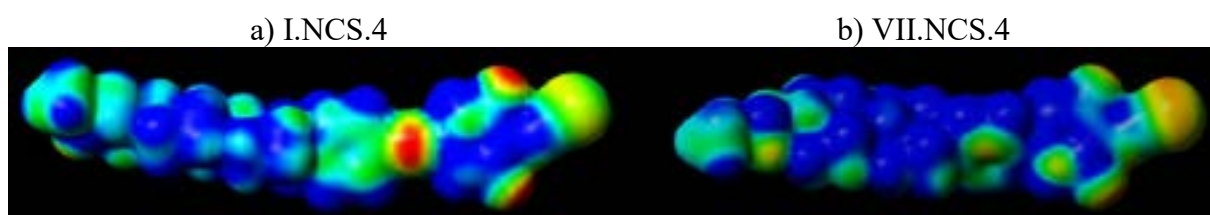
8.5.4. Podsumowanie wpływu ładunków cząstkowych i potencjału elektrostatycznego na indukcję fazy SmA

Rodzaj polarnej grupy terminalnej związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej wywiera znaczący wpływ na ładunki cząstkowe atomów węgla w rdzeniu cząsteczkowym oraz na rozkład potencjału elektrostatycznego cząsteczki. Zwiększanie się polarności grupy terminalnej prowadzi do zmniejszenia się wartości ładunku cząstkowego atomu węgla w rdzeniu podstawionego tą grupą oraz do zmniejszenia się ujemnego potencjału rdzenia cząsteczki. W efekcie związki wykazują silniejsze właściwości elektrono-akceptorowe, co sprzyja silniejszej indukcji fazy SmA w wyjątkiem związków zdolnych do dimeryzacji (z terminalną grupą -CN).

Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki, związków z polarnymi grupami terminalnymi, atomami fluoru również powoduje, że ujemny potencjał rdzenia cząsteczki ulega zmniejszeniu. Jednak indukcja fazy SmA zmniejsza się, ponieważ taka modyfikacja struktury prowadzi jednocześnie do zmniejszenia się sił dyspersyjnych pomiędzy cząsteczkami. W przypadku związków z niepolarnymi grupami terminalnymi obecność polarnych podstawników lateralnych również zmniejsza ujemny potencjał rdzenia cząsteczki, a związek przejawia słabsze właściwości elektrono-donorowe. Powoduje to zmniejszenie się jego tendencji do indukowania fazy SmA.

Wiązanie potrójne jest elementem struktury związków odznaczającym się znacznym ujemnym potencjałem elektrostatycznym. Jego obecność w rdzeniu cząsteczek związków z niepolarnymi grupami terminalnymi prowadzi do zwiększenia się sumy ładunków ujemnych w rdzeniu cząsteczkowym oraz do zwiększenia się indukcji fazy SmA. W przypadku związków

z polarnymi grupami terminalnymi obecność wiązania potrójnego nie wpływa na sumę ładunków cząstkowych w rdzeniu, ale ma wpływ na rozkład ładunków w cząsteczce (Rys. 111). Jeśli grupą terminalną jest grupa -NCS o dużej polaryzowalności, to obecność wiązania potrójnego w rdzeniu cząsteczkowym powoduje zmniejszenie polarności tej grupy i związek odznacza się słabszymi właściwościami elektrono-akceptorowymi. Efektem jest słabsza tendencja tolanów z terminalną grupą -NCS do indukowania fazy SmA w porównaniu z bifenyłami z tą sama grupą terminalną.



Rys. 111. Potencjał elektrostatyczny związków: I.NCS.4 (a) i VII.NCS.4 (b).

8.6. Energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami

Entalpie tworzenia obliczone metodą MM3 dla związków z polarnymi grupami terminalnymi (VII.F.3, XI.NCS.5, XIII.OCF3.5 i XVI.CN.5), związków z niepolarnymi grupami terminalnymi (W.5.2, A.5.5, H.5.n i R.5.5) i sumę entalpii dla par związków stanowiących badane układy (odpowiednio E_{A+B}) zestawiono w Tab. 127. W Tab. 128 podano wartości energii dla poszczególnych kompleksów - układów dwóch cząsteczek złożonych z cząsteczki związku z polarną grupą terminalną i cząsteczki związku z niepolarnymi grupami terminalnymi E_{A-B} . Przykładową zależność energii potencjalnej od odległości między cząsteczkami dla związków XIII.OCF3.5 i W.5.2 przedstawiono na Rys. 112. W tym przypadku minimalna energia układu (odpowiadająca E_{A-B}) zostaje osiągnięta przy odległości pomiędzy cząsteczkami wynoszącej 5,1 nm. Energię tworzenia kompleksu E_{compl} wyrażono jako różnicę pomiędzy energią układów a sumą energii pojedynczych związków tworzących dany układ (wzór 39) i zestawiono w Tab. 129.

$$E_{compl} = E_{A-B} - (E_A + E_B) \quad (39)$$

Otrzymane wyniki wskazują, że we wszystkich przypadkach energia układu jest niższa niż suma energii izolowanych cząsteczek, a zmniejszenie energii mieści się w zakresie 42-80 kJ/mol. Zależność T_{max} zmierzonego dla tych układów od E_{compl} przedstawiono na Rys. 113. W układach wartości T_{max} zmniejszają się wraz ze zmniejszaniem się różnicy energii między energią układu a sumą energii izolowanych cząsteczek. W przypadku układów związków z najdłuższymi rdzeniami (czteropierścieniowego związku VII.F.3 z trójpierścieniowymi

związkami A.5.5 i R.5.5) wartości T_{\max} są wyższe niż dla związków trójpierścieniowych przy takiej samej wartości E_{compl} .

Wyniki obliczeń energii układów zawierających dwie cząsteczki tego samego związku oraz sumę energii dwóch izolowanych cząsteczek zamieszczono w Tab. 130. Dla wszystkich związków energia dwucząsteczkowego układu jest niższa od sumy energii dwóch cząsteczek. W przypadku związków z terminalnymi grupami polarnymi uwzględniono równoległą oraz antyrównoległą orientację cząsteczek, jednak tylko w przypadku związku z terminalną grupą -CN orientacja antyrównoległa jest korzystniejsza energetycznie. Zmniejszenie się energii ΔE w układzie złożonym z dwóch cząsteczek związku z polarną grupą terminalną jest mniejsze niż E_{compl} w układach tego związku ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi. Wynika z tego, że tworzenie asocjatów z cząsteczek związku z polarną grupą terminalną i związku z niepolarnymi grupami terminalnymi jest korzystniejsze niż tworzenie asocjatów z dwóch cząsteczek związku z polarną grupą terminalną.

Tab. 127. Energia związków i suma energii [kJ/mol].

		A.5.5	H.5.n	R.5.5	W.5.2
		64,43	49,95 (n=2) 56,13 (n=3) 62,80 (n=4)	69,22	25,05
VII.F.3	146,77	211,20	196,72 (n=2)	216,00	171,82
XI.NCS.5	109,23	173,66	172,03 (n=4)	178,45	134,28
XIII.OCF3.5	81,34	145,77	137,48 (n=3)	150,57	106,39
XVI.CN.5	35,11	99,53	97,90 (n=4)	104,33	60,15

Tab. 128. Energia układów [kJ/mol].

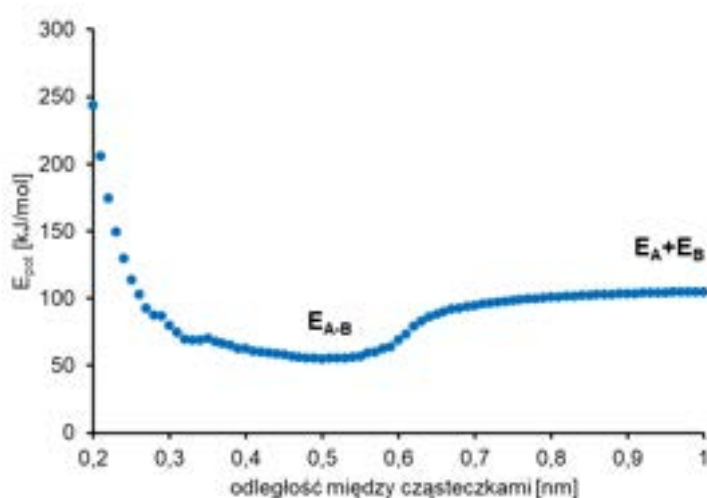
	A.5.5	H.5.n	R.5.5	W.5.2
VII.F.3	146,00	143,59	146,47	109,92
XI.NCS.5	109,15	123,75	107,47	88,94
XIII.OCF3.5	82,26	89,22	70,17	54,97
XVI.CN.5	50,56	53,11	25,56	18,10

Tab. 129. Zestawienie wartości E_{compl} [kJ/mol].

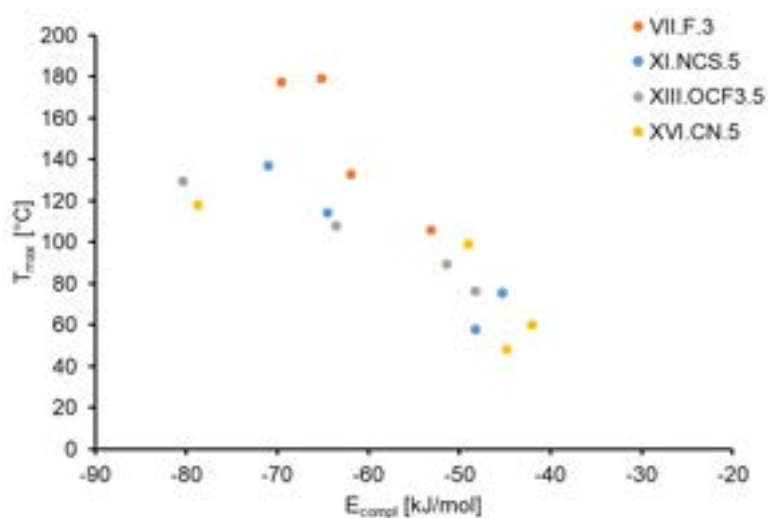
Związek	A.5.5	H.5.n	R.5.5	W.5.2
VII.F.3	-65,20	-53,13	-69,52	-61,90
XI.NCS.5	-64,50	-48,27	-70,99	-45,34
XIII.OCF3.5	-63,51	-48,25	-80,40	-51,43
XVI.CN.5	-48,98	-44,79	-78,77	-42,05

Tab. 130. Energia dwóch cząsteczek jednego związku [kJ/mol].

Związek	Energia	Suma	Układ		ΔE	
			Równoległe	Antyrównoległe	Równoległe	Antyrównoległe
VII.F.3	146,77	293,54	245,07	245,78	-48,47	-47,76
XI.NCS.5	109,23	218,46	172,49	178,53	-45,97	-39,93
XIII.OCF3.5	81,34	162,69	116,26	119,93	-46,43	-43,43
XVI.CN.5	35,11	70,21	35,02	30,64	-35,19	-39,57
A.5.5	64,43	128,86	58,44		-70,42	
H.5.2	49,95	99,91	50,17		-49,74	
H.5.3	56,13	112,26	64,41		-47,85	
H.5.4	62,80	125,59	71,93		-53,66	
R.5.5	69,22	138,45	34,56		-103,89	
W.5.2	25,05	50,10	11,39		-38,71	



Rys. 112. Zależność energii potencjalnej od odległości między cząsteczkami dla związków XIII.OCF3.5 i W.5.2.



Rys. 113. Zależność T_{max} od E_{compl} dla układów z różnymi związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej.

Podsumowanie

W większości badanych układów związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej zaobserwowano występowanie indukcji fazy SmA. Na podstawie badania mieszalności w dwuskładnikowych układach określono wpływ poszczególnych elementów struktury związków na temperaturowo-stężeniowy zakres fazy SmA. Zarówno dla związków o dodatniej, jak i ujemnej anizotropii dielektrycznej na zmniejszenie indukcji fazy SmA w największym stopniu wpływa usunięcie z rdzenia cząsteczki pierścienia fenyłowego lub cykloheksylowego. Przykładowo, usunięcie pierścienia fenyłowego z rdzenia czteropierścieniowych związków z terminalną grupą $-OCF_3$ niepodstawionych lateralnie atomami fluoru powoduje zmniejszenie się indukcji o ok. 100-120 stopni (w układach z A.5.5), natomiast usunięcie pierścienia cykloheksylowego wiąże się ze zmniejszeniem indukcji o 106 stopni. Usunięcie pierścienia fenyłowego lub cykloheksylowego z rdzenia trójpierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej prowadzi do zaniku indukcji fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5. Taka sama modyfikacja struktury trójpierścieniowych związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej prowadzi do zmniejszenia się indukcji o kilkadziesiąt stopni (w układach z XI.OCF3.5).

Usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do mniejszego zmniejszenia się indukcji, wynoszącego ok. 9-12 stopni dla układów czteropierścieniowych związków z terminalną grupą $-OCF_3$ niepodstawionych lateralnie atomami fluoru (I.OCF3.n i VII.OCF3.n) ze związkiem A.5.5. W przypadku związków trójpierścieniowych lub tych, których rdzenie są podstawione atomami fluoru to zmniejszenie jest większe ($20-35^\circ C$). Wśród związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej wyjątek stanowią związki z terminalną grupą $-NCS$, dla których usunięcie wiązania potrójnego prowadzi do zwiększenia się indukcji fazy SmA. Usunięcie wiązania potrójnego z rdzenia dwu- i trójpierścieniowych związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o ok. 20-30 stopni (w układach z XI.OCF3.5).

W przypadku obu grup badanych związków lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki atomami fluoru powoduje zmniejszenie się temperaturowo-stężeniowego zakresu występowania fazy SmA, a zmniejszenie to jest tym większe, im większa liczba lateralnych atomów fluoru zostaje wprowadzona do rdzenia cząsteczki. Dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej usunięcie atomów fluoru z pozycji orto- względem polarnej grupy terminalnej powoduje zwiększenie się indukcji jedynie w przypadkach, kiedy związki nie są podstawione lateralnie atomami fluoru (dla I.NCS.4 i II.NCS.4 oraz dla XVIII.OCF3.3 i XIX.OCF3.3).

Skrócenie łańcucha alkilowego w małym stopniu wpływa na zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Zmniejszenie długości łańcucha czteropierścieniowych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej z 5 do 2 atomów węgla jest mniejsze dla związków, których rdzenie nie są podstawione atomami fluoru (w układach ze związkiem A.5.5 zmniejszenie wynosi 24-26 stopni dla I.OCF3.n, VII.OCF3.n i VII.NCS.n i ponad 30 stopni dla związków lateralnie podstawionych atomami fluoru). Takie samo skrócenie łańcucha związków trójpierścieniowych (XI.OCF3.n) powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA o ok. 30 stopni w układach z tolanami podstawionymi dwoma atomami fluoru (H.5.m, m=2-4) i o ok. 20 stopni w układach z tolanami podstawionymi czterema atomami fluoru (K.3.m, m=3-5). Dla związków z terminalną grupą -OCF₃ zaobserwowano, że indukcja zmniejsza się nieznacznie dla długości łańcucha alkilowego n=5-3, natomiast skrócenia łańcucha z 3 do 2 atomów węgla powoduje większe zmniejszenie się indukcji. W przypadku związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej skrócenie łańcucha alkilowego n tolanów H.n.m (m=2-4) i łańcucha alkilowego m tolanów K.3.m z 5 do 3 atomów węgla powoduje zmniejszenie indukcji zaledwie o kilka stopni w układach z XI.OCF3.5. Większe zmniejszenie indukcji następuje w układach K.3.m z dłuższym związkiem o dodatniej anizotropii dielektrycznej, I.OCF3.3, i wynosi 19,9°C. Skrócenie terminalnego łańcucha alkoksylowego związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej z 4 do 2 atomów węgla również wywiera mały wpływ na indukcję fazy SmA, przykładowo w układach XI.OCF3.5-H.5.m i XI.OCF3.5-M.5.m indukcja zmniejsza się odpowiednio o 4,5 i 13,0 stopni.

Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej, które różnią się grupą terminalną Y wykazują różną tendencję do indukowania fazy SmA. Najsilniejszą indukcję powodują związki z terminalną grupą -OCF₃, natomiast znacznie słabszą tendencją do indukowania fazy SmA odznaczają się związki, dla których Y = -CN, -F, -H. Związki z terminalną grupą -NCS powodują silną indukcję fazy SmA w układach ze związkiem A.5.5, natomiast w innych układach z tolanami i terfenylami indukcja jest znacznie słabsza.

W układach z trójpierścieniowymi związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej zaobserwowano jedynie indukcję fazy SmA, natomiast w układach ze związkami czteropierścieniowymi wystąpiły przypadki indukcji dwóch faz ciekłokrystalicznych: SmA i SmC (VII.F.3-A.5.5) oraz SmA i SmE (np. VII.OCF3-C.5.5, I.OCF3.3-W.5.2).

W celu potwierdzenia indukcji fazy SmA wykonano pomiary kalorymetryczne i rentgenowskie. Pomiary entalpii przemiany fazowej SmA-N w układzie XIII.OCF3.5-H.5.3 wykazały, że entalpia tej przemiany jest maksymalna dla stężenia, przy którym występuje T_{max} i jest mniejsza dla stężeń, przy których indukcja jest słabsza. Pomiary rozpraszania

promieniowania rentgenowskiego wykonane dla mieszanin związków o różnej polarności wykazały, że we wszystkich przypadkach indukowaną fazą jest monowarstwowa faza smektyczna A.

Na podstawie wykonanych obliczeń widać, że wiele zależności pomiędzy strukturą związków a indukcją fazy SmA można wyjaśnić zmianą długości cząsteczek. Skrócenie cząsteczki badanych związków następuje na skutek usunięcia pierścienia fenyloвого, cykloheksyloвого, wiązania potrójnego lub skrócenie łańcucha niepolarnego. Usunięcie dłuższego elementu struktury prowadzi do większego zmniejszenia indukcji fazy SmA. Skrócenie cząsteczki poprzez usunięcie pierścienia fenyloвого lub cykloheksyloвого, a także skrócenie łańcucha alkilowego lub alkoksyloвого we wszystkich analizowanych przypadkach prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA. Usunięcie z rdzenia cząsteczki wiązania potrójnego również powoduje jej skrócenie, ale w przypadku związków z terminalną grupą -NCS nie powoduje to zmniejszenia, tylko zwiększenie indukcji. Nie wszystkie przypadki zmiany indukcji można więc wyjaśnić zmianą długości cząsteczki. Inne przypadki, których nie można wyjaśnić zmianą długości cząsteczek to różnice w tendencji do indukowania fazy SmA związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniących się grupą terminalną Y, czy związków o takiej samej długości różniących się podstawnikami lateralnymi (np. I.OCF3.5 i IV.OCF3.5 lub R.5.5 i S.5.5).

Aby wyjaśnić różnice temperaturowo-stężeniowego zakresu fazy SmA w układach ze związkami różniącymi się lateralnym podstawieniem rdzenia atomami fluoru lub grupami -CN przeanalizowano zmianę szerokości cząsteczek tych związków. Dla związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, których rdzenie nie są podstawione lateralnie dwoma atomami fluoru (I.NCS.4, XVIII.OCF3.3) usunięcie jednego lub dwóch atomów fluoru prowadzi do zmniejszenia się szerokości i tym samym do zwiększenia się wartości stosunku długości do szerokości l/s , co powoduje zwiększenie się indukcji fazy SmA. Zastąpienie atomu fluoru znajdującego się w pozycji orto- względem grupy terminalnej atomem chloru (II.NCS.4 i III.NCS.4) również powoduje zwiększenie się szerokości cząsteczki i zmniejszenie indukcji fazy SmA. Zwiększeniem się szerokości cząsteczki można również wytłumaczyć zmniejszenie się tendencji do indukowania fazy SmA w przypadku zastąpienia lateralnego atomu fluoru grupą -CN (terfenyle C.5.5 i T.5.5), usunięcia lateralnych atomów fluoru (tolany W.3.2 i H.3.2 oraz W.5.2 i H.5.2) lub zmiany sposobu podstawienia cząsteczki atomami fluoru z pozycji 2', 3' na 2', 5' (terfenyle C.3.3 i D.3.3). Zwiększenie się wartości l/s dla cząsteczek prowadzi do zwiększenia się sił dyspersyjnych i zmniejszenia się odległości między cząsteczkami, co powoduje silniejszą indukcję fazy SmA.

Zmiana parametru l/s pozwala na wyjaśnienie kolejnych przypadków zmiany tendencji związków do indukcji fazy SmA, ale nadal nie wszystkich. W przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej podstawionych dwoma atomami fluoru w pozycjach orto- względem grupy terminalnej Y podstawienie atomami fluoru drugiego pierścienia fenyłowego (np. związki I.OCF₃.5 i IV.OCF₃.5) nie zmienia wartości l/s , ale powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA. Podobnie jest w przypadku usunięcia atomów fluoru z pozycji orto- względem grupy Y i wprowadzenia atomów fluoru w pozycje lateralne drugiego pierścienia fenyłowego w cząsteczce (np. związki VII.OCF₃.3 i X.OCF₃.3). Dla izotiocyjanianów, których rdzenie są lateralnie podstawione atomami fluoru wprowadzenie dwóch atomów fluoru w pozycjach orto- względem grupy -NCS (IV.NCS.4 i VI.NCS.4) powoduje zmniejszenie się wartości parametru l/s , ale indukcja fazy w układach tych związków ze związkiem A.5.5 zwiększa się. Taka sama modyfikacja struktury bicykloheksylofenylu XIX.F.5 (związek XVIII.F.5) również powoduje zmniejszenie się wartości l/s , ale związek tylko podstawiony atomami fluoru powoduje indukcję fazy SmA. W przypadku związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej szerokość cząsteczki nie ulega zmianie dla niektórych par związków różniących się liczbą lateralnych atomów fluoru (np. H.5.2 i J.5.2 lub K.3.4 i L.3.4) lub grup cyjanowych (R.5.5 i S.5.5). Jednak te związki różnią się tendencją do indukowania fazy SmA w układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej.

Ze względu na to, że nie wszystkie przypadki można wyjaśnić kształtem cząsteczek wykonano obliczenia momentów dipolowych badanych związków. Dla wszystkich związków z polarną grupą terminalną składowa momentu dipolowego równoległa do długiej osi cząsteczki jest dominująca, natomiast dla związków z niepolarnymi grupami terminalnymi dominująca jest składowa prostopadła. W celu wyjaśnienia różnej tendencji do indukowania fazy SmA przez związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniące się grupą terminalną Y przeanalizowano wartości ich momentów dipolowych. Dla układów związków czteropierścieniowych I.Y.n, IV.Y, VII.Y.n i VIII.Y.n ze związkiem A.5.5 zwiększenie się polarności grupy terminalnej powoduje silniejszą indukcję fazy SmA dla związków, które nie tworzą stałych dipoli (tj. dla Y= -OCF₃, -NCS, -F, -H). Indukcja jest najsilniejsza dla momentu dipolowego wynoszącego 6,7-6,8 D dla bicykloheksylofentolanów oraz 5,7-6 D dla bicykloheksylobifenili. Dalsze zwiększanie polarności związków (przez wprowadzenie silnie polarnej grupy -CN jako grupę terminalną Y) powodowało zmniejszanie się indukcji w porównaniu ze związkami z grupą -OCF₃. Związki z grupą cyjanową, w przypadku których występują oddziaływania dipol-dipol pomiędzy cząsteczkami i możliwe jest tworzenie dimerów, zachowywały się w badanych układach, jak związki o małej polarności (Y= -F, -H)

i powodowały najsłabszą indukcję fazy SmA. Tworzenie dimerów nie jest czynnikiem sprzyjającym indukcji fazy SmA. Wpływ polarności związków na indukcję występuje również w układach z trójpierścieniowymi związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej, np. bardziej polarny związek XVIII.OCF₃.5 powoduje w układzie ze związkiem A.5.5 silniejszą indukcję niż mniej polarny XVIII.F.5. Jednak nie w każdym przypadku zwiększenie polarności grupy terminalnej skutkuje zwiększeniem się indukcji, przykładowo w układach VII.NCS.3-A.5.5 i VII.F.3-A.5.5 silniej polarny związek z grupą -NCS powoduje silniejszą indukcję, ale gdy same związki są mieszane z tolanami H.5.2 lub W.5.2, to mniej polarny związek z terminalnym atomem -F wykazuje silniejszą tendencję do indukowania fazy SmA. Indukcja fazy SmA zależy nie tylko od struktury jednego ze związków, ale również od tego, z jakim związkiem jest on mieszany.

W układach ze związkami o dodatniej anizotropii dielektrycznej różniącymi się polarnością zaobserwowano dodatkowo przesunięcie się x_{\max} w stronę większego stężenia związku o ujemnej anizotropii dielektrycznej wraz ze zwiększaniem się polarności tych związków, przykładowo dla układów VII.Y.3-A.5.5 x_{\max} to 0,3 uł. mol. A.5.5 dla Y= -H, 0,4 uł. mol. A.5.5 dla Y= -F, -NCS, OCF₃ i 0,6 uł. mol. A.5.5 dla Y= -CN. W przypadku układów ze związkiem o najmniejszej polarności, VIII.H.3, maksimum termicznej stabilności indukowanej fazy SmA występuje przy większym stężeniu związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej, ponieważ jest on słabym akceptorem elektronów. Natomiast w układach ze związkami o większej polarności (Y= -OCF₃, -NCS, -F) maksimum to występuje dla stężenia bliskiego stężeniu równomolowemu, co można tłumaczyć tworzeniem się kompleksów elektrono-donorowo-akceptorowych. Tworzone kompleksy nie są jednak silne, gdyż w badanych układach nie zaobserwowano występowania pasm absorpcji pochodzących od przeniesienia ładunków (CT – charge transfer). W przypadku układów ze związkiem z terminalną grupą -CN maksimum termicznej stabilności fazy SmA występuje przy małym stężeniu związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, co wskazuje na to, że tworzenie dimerów nie jest czynnikiem sprzyjającym indukcji fazy SmA i jest ona tworzona przy małej zawartości dimerów.

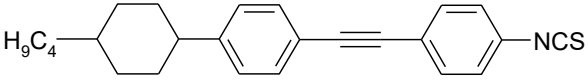
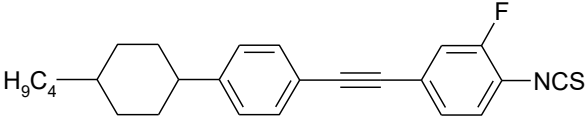
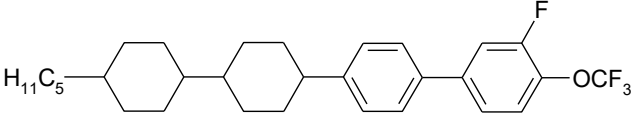
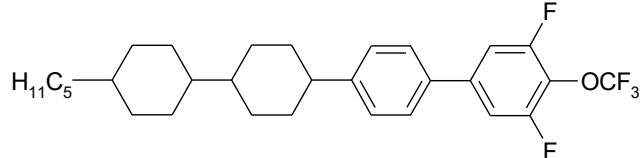
Innym elementem struktury związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej wpływającym na polarność jest obecność atomów fluoru w pozycjach orto- względem grupy terminalnej Y, która powoduje zwiększenie się wartości składowej równoległej momentu dipolowego. Prowadzi to do zwiększenia się indukcji w przypadku związków z lateralnymi atomami fluoru (IV-VI.NCS.4) lub związków o małej polarności (VIII.F.5 i XIX.F.5). Zwiększenie się polarności związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej powoduje, że mają one silniejsze właściwości elektrono-akceptorowe. Jednak obecność tych atomów fluoru wpływa również na

zwiększenie sił odpychania pomiędzy cząsteczkami, co w niektórych przypadkach prowadzi do zmniejszenia się indukcji fazy SmA (np. dla związków I.NCS.4 i II.NCS.4).

Zarówno dla związków o dodatniej, jak i ujemnej anizotropii dielektrycznej tendencja do indukowania fazy SmA ulega zmniejszeniu przy zwiększeniu się wartości składowej prostopadłej momentu dipolowego na skutek wprowadzenia polarnych podstawników lateralnych (-F, -CN), a indukcja jest tym słabsza, im więcej tych podstawników jest w cząsteczce (np. cykloheksyloleolany XI.OCF3.3, XII.OCF3.5 i XIII.OCF3.5, bicykloheksyloleolany II.NCS.4 i V.NCS.4, fenyleololany R.5.5 i S.5.5, toleolany K.3.4 i L.4.3 oraz H.5.2 i J.5.2). To wskazuje na większą rolę oddziaływań dipol induowany - dipol indukowany niż dipol - dipol indukowany dla tworzenia warstw smektycznych. Są jednak przypadki, gdy indukcja zwiększa się mimo zwiększenia się wartości składowej prostopadłej momentu dipolowego, np. dla związków różniących się podstawieniem rdzenia cząsteczki atomami fluoru w pozycjach 2', 3' i 2', 5' (terfenyle C.3.3 i D.3.3) czynnikiem decydującym jest wspomniana już wartość parametru l/s . Obecność atomów fluoru w pozycjach lateralnych prowadzi do zmniejszenia się sił dyspersyjnych pomiędzy cząsteczkami i do zwiększenia się odległości pomiędzy nimi, co powoduje zmniejszenie się indukcji fazy SmA.

Obecność atomów fluoru w pozycjach orto- do grupy terminalnej Y jest również istotna dla wyjaśnienia przyczyny indukcji fazy SmA w badanych układach. Badane w pracy związki polarne o dodatniej anizotropii dielektrycznej są strukturalnie podobne do związków tworzących fazy smektyczne, Tab. 131. Porównując związki 1 i 2 oraz 3 i 4 widać, że już obecność jednego atomu fluoru w pozycji orto- w przypadku związków z terminalną grupą -NCS i dwóch atomów fluoru w pozycji orto- w przypadku związków z grupą -OCF₃ powoduje, że cząsteczki nie chcą się organizować w warstwy. Badane związki, które mają dwa atomy fluoru w pozycji orto- same nie tworzą faz smektycznych ze względu na duże odległości między cząsteczkami. Dodatek związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej powoduje wzrost sił międzycząsteczkowych na skutek oddziaływań elektrono-donorowo-akceptorowych i oddziaływań dipol indukowany - dipol indukowany.

Tab. 131. Struktury i temperatury przemian fazowych [°C] związków różniących się podstawieniem atomami fluoru (pary związków 1 i 2 oraz 3 i 4) [209].

Nr	Struktury i temperatury przemian fazowych [°C] związków
1	 Kr _{II} 76,2 Kr _I 106,9 SmA 139,9 N 257,4 Izo [210]
2	 Kr 77,1 N 238,9 Izo [210]
3	 Kr 38,2 SmX 67,2 SmG 96,4 SmB _{cryst} 161,9 N 270,0 Izo [9]
4	 Kr _{II} 68,0 Kr _I 80,6 N 268,0 Izo [9]

Ponieważ nie wszystkie przypadki wpływu poszczególnych elementów struktury cząsteczek na indukcję fazy SmA można wyjaśnić rozmiarem cząsteczek i polarnością związków przeanalizowana była ich polaryzowalność. Usunięcie z rdzenia cząsteczki pierścienia fenyłowego, cykloheksyłowego, wiązania potrójnego lub skrócenie łańcucha niepolarnego powoduje zmniejszenie się polaryzowalności i anizotropii polaryzowalności cząsteczek, jednak zmniejszenie się α lub $\Delta\alpha$ nie zawsze powoduje zmniejszenie się indukcji. Przykładowo w przypadku związków z terminalną grupą -NCS, usunięciu wiązania potrójnego, które powoduje zmniejszenie się polaryzowalności oraz znaczne zmniejszenie się anizotropii polaryzowalności, nie towarzyszy zmniejszenie indukcji fazy SmA tylko zwiększenie. Zwiększenie liczby lateralnych atomów fluoru prowadzi do niewielkiego zwiększenia się polaryzowalności, jednak powoduje zwiększenie indukcji fazy SmA (np. dla I.OCF₃.4 i VII.OCF₃.4 lub W.5.2 i H.5.2). W przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej, które różnią się polarną grupą terminalną, związki z grupą -NCS odznaczają się największą polaryzowalnością, ale to związki z terminalną grupą -OCF₃ o mniejszej polaryzowalności powodują silniejszą indukcję fazy SmA.

Ogólnie duża polaryzowalność rdzenia cząsteczki jest czynnikiem sprzyjającym silnej indukcji, ale nie jest tak w przypadku zwiększania polaryzowalności na skutek wprowadzania

podstawników lateralnych i terminalnych. Wpływ poszczególnych elementów strukturalnych na anizotropię polaryzowalności różni się nieznacznie od ich wpływu na polaryzowalność. Usunięcie wiązania potrójnego powoduje małe zmniejszenie się polaryzowalności, ale znaczne zmniejszenie się anizotropii polaryzowalności związków. Wprowadzenie lateralnych atomów fluoru powoduje zmniejszenie się anizotropii polaryzowalności cząsteczek i zmniejszenie indukcji fazy SmA. Wśród związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej największą anizotropią polaryzowalności wyróżniają się związki z terminalną grupą -NCS.

Grupa -NCS odznacza się większą polarnością niż grupa -OCF₃, ale jej duża polaryzowalność powoduje, że w przypadku obecności dwóch atomów fluoru w pozycjach orto- względem obu grup, to struktura z grupą -OCF₃ odznacza się większą polarnością. Duża polaryzowalność grupy izotiocyjanianowej wywiera również wpływ na polarność związków różniących się budową rdzenia, co przejawia się w ich tendencji do indukowania fazy SmA. Przykładowo dla związków z wiązaniem potrójnym I.Y.4 zastąpienie terminalnej grupy -OCF₃ grupą -NCS powoduje większe zmniejszenie się polarności niż dla związków bez tego wiązania VII.Y.4 (wartości μ_{\parallel} wynoszą 6,67 i 6,27 D dla I.OCF₃.4 i I.NCS.4 oraz 5,68 i 5,62 D dla VII.OCF₃.4 i VII.NCS.4). Jednocześnie taka modyfikacja struktury prowadzi do znacznego zmniejszenia się indukcji fazy SmA w układach I.Y.4-A.5.5 i niewielkiego zmniejszenia się indukcji w układach VII.Y.4-A.5.5 (Tab. 132).

Tab. 132. Wpływ grup terminalnych na indukcję fazy SmA w układach związków różniących się budową rdzenia ze związkiem A.5.5 (Y= -OCF₃, -NCS, -F).

Związki	Struktura	Wpływ -Y na indukcję
I.Y.n		-OCF ₃ > -NCS ≈ -F
IV.Y.n		-OCF ₃ > -NCS > -F
VII.Y.n		-OCF ₃ ≈ -NCS > -F

Obecność polarnej grupy o dużej polaryzowalności w połączeniu z rdzeniem zawierającym wiązanie potrójne tworzy długie sprzężenie π -elektronowe, które nie sprzyja silnej indukcji

fazy SmA. Silnie polaryzowalne związki w grupę -NCS wykazują odmiennie zachowanie się w układach z różnymi związkami w niepolarnych grupach terminalnych. Związek VII.NCS.3 mieszany z najdłuższym związkiem, bistolanem A.5.5, powoduje indukcję fazy SmA znacznie silniejszą niż związki VII.F.3 i VII.H.3 (Tab. 133). Natomiast ten sam związek w obecności związków krótszych i mniej polaryzowalnych od A.5.5 (terfenyli C.5.5 i T.5.5), wykazuje znacznie słabszą tendencję do indukowania fazy SmA, porównywalną ze związkiem VII.H.3. Jeszcze inaczej zachowuje się on w układach z krótkimi związkami (tolanami W.5.2 i H.5.2), w których powoduje mniejszą indukcję fazy SmA niż związki VII.F.3 i VII.H.3.

Aby wyjaśnić wpływ grupy terminalnej Y i podstawników lateralnych na indukcję w pracy przeanalizowano również ładunki cząstkowe i potencjał elektrostatyczny związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej. W przypadku obu grup związków lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki prowadzi do zmniejszenia się ujemnego potencjału elektrostatycznego w obszarze rdzenia cząsteczkowego, czemu towarzyszy zmniejszenie indukcji fazy SmA. W przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zwiększenie się polarności grupy terminalnej Y powoduje zmniejszanie się ładunku cząstkowego atomu węgla podstawionego tą grupą, a także zmniejszenie się ujemnego potencjału elektrostatycznego rdzenia cząsteczki.

Dla 16 układów związków wykonano obliczenia energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, a otrzymane wyniki porównano z T_{\max} indukcji fazy SmA zmierzonymi w tych układach. Otrzymano korelację pomiędzy indukcją fazy SmA a energią tworzenia się kompleksów pomiędzy cząsteczkami różnych związków, tj. wraz ze zmniejszaniem się energii kompleksacji zmniejsza się indukcja fazy SmA.

Tab. 133. Porównanie wpływu grupy Y na indukcję w układach VII.Y.3 ze związkami z niepolarnymi grupami terminalnymi

	l [nm]	μ [D]	μ_{\parallel} [D]	μ_{\perp} [D]	α [Å³]	$\Delta\alpha$ [Å³]	Wpływ -Y na indukcję
A.5.5	2,96	0,25	0,00	0,25	82,39	112,28	-OCF₃ > -NCS > -F > -H ≈ -CN
C.5.5	2,48	2,45	0,37	2,42	52,03	32,97	-OCF₃ > -NCS ≈ -H > -F > -CN
T.5.5	2,47	5,15	1,92	4,77	54,87	32,86	-OCF₃ > -NCS ≈ -H > -F > -CN
W.5.2	2,05	1,62	0,95	1,31	45,47	44,32	-OCF₃ > -H > -F > -NCS > -CN
H.5.2	1,99	3,91	0,22	3,91	45,77	43,94	-OCF₃ > -H > -F > -NCS

Słaba tendencja do indukowania fazy SmA zaobserwowana w układach związków z terminalną grupą -NCS z tolanami o ujemnej anizotropii dielektrycznej jest czynnikiem

sprzyjającym wykorzystywaniu tych związków jako składników mieszanin sterowanych dwiema częstotliwościami DF. Indukcja fazy SmA w mieszaninach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej jest zjawiskiem złożonym, na który wpływa wiele czynników, takich jak rozmiar cząsteczek, polarność i polaryzowalność mieszanych związków. Ponadto o sile indukcji nie decydują tylko właściwości danego związku, ważne jest również z jakim związkiem jest on mieszany. Przeważająca większość związków o właściwościach korzystnych do zastosowania ich w mieszaninach DF wykazuje tendencję do indukowania fazy SmA. Sporządzanie mieszanin DF, w których nie występuje indukcja fazy SmA wymagałoby więc wykluczenia wielu związków. Dlatego podczas przygotowania mieszanin należy dobrać takie stężenie związków, przy którym nie jest indukowana faza SmA. Można to osiągnąć, gdy mieszaniny o dodatniej anizotropii dielektrycznej są dodawane do mieszanin o ujemnej anizotropii dielektrycznej w małych ilościach.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć wiele wniosków, które zostały podzielone na kilka grup.

1. Wnioski dotyczące przyczyny indukcji fazy SmA:

- Badane w pracy związki polarne o dodatniej anizotropii dielektrycznej są strukturalnie podobne do związków tworzących fazy smektyczne. Same nie tworzą faz smektycznych ze względu na obecność dwóch atomów fluoru w pozycji orto do terminalnej grupy polarnej, co skutkuje zwiększeniem odległości między cząsteczkami.
- Dodatek związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej powoduje wzrost sił międzycząsteczkowych na skutek oddziaływań elektrono-donorowo-akceptorowych i oddziaływań dipol indukowany - dipol indukowany.

2. Wnioski dotyczące warunków dla wystąpienia indukcji fazy SmA:

- Indukcja fazy SmA pojawia się, gdy związek polarny (o właściwościach elektrono-donorowych) jest mieszany ze związkiem niepolarnym (o właściwościach elektrono-akceptorowych).
- W przypadku związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej konieczna jest obecność minimum trzech pierścieni (fenyłowych lub cykloheksyloowych, w tym minimum jednego fenyłowego) w rdzeniu cząsteczki.
- W przypadku związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej konieczna do indukowania fazy SmA jest obecność minimum dwóch pierścieni fenyłowych.
- Zwiększaniu indukcji fazy SmA sprzyja:
 - zwiększanie długości cząsteczek obu rodzajów związków,
 - zmniejszenie szerokości cząsteczek obu rodzajów związków,
 - zmniejszanie składowej prostopadłej momentu dipolowego obu rodzajów związków,
 - zwiększanie składowej równoległej momentu dipolowego związku o dodatniej anizotropii dielektrycznej,
 - zwiększenie polaryzowalności obu rodzajów związków (ale nie na skutek zmiany podstawników lateralnych i terminalnych).

Przy czym wymienione czynniki konkurują ze sobą i ten jest dominujący, który powoduje zwiększenie oddziaływań dyspersyjnych.

3. Wnioski dotyczące wpływu struktury związków na indukcję fazy SmA:

- Największy wpływ na indukcję fazy SmA ma budowa rdzenia cząsteczki, przy czym liczba pierścieni fenylowych i cykloheksylowych bardziej wpływa na indukcję fazy SmA niż obecność wiązania potrójnego.
- Związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej z terminalną grupą $-OCF_3$ powodują najsilniejszą indukcję fazy SmA, mniejszą tendencją do indukowania fazy SmA odznaczają się związki z terminalną grupą $-CN$ lub atomem $-F$. Indukcja w układach ze związkami z terminalną grupą $-NCS$ jest zależna od tego, z jakim związkiem o ujemnej anizotropii dielektrycznej są one mieszane.
- Wpływ danego elementu struktury jest uzależniony od obecności innych fragmentów struktury (np. wpływ obecności wiązania potrójnego zależy od rodzaju grupy terminalnej, a wpływ usunięcia elementów struktury cząsteczek zależy od ich długości).
- Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczek atomami fluoru powoduje zmniejszenie indukcji fazy SmA.
- Lateralne podstawienie rdzenia cząsteczki o ujemnej anizotropii dielektrycznej grupą $-CN$ powoduje mniejszą indukcję fazy SmA niż podstawienie atomem fluoru.
- Zmiana długości terminalnego łańcucha alkilowego związków w zakresie 2-5 atomów węgla wywiera niewielki wpływ na indukcję fazy SmA.
- Zmiana długości łańcucha alkoksylowego związków w zakresie 2-4 atomów węgla ma mały wpływ na indukcję fazy SmA, ale większy niż zmiana długości łańcucha alkilowego.

4. Wnioski dotyczące warunków strukturalnych związków, kiedy indukcja fazy SmA nie jest możliwa:

Indukcja fazy SmA nie występuje, jeśli jeden ze składników mieszaniny jest:

- dwupierścieniowym związkiem o dodatniej anizotropii dielektrycznej (tolanem i bifenylenem),
- bicykloheksylofenylem z terminalnym atomem fluoru, który nie jest podstawiony atomami fluoru w pozycjach orto- względem grupy terminalnej,

- związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej, którego rdzeniem jest bicykloheksyl lub cykloheksylofenyl.

5. Wnioski dotyczące wykorzystania związków w mieszaninach do podwójnego adresowania:

- Wszystkie związki o korzystnych właściwościach do zastosowania w mieszaninach DF powodują indukcję fazy SmA.
- Związki, które są najkorzystniejsze dla techniki DF powodują również najsilniejszą indukcję.
- Korzystne jest mieszanie związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej zawierających w rdzeniu fragment tolanowy i grupę polarną -NCS ze związkami o ujemnej anizotropii dielektrycznej będącymi tolanami. Zapewniają one odpowiednie parametry mieszanin DF, a jednocześnie powodują słabszą indukcję fazy SmA.
- Zalecanym sposobem otrzymania mieszanin użytkowych DF jest dobór odpowiedniego stężenia związków, mianowicie mieszaniny o dodatniej anizotropii dielektrycznej powinny być dodawane do mieszanin o ujemnej anizotropii dielektrycznej w małych ilościach, tzn. w zakresie stężeń poniżej indukcji fazy SmA.

Do elementów nowości naukowej prezentowanej rozprawy doktorskiej należą:

- wyjaśnienie przyczyn indukcji fazy SmA w układach związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej stosowanych w technice adresowania dwiema częstotliwościami,
- Określenie wpływu struktury związków o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy SmA.

Bibliografia

1. F. Reinitzer, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterin, Monathefte für Chemie, 9, 412, 1888
2. D. Demus, Phase Types, Structures and Chemistry of Liquid Crystals, H. Stegemeyer et al., Liquid Crystals, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
3. P. Raynes, TN, STN, and Guest–Host Liquid Crystal Display Devices, Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, Wiley, 2014
4. J.-K. Song, Vertical alignment Liquid Crystal mode, Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, Wiley, 2014
5. H. Hong, In-Plane Switching Display Devices, Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, Wiley, 2014
6. H. K. Bücher, R. T. Klingbiel, and J. P. VanMeter, Frequency addressed liquid crystal field effect Applied Physics Letters 25, 186, 1974, DOI: 10.1063/1.1655432
7. H. Xianyu, S.-T. Wu, C.-L. Lin, Dual frequency liquid crystals: a review, Liquid Crystals, 36:6-7, 717-726, 2009, DOI: 10.1080/02678290902755598
8. H. Xianyu, Y. Zhao, S. Gauza, X. Liang, S.-T. Wu, High performance dual frequency liquid crystal compounds, Liquid Crystals, 35:9, 1129-1135, 2008
9. R. Dąbrowski, M. Celiński, O. Chojnowska, P. Kula, J. Dziaduszek, S. Urban, Compounds with low relaxation frequency and dual frequency mixtures useful for active matrix addressing, Liquid Crystals, 40:10, 1339-1353, 2013, DOI: 10.1080/02678292.2013.813085
10. R. Dąbrowski, S. Urban, M. Celiński, J. Herman, K. Garbat, O. Chojnowska, J. Dziaduszek, K. Czupryński, Relaxation frequencies for flip-flop rotation of three- and four-ring compounds and dual frequency addressing mixtures with high birefringence, Liquid Crystals, 42:3, 344-360, 2015, DOI: 10.1080/02678292.2014.988764
11. Opis patentowy, R. Dąbrowski, P. Kula, A. Chołuj, J. Dziaduszek, K. Garbat, Nematyczne związki i nematyczne media je zawierające o dodatniej lub ujemnej anizotropii dielektrycznej, PL 217 692 B1, zgłoszony w 2011
12. M. Celiński, rozprawa doktorska, WAT, 2014
13. M. Mrukiewicz, P. Perkowski, K. Garbat, Dielectric behaviour of binary dual-frequency nematics with low crossover frequencies, Liquid Crystals, 2015, DOI: 10.1080/02678292.2015.1020893

14. R. Dąbrowski, K. Czupryński, Induced Smectic and Nematic Phases and Re-entrant Phenomena, *Modern Topics in Liquid Crystals*, red A. Buka, 1993.
15. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H-W Spies, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley – VCH, Weinheim, 1998.
16. R. J. Mandle, E. Bevis, J. W. Goodby, Phase Structures of Nematic Liquid Crystals. *Handbook of Liquid Crystals*, 1–27, 2014, DOI:10.1002/9783527671403.hlc037
17. J. W. Goodby, Structures and Properties of Smectic Liquid Crystals. *Handbook of Liquid Crystals*, 1–26, 2014, DOI:10.1002/9783527671403.hlc061
18. A. Adamczyk, *Liquid and Solid State Crystals: Physics, Technology and Applications*, 1993, DOI:10.1117/12.156905
19. B. Ważyńska, Dimerization of polar smectics A₁ with a terminal cyano group in the matrix of smectics A₁ of lower polarity, *Liquid Crystals*, 4(4), 399-408, 1989, DOI:10.1080/02678298908035486
20. F. Hardouin, A. M. Levelut, G. Sigaud, *J. Physique* 42, 71, 1981
21. G. W. Gray, J. E. Lydon, New type of smectic mesophase? *Nature*, 252(5480), 221–222, 1974, DOI:10.1038/252221a0
22. M. Tykarska, Fazy smektyczne A_d rozszerzone i indukowane, rozprawa doktorska, WAT, 1995
23. J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, Current Topics in Smectic Liquid Crystal Research. *Chem. Phys. Chem*, 7(1), 20–45. 2006, DOI:10.1002/cphc.200500472
24. W. H. de Jeu, in *Phase transition temperatures in Liquid Crystals*, red. S. Martellucci, A. N. Chester Plenum Press, New York, London, 1992
25. A. J. Leadbetter, J. C. Frost, J. P. Gaughan, G. W. Gray, A. Mosley, The structure of smectic A phases of compounds with cyano end groups, *Journal de Physique*, 40 (4), 375-380, 1979
26. G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard, H. Gasparoux, Anomalous transitional behaviour in mixtures of liquid crystals, *J. Physique Colloq.* 40 C3, 356-359, 1979
27. J. Prost, P. Barois, Polymorphism in polar mesogens II – theoretical aspects, *Journal de chimie physique*, 80,1, 65-81, 1983
28. F. Hardouin, M. F. Achard, N. H. Tinh, G. Sigaud, Critical or tricritical Sad-SA₂ point in a (temperature-molecular length) phase diagram, *J. Physique Lett.* 46, L-123 – L-128, 1985
29. E. F. Gramsbergen, W. H. de Jeu, Antiferroelectric surface layers in a liquid crystal as observed by synchrotron X-ray scattering, *J. Physique* 47, 711-718, 1986

30. N. H Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, C. Destrade, Molecular Aspect and Polymorphism in Polar Rod-Like Mesogens, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 114(1-3), 19–41, 1984, DOI:10.1080/00268948408071697
31. F. Hardouin, A. M. Levelut, J. J. Benattar, G. Sigaud, X-rays investigations of the smectic A1 - smectic A2 transition, *Solid State Communications*, 33(3), 337–340, 1980, DOI:10.1016/0038-1098(80)91165-5
32. L. V. Mirantsev, Free surface-induced bilayer smectic A phase in polar liquid crystals, *Liquid Crystals*, 10:3, 425-438, 1991, DOI: 10.1080/02678299108026289
33. F. Hardouin, G. Sigaud, H. T. Nguyen, M.F. Achard, A fluid smectic A antiphase in a pure nitro rod-like compound. *Journal de Physique Lettres*, Edp sciences, 42 (3), 63-66, 1981, DOI: 10.1051/jphyslet:0198100420306300
34. F. Hardouin, Exotism around the smectic a state in associated liquid crystals, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 140(1-2), 359–367. 1986, DOI: 10.1016/0378-4371(86)90242-6
35. P. E. Cladis, New Liquid-Crystal Phase Diagram, *Physical Review Letters*, 35, 1, 48-52, 1975
36. D. Guillon, P. E. Cladis, J. Stamatoff, X-Ray Study and Microscopic Study of the Reentrant Nematic Phase, *Physical Review Letters*, 41(23), 1598–1601, 1978, DOI:10.1103/physrevlett.41.1598
37. P. E. Cladis, R. K. Bogardus, D. Aadsen, High-pressure investigation of the reentrant nematic bilayer smectic-A transition, *Physical Review A*, 18(5), 2292–2306, 1978, DOI:10.1103/physreva.18.2292
38. P. E. Cladis, R. K. Bogardus., W. B. Daniels, G. N. Taylor, High-Pressure Investigation of the Reentrant Nematic - Bilayer-Smectic-A Transition, *Physical Review Letters*, 39(11), 720–723, 1977, DOI:10.1103/physrevlett.39.720
39. J. O. Indekau, A. N. Berker, Molecular tail lengths, dipole pairings, and multiple reentrance mechanisms of liquid crystals, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 140(1-2), 368–375, 1986, DOI:10.1016/0378-4371(86)90243-8
40. P. E. Cladis, R. J. Mandle, J. W. Goodby, Re-entrant Phase Transitions in Liquid Crystals, *Handbook of Liquid Crystals*, Second Edition. Edited by J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, Wiley, 2014
41. D. Dunmur, Optical Properties of Liquid Crystals, *Handbook of Liquid Crystals*, 1–26, 2014, DOI:10.1002/9783527671403.hlc024

42. G. Pelzl, Thermodynamic Behavior and Physical Properties of Thermotropic Liquid Crystals, H. Stegemeyer et al., Liquid Crystals Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994
43. M. R. De la Fuente, D. Dunmur. Dielectric Properties of Liquid Crystals, Handbook of Liquid Crystals, 1–46, 2014, DOI:10.1002/9783527671403.hlc025
44. W. Maier, G. Meier, Z. Naturforsch, 16a, 262, 470, 1961
45. P. W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, 2002
46. M. Osipov, Molecular Theories of Liquid Crystals, Handbook of Liquid Crystals: 8 Volume Set, Second Edition, J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, P. Raynes, Wiley, 2014
47. P. Sarkar, P. Mandal, S. Paul, R. Paul, R. Dąbrowski, K. Czupryński, X-ray diffraction, optical birefringence, dielectric and phase transition properties of the long homologous series of nematogens 4-(trans -4'- n -alkylcyclohexyl) isothiocyanatobenzenes, Liquid Crystals, 30:4, 507-527, 2003, DOI: 10.1080/0267829031000091156
48. L. Piela, Idee chemii kwantowej, PWN, 2011
49. D. C. Young, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, John Wiley & Sons, 2001
50. C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry Theories and Models, Second Edition, John Wiley & Sons, 2004
51. C. F. Fischer, General Hartree-Fock program, Computer Physics Communications, 43(3), 355–365, 1987, DOI:10.1016/0010-4655(87)90053-1
52. C. Møller, M. S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Physical Review, 46(7), 618–622, 1934, DOI:10.1103/physrev.46.618
53. M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, MP2 energy evaluation by direct methods, Chemical Physics Letters, 153(6), 503–506, 1988, DOI:10.1016/0009-2614(88)85250-3
54. J. A. People, R. Seeger, R. Krishnan, Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory, International Journal of Quantum Chemistry, 12(S11), 149–163, 2009, DOI:10.1002/qua.560120820
55. R. Krishnan, J. A. Pople, Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy, International Journal of Quantum Chemistry, 14(1), 91–100, 1978, DOI:10.1002/qua.560140109
56. W. A. Goddard, T. H. Dunning, W. J. Hunt, P. J. Hay, Generalized valence bond description of bonding in low-lying states of molecules, Accounts of Chemical Research, 6(11), 368–376, 1973, DOI:10.1021/ar50071a002

57. M. W. Schmidt, M. S. Gordon, The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions, *Annual Review of Physical Chemistry*, 49(1), 233–266, 1998
58. F. Coester, H. Kümmel, Short-range correlations in nuclear wave functions, *Nuclear Physics*, 17, 477–485, 1960, DOI:10.1016/0029-5582(60)90140-1
59. E. Hückel, *Zeitschrift für Physik*, 70, 204, 1931; 72, 310, 1931; 76, 628 1932; 83, 632, 1933
60. R. Pariser, An Improvement in the π -Electron Approximation in LCAO MO Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 21(3), 568–569, 1953, DOI:10.1063/1.1698963
61. J. A Pople, The cell theory of liquid mixtures, *Transactions of the Faraday Society*, 49, 591, 1953, DOI:10.1039/tf9534900591
62. M. J. S. Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters, *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4899–4907, 1977, DOI:10.1021/ja00457a004
63. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902–3909, 1985, DOI:10.1021/ja00299a024
64. J. J. P Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method, *Journal of Computational Chemistry*, 10(2), 209–220, 1989, DOI:10.1002/jcc.540100208
65. W. D. Rogers, *Computational Chemistry Using the PC*, third edition, Wiley, 2003
66. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136(3B), B864–B871, 1964, DOI:10.1103/physrev.136.b864
67. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138, 1965, DOI:10.1103/physrev.140.a1133
68. J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York, Vol. IV, 1974
69. The Hartree-Fock-Slater model for the average atom, *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter*, 107–141, 2005, DOI:10.1007/3-7643-7346-6_4
70. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200, 1980
71. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, 3098, 1988
72. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 46(11), 6671–6687, 1992, DOI:10.1103/physrevb.46.6671
73. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 108, 664, 1998

74. J. P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, 1996.
75. P. M. W. Gill, *Mol. Phys.*, 89, 433, 1996
76. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, 1988.
77. J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche, H. Eschig, Eds., 1991
78. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, 8822, 1986
79. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88, 1053, 1988
80. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 623, 1994
81. A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372–1377, 1993, DOI:10.1063/1.464304
82. H. L. Schmider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 108, 9624, 1998
83. P. M. W. Gill, *Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions*, *Advances in Quantum Chemistry*, 141–205, 1994, DOI:10.1016/s0065-3276(08)60019-2
84. J. C. Slater, *Molecular Energy Levels and Valence Bonds*, *Physical Review*, 38(6), 1109–1144, 1931, DOI:10.1103/physrev.38.1109
85. J. B. Collins, P. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets, *The Journal of Chemical Physics*, 64(12), 5142–5151, 1976, DOI:10.1063/1.432189
86. J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements, *Journal of the American Chemical Society*, 102(3), 939–947, 1980, DOI:10.1021/ja00523a008
87. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257–2261, 1972, DOI:10.1063/1.1677527
88. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650–654, 1980, DOI:10.1063/1.438955
89. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *The Journal of Chemical Physics*, 80(7), 3265–3269, 1984, DOI:10.1063/1.447079
90. R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *The Journal of Chemical Physics*, 96(9), 6796–6806, 1992, DOI:10.1063/1.462569

91. T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of Chemical Physics*, 90(2), 1007–1023, 1989, DOI:10.1063/1.456153
92. E. R. Davidson, Comment on “Comment on Dunning’s correlation-consistent basis sets.” *Chemical Physics Letters*, 260(3-4), 514–518, 1996, DOI:10.1016/0009-2614(96)00917-7
93. U. Wahlgren, The Effective Core Potential Method. *Lecture Notes in Chemistry*, 413–421, 1992, DOI:10.1007/978-3-642-58150-2_8
94. H. Sackmann, D. Demus, The Polymorphism of Liquid Crystals, *Molecular Crystals*, 2(1-2), 81–102, 1966, DOI:10.1080/15421406608083062
95. P. Raynes, Mixed Systems, Phase Diagrams, and Eutectic Mixtures, *Handbook of Liquid Crystals*, 1–13, 2014, DOI:10.1002/9783527671403.hlc016
96. K. Czupryński, rozprawa habilitacyjna, WAT, Warszawa, 1995.
97. R. Dąbrowski, B. Ważyńska, B. Sosnowska, Creation of a nematic phase in mixtures of smectic A1 phases, *Liquid Crystals*, 1:5, 415-428, 1986, DOI: 10.1080/02678298608086266
98. R. Dąbrowski, K. Czupryński, Nematic Phases Created in Binary Mixtures of Smectics A, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 146:1, 341-366, 1987, DOI: 10.1080/00268948708071823
99. K. Czupryński, A. Januszko, Preparation of Nematic Mixtures from Smectic Compounds, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 215:1, 199-204, 1992, DOI: 10.1080/10587259208038525
100. K. Czupryński, R. Dąbrowski, J. Przedmojski, Effect of properties of the smectic Ad phase on the induction of a nematic phase in binary mixtures of smectics A1 and Ad, *Liquid Crystals*, 4:4, 429-433, 1989, DOI: 10.1080/02678298908035489
101. R. Dąbrowski, K. Czupryński, Effect of Polarity of Smectic Ad Molecules on the Induction of the Nematic Phase in Binary Mixtures of Smectics A1 and Ad, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 23, no. 12, 1545-1551, 1988
102. K. Czupryński, R. Dąbrowski, J. Baran, A. Zywoćinski and J. Przedmojski, *J. Physique*, 47, 1577, 1986
103. B. Ziemnicka, A. de Vries, J. A. Doane, S. L. Arora, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 132, 289, 1986
104. R. Dąbrowski, J. Przedmojski, J. Baran, B. Sosnowska, *Z. Naturforsch.*, 41a, 1986
105. B. R. Ratna, S. Krishna Prasad, R. Shadhidar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 124, 21, 1985

106. Z. Raszewski, Z. J. Rutkowska, J. Koziński, J. Zmija and R. Dąbrowski, The effect of terminal substituents on the molecular dipole moments of liquid crystalline 4-(trans-4'-n-alkylcyclohexyl)benzoates, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 215, 349, 1992
107. M. Tykarska, *Faza antyferroelektryczna indukowana i rozszerzona*, Wyd. WAT, Warszawa, 2010
108. B. Ważyńska, Effect of Polarity on the Properties of Smectic A1 Mixtures, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A, Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 212(1), 327–334, 1992, DOI:10.1080/10587259208037274
109. B. Ważyńska, The Reentrant Nematic Phase in Mixtures of Polar Smectic A, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 172(1), 257–266, 1989, DOI:10.1080/00268948908042168
110. B. Ważyńska, Binary mixtures of smectic A1S with abnormal behaviour, *Liquid Crystals*, 3(1), 85–93, 1988, DOI:10.1080/02678298808086351
111. B. Ważyńska, Induction of Smectic Ad₁ Phase in Binary Mixtures Composed of Compounds with Nematic or Smectic Phases, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 301:1, 391–396, 1997, DOI: 10.1080/10587259708041793
112. M. Brodzik, R. Dąbrowski, Induction of smectic Ad phase in mixtures of polar compounds, *SPIE*, 2372, 280–285, 1995.
113. M. Brodzik, R. Dąbrowski, Induction of smectic Ad phase in polar systems I. Mixtures of nCBB and nOCB, *Liquid Crystals*, 18:1, 61–66, 1995, DOI: 10.1080/02678299508036591
114. M. Brodzik, R. Dąbrowski, Induction of smectic A phase in mixtures of polar esters, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 260, 361–367, 1995
115. M. Brodzik, R. Dąbrowski, Induction of the smectic Ad phase in polar systems II. Role of steric effects in the smectic Ad phase induction, *Liquid Crystals*, 20:1, 99–102, 1996, DOI: 10.1080/02678299608032031
116. R. Dąbrowski, T. R. Woliński, M. Brodzik, J. Dziaduszek, A. Jarmolik, W. J. Bock, S. Kłosowicz, Polar Systems with Induced Ad Phase and Selective Reflection for High Pressure Sensing, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 263:1, 607–621, 1995, DOI: 10.1080/10587259508033622
117. G. Pelzl, S. Diele, K. Ziebarth, W. Weissflog, D. Demus, Filled smectic A phases in binary liquidcrystalline systems of terminal-nonpolar compounds. V. Smectic A phases

- with unusually high ratio of the layer spacing and the average molecular length, *Liquid Crystals*, 8:6, 765-773, 1990, DOI: 10.1080/02678299008047387
118. G. Pelzl, A. Humke, S. Diele, D. Demus, W. Weissflog, Filled smectic A phases in binary liquid-crystalline systems of terminal-nonpolar compounds, *Liquid Crystals*, 7:1, 115-122, 1990, DOI: 10.1080/02678299008029198
119. S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, D. Demus, A filled smectic A phase A novel kind of induced smectic A phase observed for binary mixtures, *Liquid Crystals*, 3:8, 1047-1053, 1988, DOI: 10.1080/02678298808086561
120. K. Araya, Y. Matsunaga, Liquid Crystal Formation in Binary Systems III Effect of the Central Double Bond Linkage on the Induction of Nematic Liquid Crystals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 2430-2434, 1981.
121. E. Chino, Y. Matsunaga, Liquid crystal formation in binary systems. VIII. Induction of smectic phases in by the addition of 4-alkoxynitrobenzene or 4-alkoxybenzotrile to N-(4-propoxybenzylidene)-4-hexyaniline, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 56, no. 11, 3230-3234, 1983.
122. K. A. Suresh, Induced smectic phases in binary mixtures of a compound having a weakly polar end group and a compound having a non-polar end group, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 132, 99-104, 1986
123. C. S. Oh, Induced Smectic Mesomorphism by Incompatible Nematogens, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 42:1, 1-14, 1977, DOI: 10.1080/15421407708084491
124. B.R. Jaishi, P.K. Mandal, R. Dąbrowski, Studies on binary mixtures of 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl with three 4, 4'-di(alkoxy)azoxybenzenes, *Opto-Electronics Review* 18(2), 111-120, 2010, DOI: 10.2478/s11772-010-0011-1
125. D. A. Dunmur, R. G. Walker, P. Palffy-Muhoray, The Physical Properties of an Ester/Biphenyl Mixture Exhibiting an Injected Smectic Phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 122:1, 321-338, 1985, DOI: 10.1080/00268948508074762
126. M. Marcos, E. Meléndez, M. B. Ros, J. L. Serrano, Influence of Polar End Groups on Induced Smectic Phase Appearance, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 167:1, 239-252, 1989, DOI: 10.1080/00268948908037181
127. W. Waclawek, R. Dabrowski, A. Domagala, On the Intermolecular Forces Operating in Induced Smectics, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 84:1, 255-265, 1982, DOI: 10.1080/00268948208072145
128. W. H. de Jeu, L. Longa, D. Demus, Simple model of induced smectic phases in binary mixtures of liquid crystals, *J. Chem. Phys.* 84, 6410, 1986, DOI: 10.1063/1.450735

129. D. Demus, G. Pelzl, N. K. Sharma, W. Weissftog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 76, 241, 1981
130. K. Araya, Y. Matsunaga, Mesophases induced by molecular complexing, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 67, 153-164, 1981
131. N. A. P. Vaz, Z. Yaniv, J. W. Doane, New Variant of Reentrant Polymorphism in Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 101:1-2, 47-61, 1983, DOI: 10.1080/00268948308072482
132. G. Pelzl, S. Diele, I. Latif, D. Demus, W. Weissflog, A Reentrant Nematic Phase in the Binary System of Two Terminal-nonpolar Compounds, *Crystal Research and Technology*, 17(7), K78–K82, 1982, DOI:10.1002/crat.2170170727
133. S. Diele, G. Pelzl, I. Latif, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 92, 27, 1983
134. G. Pelzl, I. Latif, S. Diele, M. Novak, D. Demus, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 139, 333, 1986
135. L. K. M. Chan, G. W. Gray, D. Lacey, S. Srithanratana, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 150b, 335, 1987
136. S. Diele, G. Pelzl, A. Humke, S. Wünsch, W. Schäfer, H. Zschke, D. Demus, New Binary Liquid Crystal Systems with the Phase Sequence SASCSA, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 173(1), 113–119, 1989, DOI: 10.1080/00268948908033373
137. G. Pelzl, S. Diele, I. Latif, D. Demus, W. Schafer, H. Zschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1, 39, 1985
138. F. Schneider, N. K. Sharma, Induced Smectic Phases I. Polymorphism in Binary Mixtures of Alkyloxybenzylidene-alkylanilines with Alkyl- and Alkyloxy- cyanobiphenyls, *Z. Naturforsch.* 36a, 62-67, 1981
139. M. Fukui, Y. Madsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 3173-3142, 1981
140. A. Boij, P. Adomenas, Unusual Character of Some Liquid Crystal Mixtures Exhibiting Induced Smectic Mesophases, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 95:1-2, 59-62, 1983, DOI: 10.1080/00268948308072408
141. J. Szabon, S. Diele, Studies on Induced Smectic Phases (I). Transition Enthalpies, X-ray Patterns and Layer Spacings of Orthogonal Phases of Binary Mixtures of Nematogens with Contrasting Dielectric Anisotropies, *Crystal Res. & Technol.*, 17, 10, 1315-1320, 1982
142. J. Szabon, W. Pizl, H. D. Koswig, Studies on Induced Smectic Phases (III). Fourier Transform Infrared and Laser-Raman Spectral Differences between Isotropic and Induced Smectic Phase of Binary Mixtures of Nematogens with Contrasting Dielectric Anisotropies, *Crystal Res. & Technol.*, 18, 4, 519-525, 1983

143. Nagappa, K. N. Jagadish, R. Hanumantha Nayak, A. Siva Prasad. Induced Reentrant Smectic A Phase in the Binary Mixtures of Nematic and Cholesteric Compounds, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 260:1, 547-564, 1995, DOI: 10.1080/10587259508038728
144. T. N. Govindaiah, H. R. Sreepad, B. K. Kempegowda, Nagappa, Induced Reentrant Smectic-A Phase in Binary Mixtures of Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 587:1, 54-59, 2013, DOI: 10.1080/15421406.2013.821381
145. J. M. Auguste, G. Sigaud, Induced smectic A₁, A₂ and \tilde{A} phases at low temperatures. Molecule parameters related to phase diagrams and structure, *Liquid Crystals*, 6:2, 185-197, 1989, DOI: 10.1080/02678298908033213
146. Y. E. Shapiro, A. Y. Boytsov, Bilayer Packing of the Nematogen Molecules in the Induced Smectic a Phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 299:1, 517-524, 1997, DOI: 10.1080/10587259708042036
147. J. Valasek, *Phys. Rev.*, 15, 537, 1920
148. B. S. Srikanta, N. V. Madhusudana, Studies on Binary Mixtures of Systems Which Exhibit a Maximum as Well as a Minimum in the A-N Transition Boundary, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 99:1, 203-221, 1983, DOI: 10.1080/00268948308072043
149. M. Schadt, Dielectric Properties of Some Nematic Liquid Crystals with Strong Positive Dielectric Anisotropy, *The Journal of Chemical Physics* 56, 1494, 1972, DOI: 10.1063/1.1677396
150. P. G. deGennes, J Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 2nd Ed, 1993
151. L. Longa, W. H. de Jeu, *Phys. Rev. A*, 26,1632, 1982
152. J. O. Indekau, A. N. Berker, *J. de Physique*, 49, 353, 1988
153. A. N. Berker, J. S. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, 47, 1469, 1981
154. R. R. Netz, A. N. Berker, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 333, 1992
155. G. Sigaud, H. T. Nguyen, F. Hardouin, H. Gasparoux, *Molec. Crystals Liq. Crystals*, 69, 81, 1981
156. N. V. Madhusudana, J. Rajan, *Liquid Crystals*, 7, 31, 1990.
157. P. E. Cladis, D. Guillon, W. B. Daniels, A. C. Griffin, Study of an Incommensurate Smectic A Phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 56:3, 89-98, 1979, DOI: 10.1080/01406567908071973

158. P. E. Cladis, D. Guillon, P. Finn, W. B. Daniels, A. C. Griffin, Incommensurate and Commensurate Smectic a Phases with Pressure Induced Nematic Phases, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 64:4, 93-99, 1980, DOI: 10.1080/01406568008072004
159. P. S. Pershan, J. Prost, *J. Phys.*, 40, L-27, 1979
160. G. Illian, H. Knepe, F. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 776, 1988
161. S. Krishna Prasad, R. Shashidhar, K. A. Suresh, A. N. Kalkura, G. Heppke, R. Hopf, High Pressure Studies on Partially Bilayer and Monolayer Smectics, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 99:1, 185-191, 1983, DOI: 10.1080/00268948308072041
162. R. K. Bamezai, S. Sharma, S. B. Raina, H. Kresse, Phase diagrams and dielectric studies of binary mixtures exhibiting intermediate nematic and induced smectic phases, *Phase Transitions*, 78:6, 471-479, 2005, DOI: 10.1080/01411590500185963
163. S. Chandrasekar, N.V. Madhusudana, Molecular interactions and dynamics in liquid crystals, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 94, no. 1, 139-179, 1985
164. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 14a, 882, 1959
165. R. Dąbrowski, From the discovery of the partially bilayer smectic A phase to blue phases in polar liquid crystals, *Liquid Crystals*, 42:5-6, 783-818, 2015, DOI: 10.1080/02678292.2014.987705
166. P. Bhagavath, S. G. Bhat, S. Mahabaleshwara, S. R. Girish, D. M. Potukuchi, M. Srinivasulu, Induced Smectic-A phase at low temperatures through self-assembly, *Journal of Molecular Structure*, 1039, 94-100, 2013
167. B. R. Jaishi, P. K. Mandal, Optical microscopy, DSC and X-ray diffraction studies in binary mixtures of 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl with three 4,4'-di(alkoxy)azoxybenzenes, *Liquid Crystals*, 33:7, 753-765, 2006, DOI: 10.1080/02678290600791945
168. D. Demus, A. Hauser, G. Pelzl, U. Bottger, S. Schunburg, EDA Complex Stability Constants and Formation Enthalpies in a Binary Liquid Crystalline System with Induced Smectic Phase, *Crystal Res. & Technol.*, vol. 20, no. 3, 381-390, 1985
169. S. D. Sarkar, T. H. K. Devi, B. Choudhury, M. K. Das, Induced Smectic Phase in a Binary Mixture of Nematogens, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 557:1, 134-143, 2012, DOI: 10.1080/15421406.2012.640565
170. M. K. Das, R. Paul, D. A. Dunmur, Small Angle X-Ray Diffraction Studies of an Ester/Biphenyl Mixture (5CB/ME 50.5) Showing an Injected Smectic Phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 258:1, 239-252, 1995, DOI: 10.1080/10587259508034564
171. M. Schadt, *J. Chem. Phys.* 67, 210, 1977

172. M. Schadt, C. von Planta, *J. Chem. Phys.*, 63, 4379, 1975
173. D. Diguet, F. Rondelez, G. Durand, *C. R. Acad. Sci. Ser. B271*, 954, 1970
174. P. Perkowski, M. Mrukiewicz, K. Garbat, M. Laska, U. Chodorow, W. Piecek, R. Dąbrowski, J. Parka, Precise dielectric spectroscopy of a dual-frequency nematic mixture over a broad temperature range, *Liquid Crystals*, 39:10, 1237-1242, 2012, DOI: 10.1080/02678292.2012.714483
175. M. Schadt Low-Frequency Dielectric Relaxations in Nematics and Dual-Frequency Addressing of Field Effects, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 89:1-4, 77-92, 1982, DOI: 10.1080/00268948208074471
176. Q. Song, H. Xianyu, S. Gauza, S.T. Wu, High Birefringence and Low Crossover Frequency Dual-Frequency Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 488:1, 179-189, 2008, DOI: 10.1080/15421400802240573
177. S. Chandrasekhar, V. N. Raja, S. Krishna Prasad, D. S. Shankar Rao, Wide Viewing Angle and Fast Responding TN LCD, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 410:1, 359-368, 2004, DOI: 10.1080/15421400490433163
178. W. H. de Jeu, C. J. Gerritsma, P. Van Zanten, W. J. A. Goossens, *Phys. Lett.*, 39A, 355, 1972
179. C. H. Wen, S. T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 231104, 2005, DOI: 10.1063/1.1944889
180. M. Xu, D.-K. Yang, Dual frequency cholesteric light shutters, *Applied Physics Letters* 70, 720, 1997, (DOI: 10.1063/1.118261
181. Xiaoxue Du, Yong Li, Yanjun Liu, Fei Wang & Dan Luo (2019): Electrically switchable bistable dual frequency liquid crystal light shutter with hyper-reflection in near infrared, *Liquid Crystals*, DOI: 10.1080/02678292.2019.1597190
182. G. Mangelinckx, J. Beeckman, O. Chojnowska, J. Shin, J.D.K. Kim, R. Dąbrowski, K. Neyts, Fast polarisation-insensitive optical shutter supported by backflow in dichroic dye-doped dual-frequency liquid crystal, *Liquid Crystals*, 41:11, 1553-1558, 2014, DOI: 10.1080/02678292.2014.934307
183. M. I. Barnik, A. R. Geivandov, V. V. Lazarev, S. P. Palto, S. V. Yakovlev, Optical Phase Modulation Using Dual-Frequency Nematic Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 480:1, 49-71, 2008, DOI: 10.1080/15421400701821606
184. X. Liang, Y.-Q. Lu, Y.-H. Wu, F. Du, H.-Y. Wang, S.-T. Wu, Dual-Frequency Addressed Variable Optical Attenuator with Submillisecond Response Time, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 3, 1292–1295, 2005

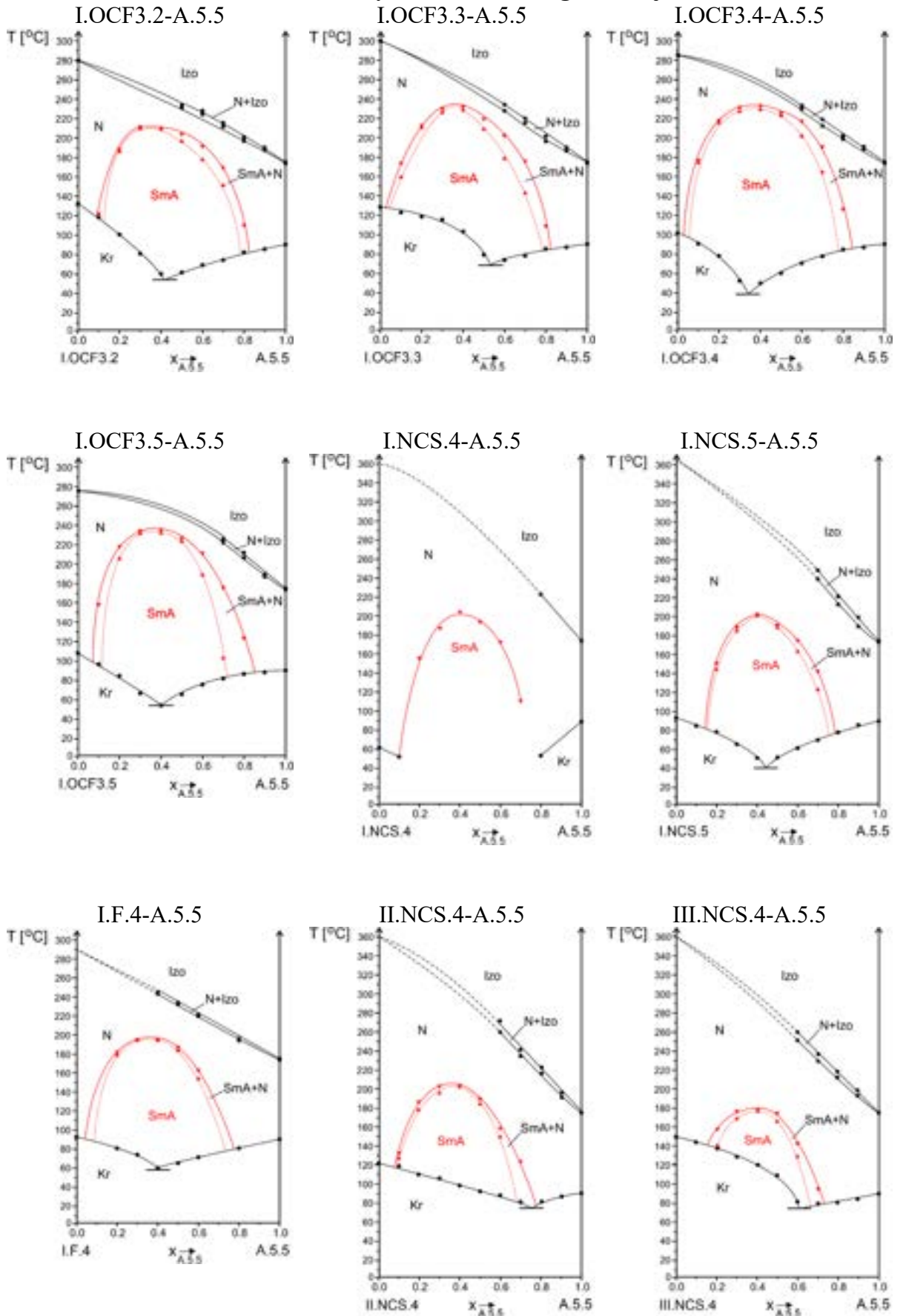
185. H. Xianyu, S. Gauza, S.-T. Wu, Sub-millisecond response phase modulator using a low crossover frequency dual-frequency liquid crystal, *Liquid Crystals*, 35:12, 1409-1413, 2008, DOI: 10.1080/02678290802624399
186. X. Nie, T. X. Wu, Y.-Q. Lu, Y.-H. Wu, X. Liang, S. T. Wu, Dual-Frequency Addressed Infrared Liquid Crystal Phase Modulators with Submillisecond Response Time, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 454:1, 123/[525]-133/[535], 2006, DOI: 10.1080/15421400600654256
187. Y. Yin, M. Gu, A. Golovin, S. Shiyanovskii, O. Lavrentovich, Fast Switching Optical Modulator Based on Dual Frequency Nematic Cell, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 421:1, 133-144, 2004, DOI: 10.1080/15421400490501699
188. Y.-H. Fan, H. Ren, X. Liang, Y.-H. Lin, S.-T. Wu, Dual-frequency liquid crystal gels with submillisecond response time, *Applied Physics Letters* 85, 2451, 2004, DOI: 10.1063/1.1799249
189. Y.-Q. Lu, X. Liang, Y.-H. Wu, F. Du, S.-T. Wu, Dual-frequency addressed hybrid-aligned nematic liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3354, 2004, DOI: 10.1063/1.1809282
190. N. A. Vaz, G. P. Montgomery Jr., Dual frequency addressing of polymer dispersed liquid crystal films, *Journal of Applied Physics*, 65, 5043, 1989, DOI: 10.1063/1.343179
191. D. Dayton, S. Browne, J. Gonglewski, S. Restaino, Characterization and control of a multielement dual-frequency liquid-crystal device for high-speed adaptive optical wave-front correction, *Applied Optics*, vol. 40, no. 15, 2345-2355, 2001
192. C. Yang, D. Jia, Z. Peng, Y. Liu, Z. Cao, Q. Mu, L. Xuan, Ultrafast switchable wide angle negative refraction in novel dual-frequency liquid crystal mixture, *Liquid Crystals*, 40(10), 1316–1321, 2013, DOI:10.1080/02678292.2013.815283
193. H. Stettin, H. Kresse, W. Schafer, The Development of a Nematic Two Frequency Addressing Mixture, *Cryst. Res. Technol.* 24, 1, 1989
194. H. Xianyu, X. Liang, J. Sun, S.-T. Wu, High performance dual frequency liquid crystal compounds and mixture for operation at elevated temperature, *Liquid Crystals*, 37:12, 1493-1499, 2010, DOI: 10.1080/02678292.2010.528803
195. M. Schadt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 66, 319, 1981
196. P. Perkowski, M. Mrukiewicz, M. Laska, K. Garbat, W. Piecek, R. Dąbrowski, Dielectric behavior of dual-frequency nematic at extra low temperatures, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 86:2-3, 113-122, 2013

197. M. Mrukiewicz, P. Perkowski, K. Garbat, R. Dąbrowski, J. Parka, Dielectric Properties of Compounds Creating Dual-Frequency Nematic Liquid Crystals, *Acta Physica Polonica A*, no. 6A, vol. 124, 940-945, 2013
198. M. Mrukiewicz, P. Perkowski, K. Garbat, R. Dąbrowski, Molecular relaxations in dual-frequency nematic liquid crystals, *Liquid Crystals*, 41:11, 1537-1544, 2014, DOI: 10.1080/02678292.2014.932451
199. M. Mrukiewicz, P. Perkowski, W. Piecek, R. Mazur, O. Chojnowska, K. Garbat, Two-step switching in dual-frequency nematic liquid crystal mixtures, *Journal of Applied Physics* 118, 173104, 2015, DOI: 10.1063/1.4934877
200. M. Schadt, W. Helfrich, Voltagedependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal, *Appl. Phys. Lett.* 18, 127, 1971, DOI: 10.1063/1.1653593
201. R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, A. Ziółek, Ł. Szczuciński, Z. Stolarz, G. Sasnouski, V. Bezborodov, W. Lapanik, S. Gauza, S.T. Wu, *Opto-Electron. Rev.*, 15(1), 2007, DOI: 10.2478/s11772-006-0055-4
202. R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Garbat, M. Filipowicz, S. Urban, S. Gauza, G. Sasnouski, Synthesis and mesogenic properties of three- and four-ring compounds with a fluoroisothiocyanatobiphenyl moiety, *Liquid Crystals*, 37:12, 1529-1537, 2010, DOI: 10.1080/02678292.2010.521983
203. J. Sun, H. Xianyu, S. Gauza, S.-T. Wu, High birefringence phenyl tolane positive compounds for dual frequency liquid crystals, *Liquid Crystals*, 36:12, 1401-1408, 2009, DOI: 10.1080/02678290903242968
204. D. E. Martire, On the Question of Molecular Flexibility in Nematogenic Compounds, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 28(1-2), 63-83, 1974, DOI:10.1080/15421407408083153
205. M. A. Cotter, Lattice Models for Thermotropic Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 35(1-2), 33-70, 1976, DOI:10.1080/15421407608084310
206. M. A. Cotter, D. E. Martire, Statistical Mechanics of Rodlike Particles. II. A Scaled Particle Investigation of the Aligned→Isotropic Transition in a Fluid of Rigid Spherocylinders, *The Journal of Chemical Physics*, 52(4), 1909-1919, 1970, DOI:10.1063/1.1673232
207. M. A. Cotter, D. E. Martire, Statistical Mechanics of Rodlike Particles. III. A Fluid of Rigid Spherocylinders with Restricted Orientational Freedom, *The Journal of Chemical Physics*, 53(12), 4500-4511, 1970, DOI:10.1063/1.1673980

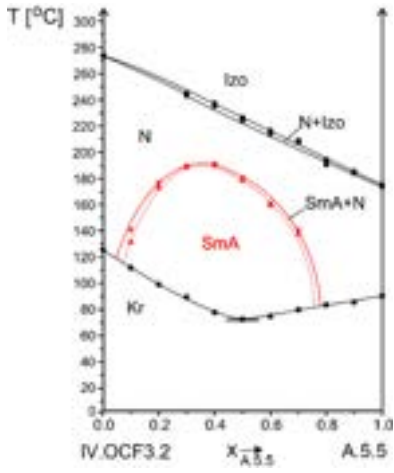
208. R. Alben, Pretransition Effects in Nematic Liquid Crystals: Model Calculations, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 13(3), 193–231, 1971, DOI:10.1080/15421407108083541
209. M. Tykarska, P. Zieja, O. Strzeżysz, K. Garbat, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula, Induction of the smectic A phase in liquid crystalline mixtures formulated using non-chiral compounds with positive and negative dielectric anisotropy, *Phase Transitions*, 95:7, 523-536, 2022, DOI: 10.1080/01411594.2022.2081570
210. A. Spadło, R. Dąbrowski, M. Filipowicz, et al. Synthesis, mesomorphic and optic properties of isothiocyantolanes. *Liq Cryst.* 30, 191–198, 2003, DOI:10.1080/0267829021000060197

Załącznik nr 1

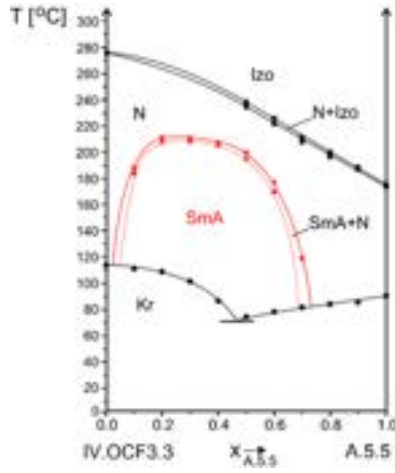
Zestawienie wykresów równowagi fazowej



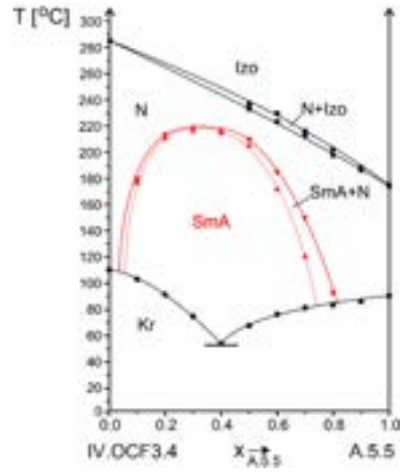
IV.OCF3.2-A.5.5



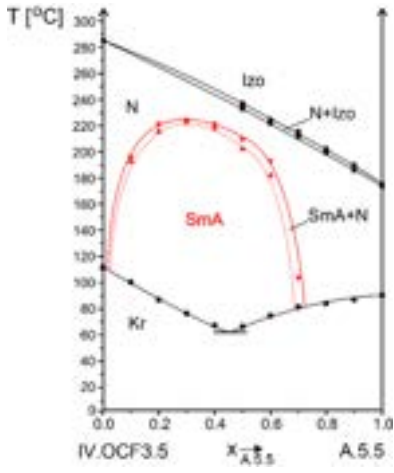
IV.OCF3.3-A.5.5



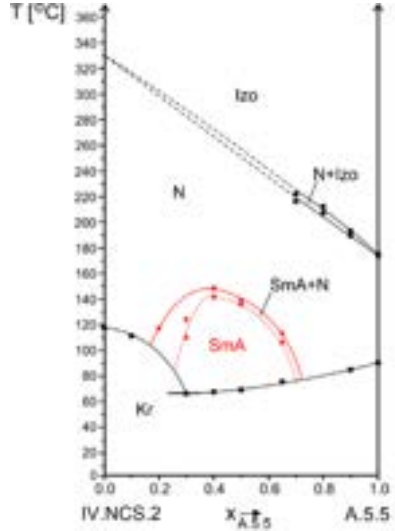
IV.OCF3.4-A.5.5



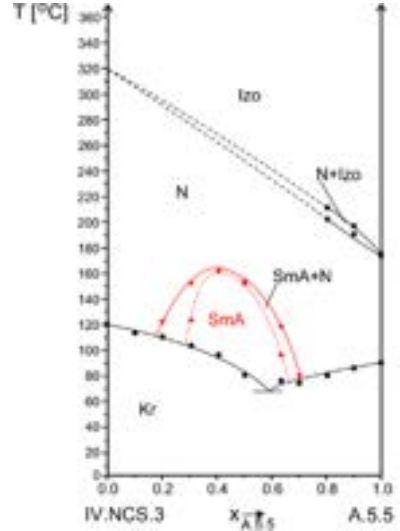
IV.OCF3.5-A.5.5



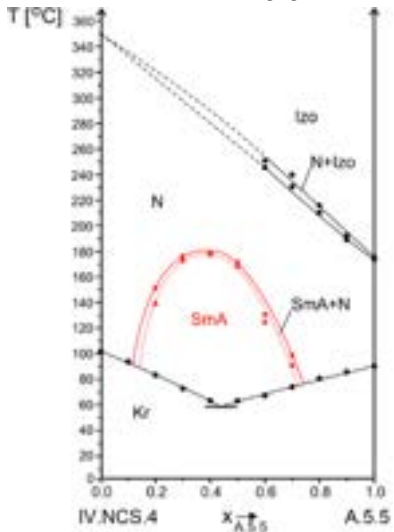
IV.NCS.2-A.5.5



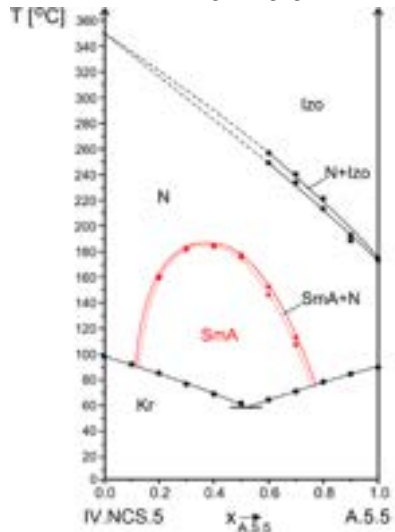
IV.NCS.3-A.5.5



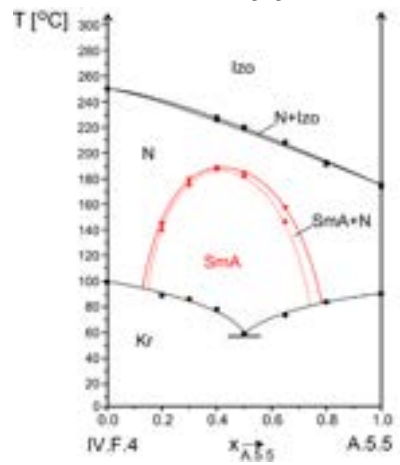
IV.NCS.4-A.5.5

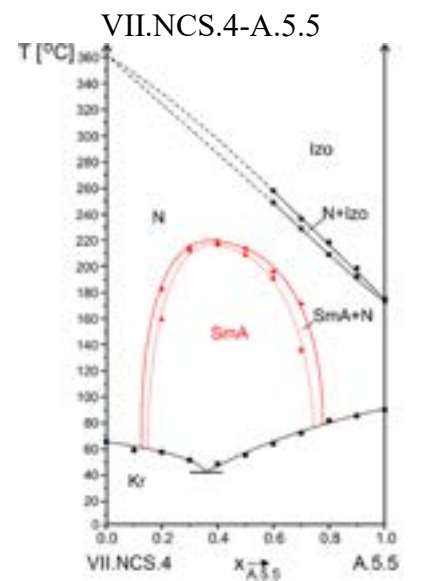
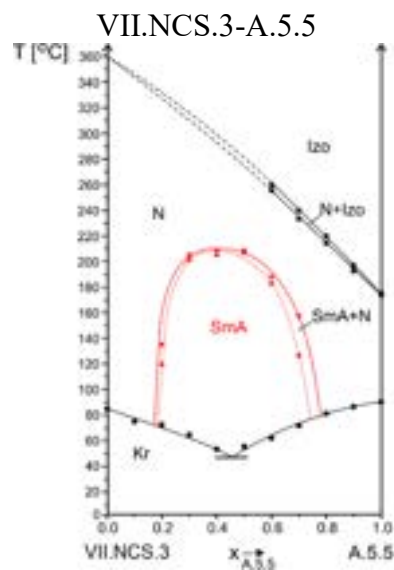
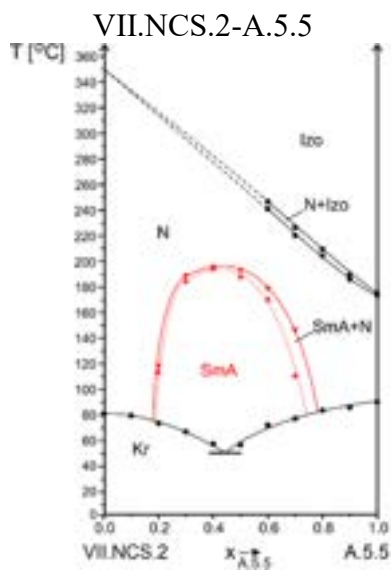
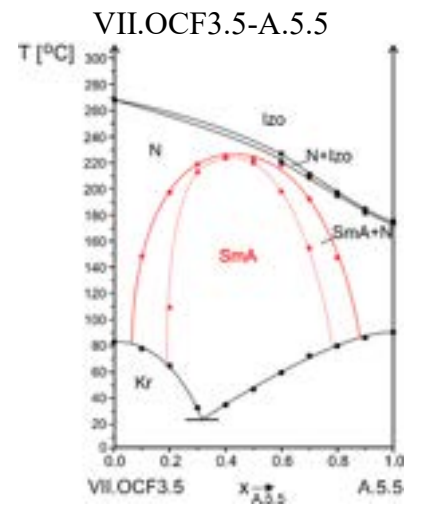
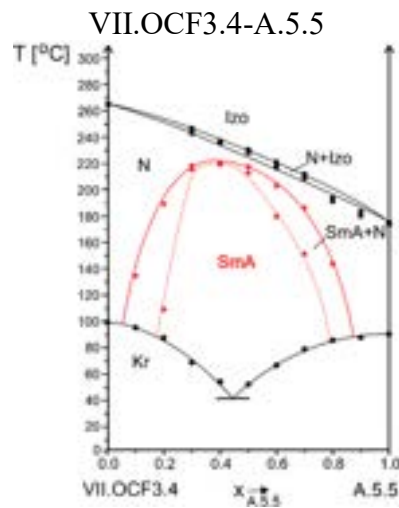
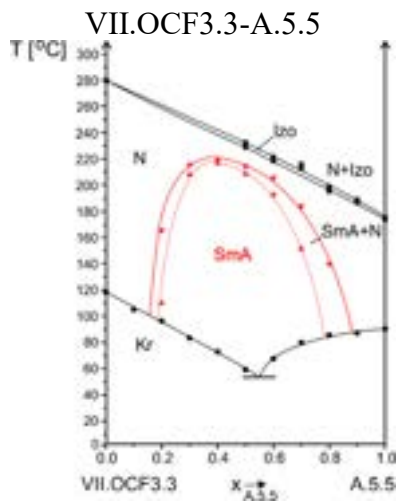
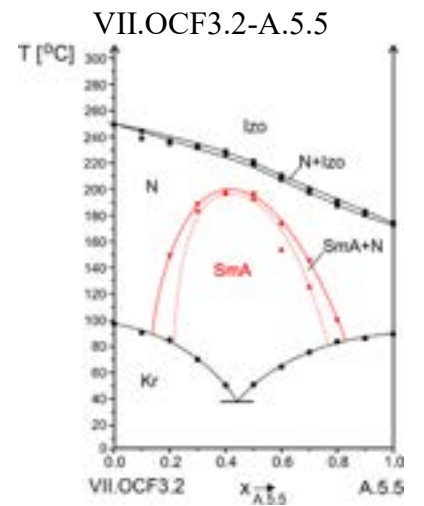
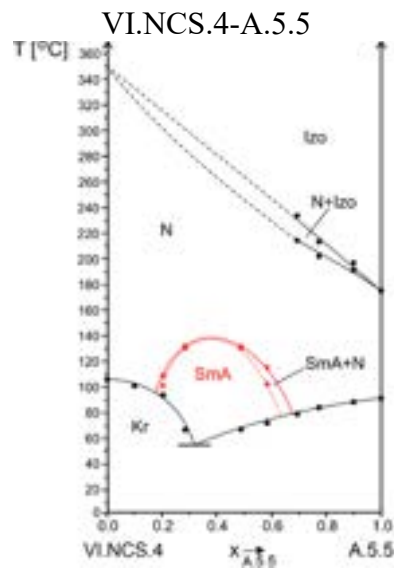
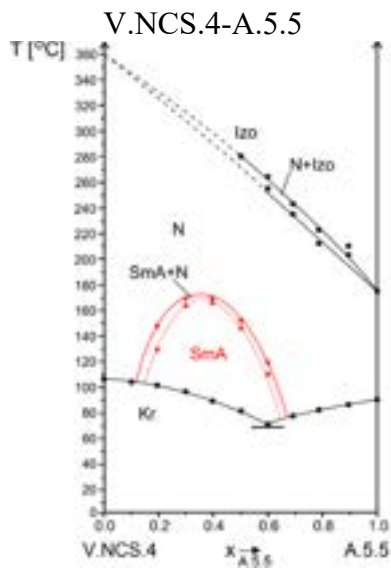


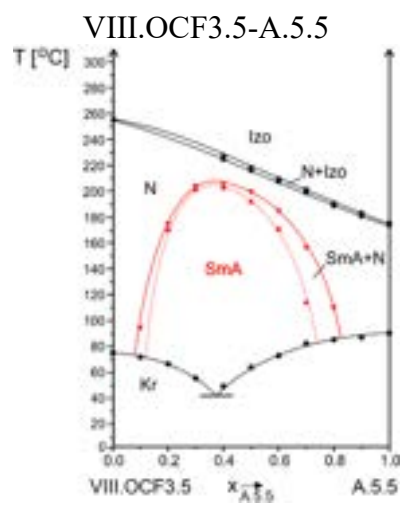
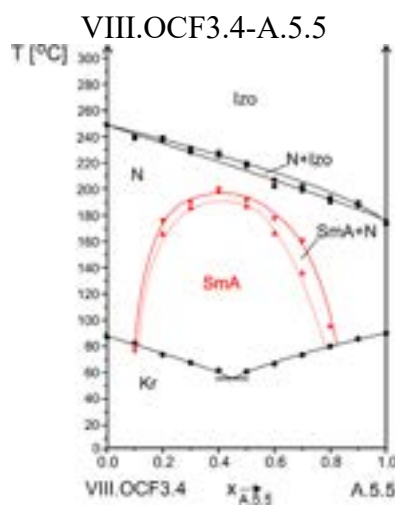
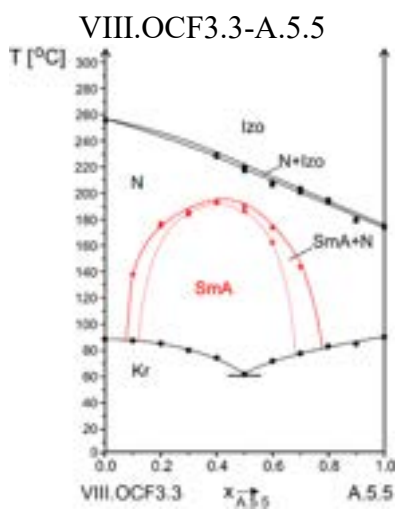
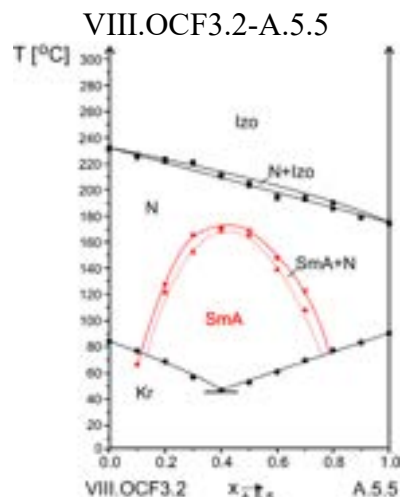
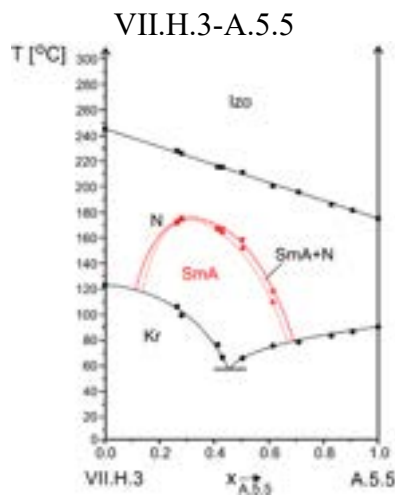
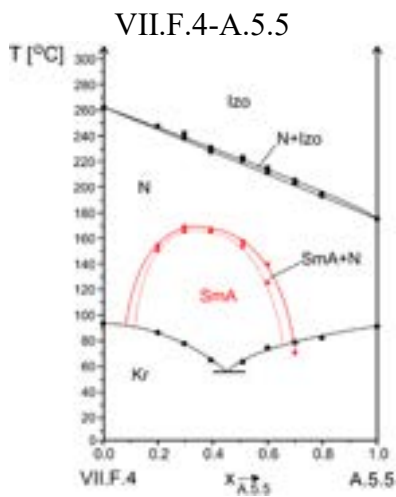
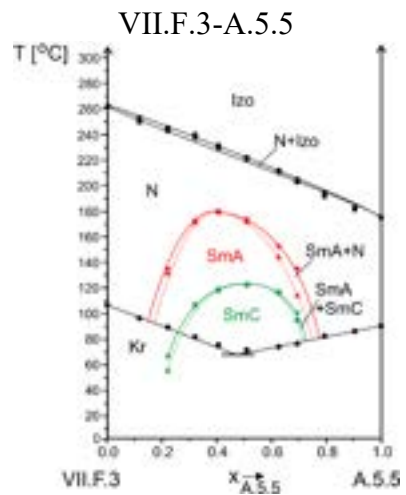
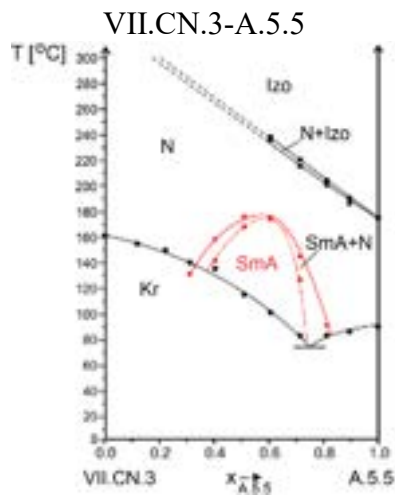
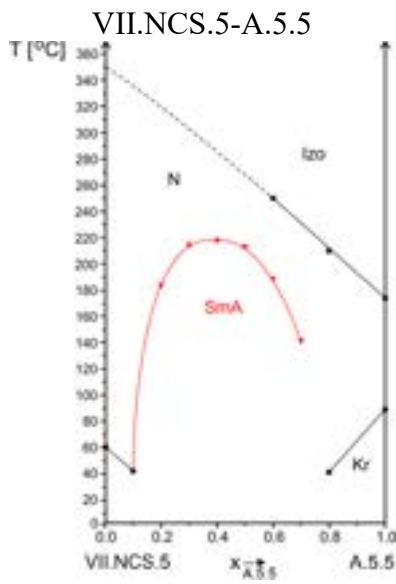
IV.NCS.5-A.5.5

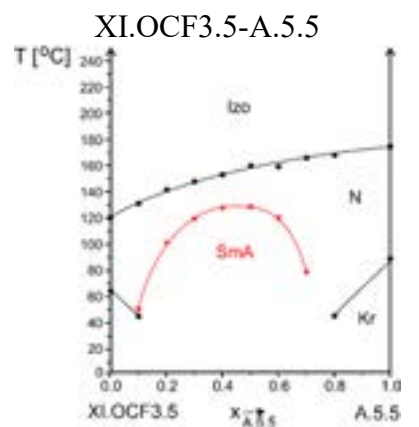
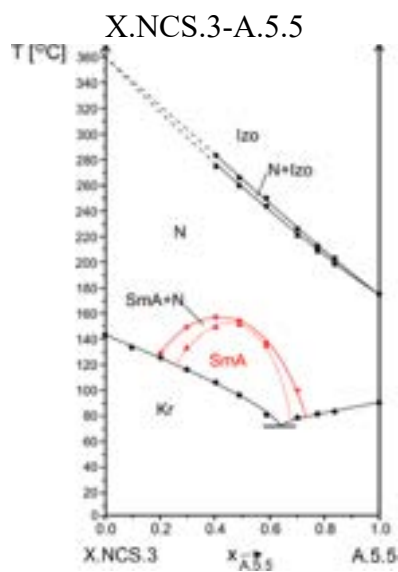
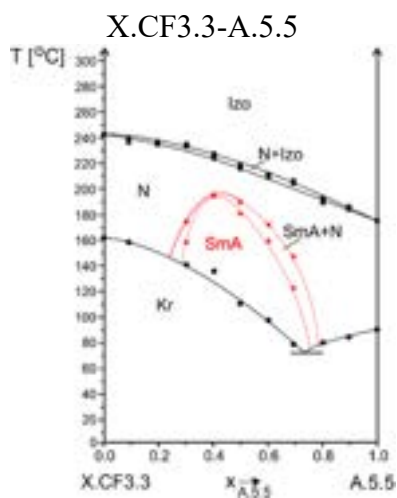
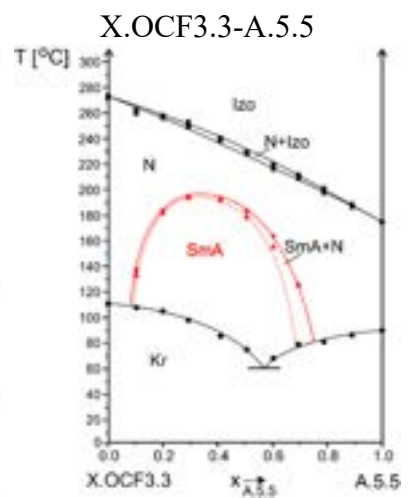
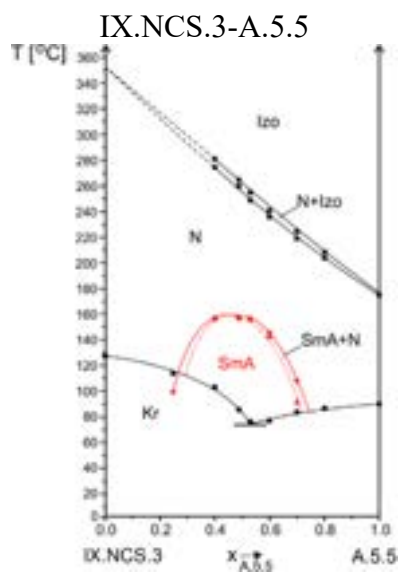
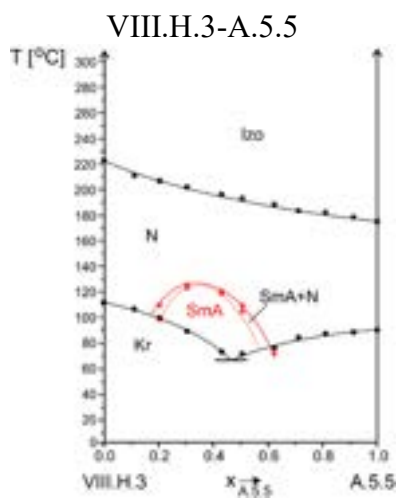
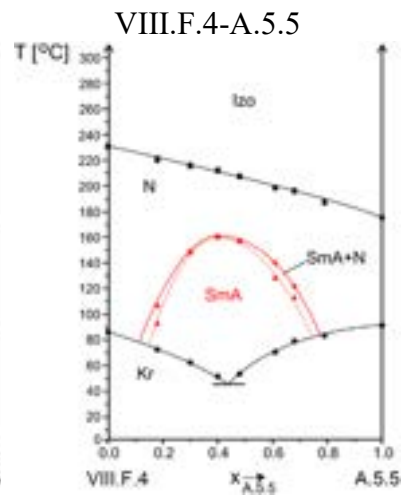
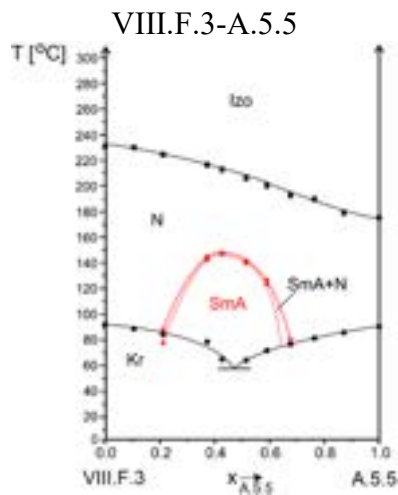
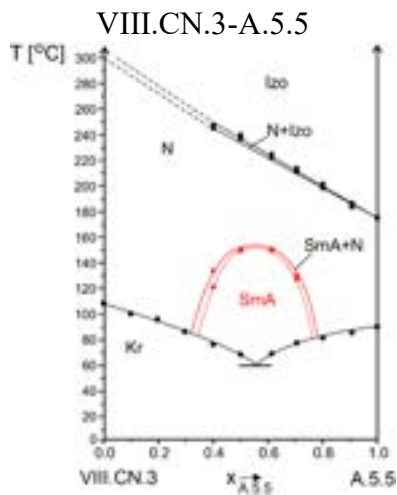


IV.F.4-A.5.5

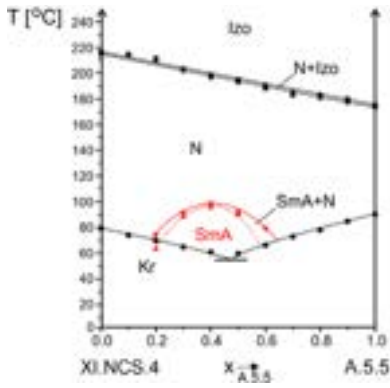




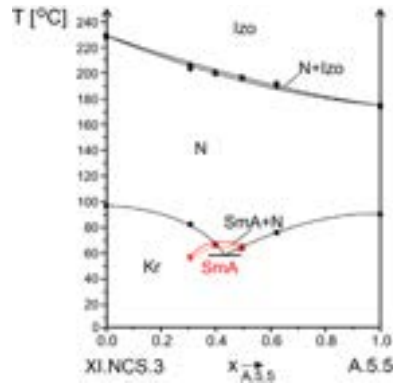




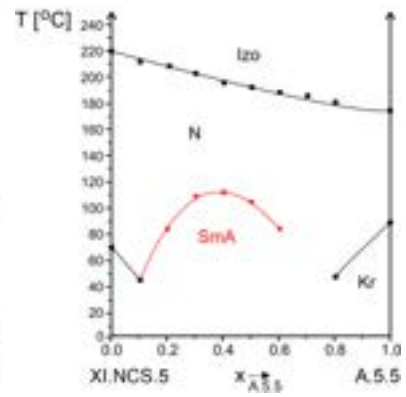
XI.NCS.3-A.5.5



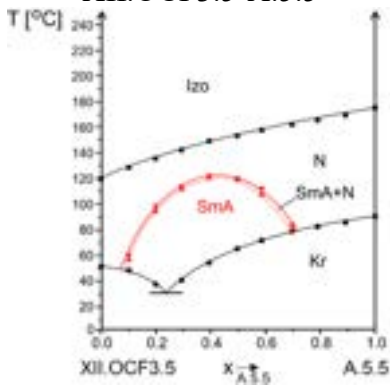
XI.NCS.4-A.5.5



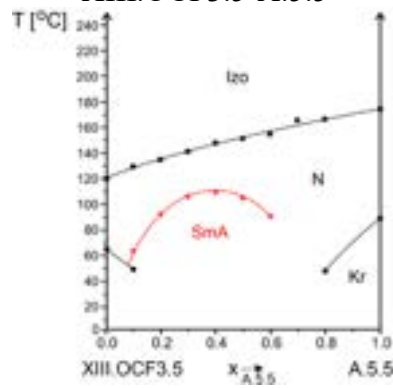
XI.NCS.5-A.5.5



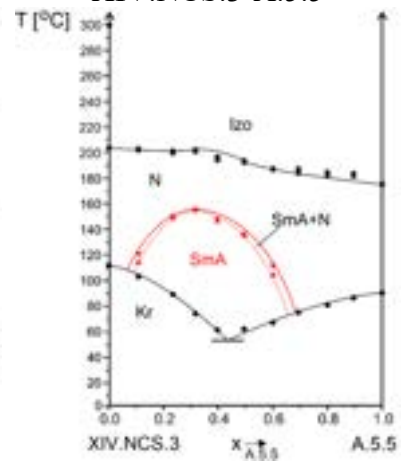
XII.OCF3.5-A.5.5



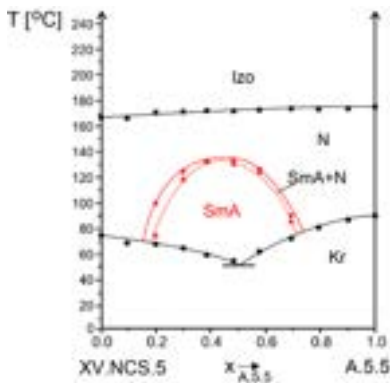
XIII.OCF3.5-A.5.5



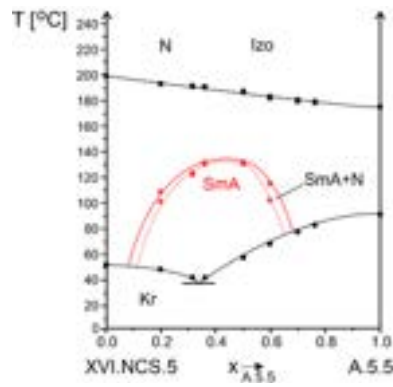
XIV.NCS.3-A.5.5



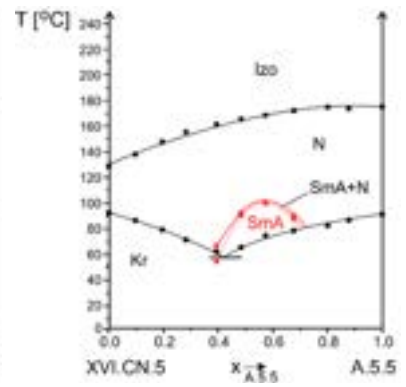
XV.NCS.5-A.5.5

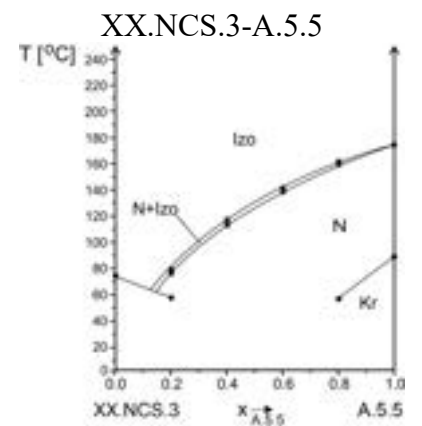
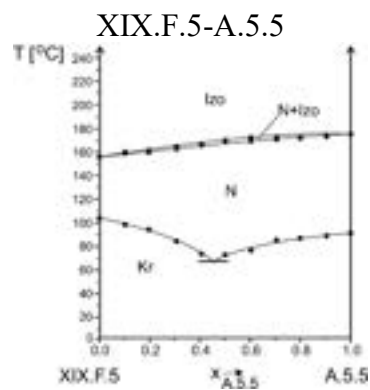
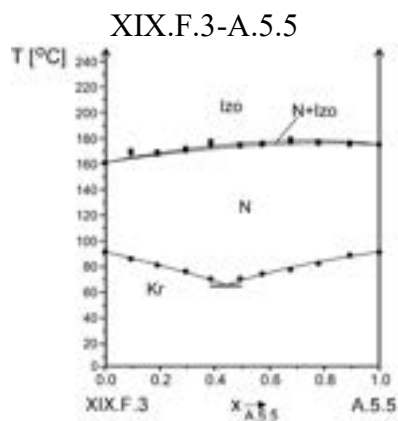
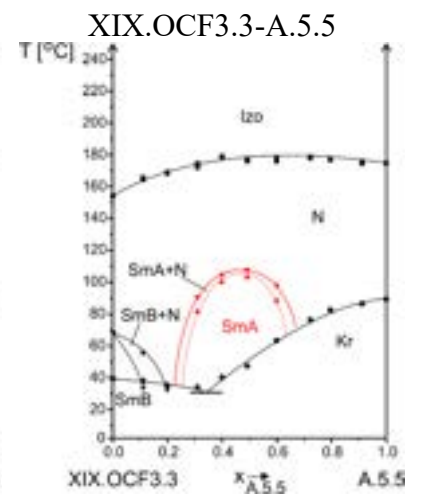
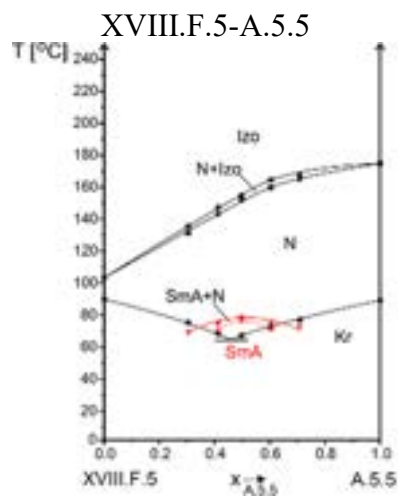
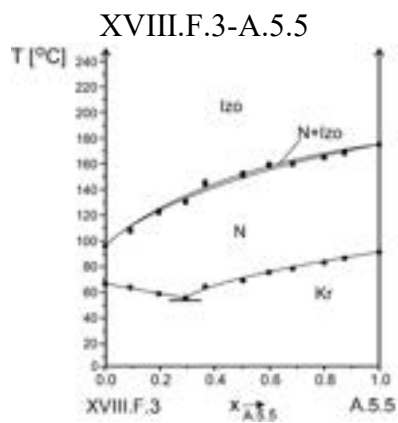
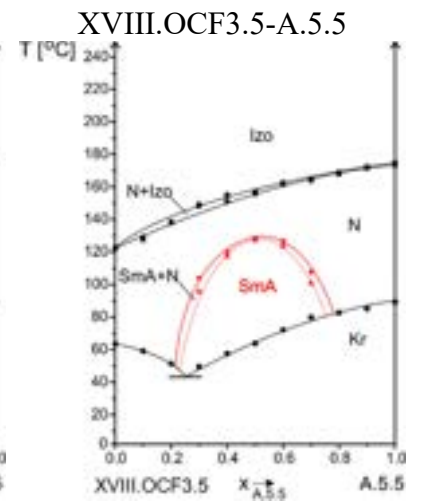
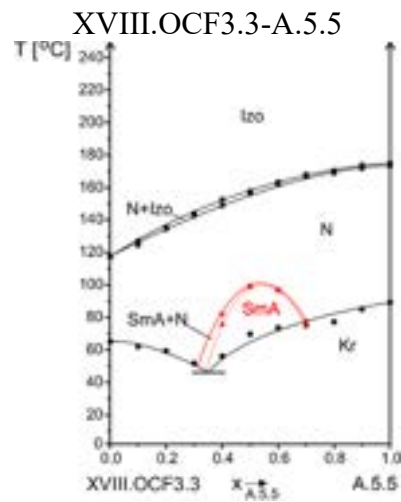
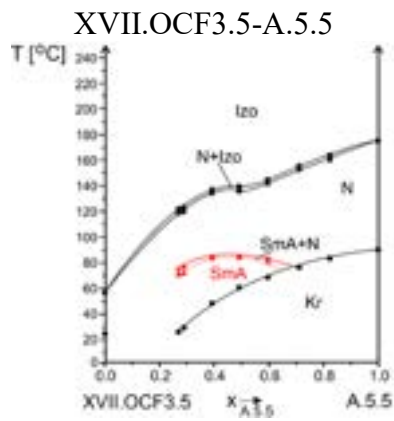


XVI.NCS.5-A.5.5

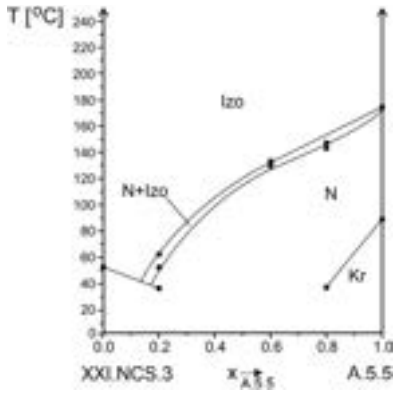


XVI.CN.5-A.5.5

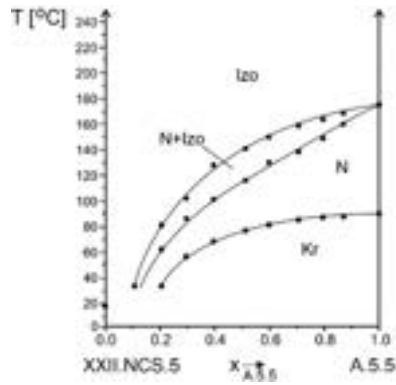




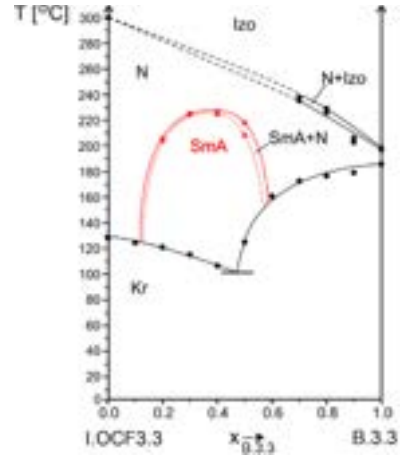
XXI.NCS.3-A.5.5



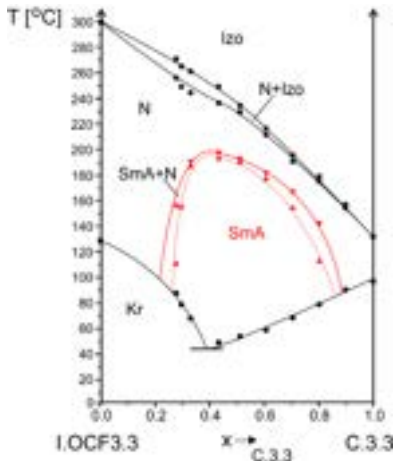
XXII.NCS.5-A.5.5



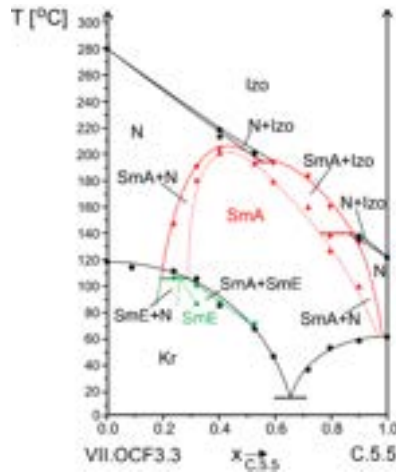
VII.OCF3.3-B.3.3



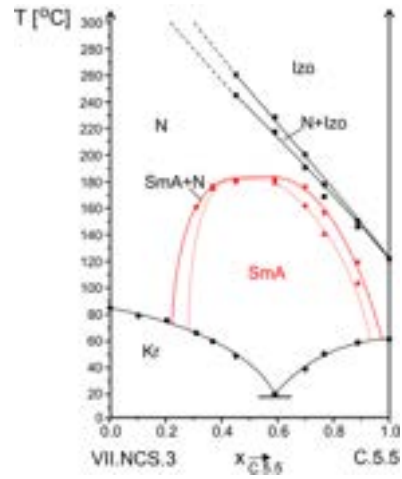
I.OCF3-C.3.3



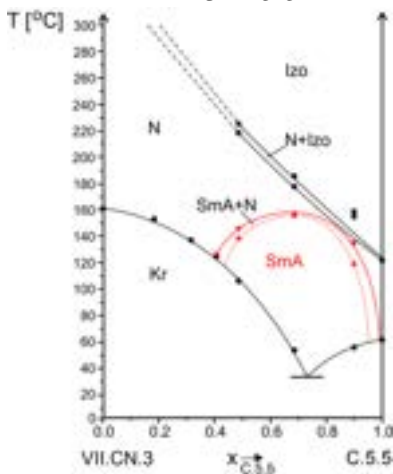
VII.OCF3.3-C.5.5



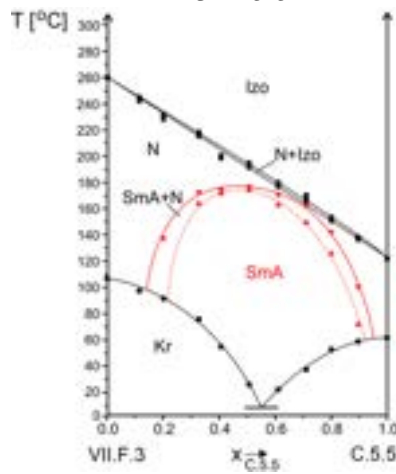
VII.NCS.3-C.5.5



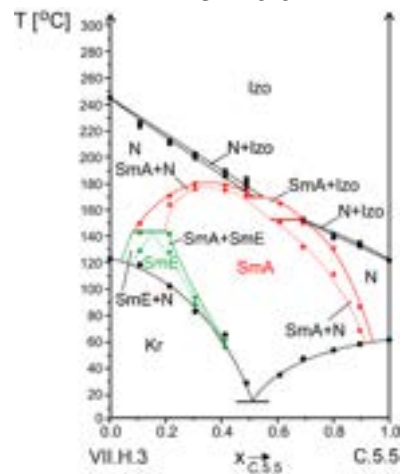
VII.CN.3-C.5.5

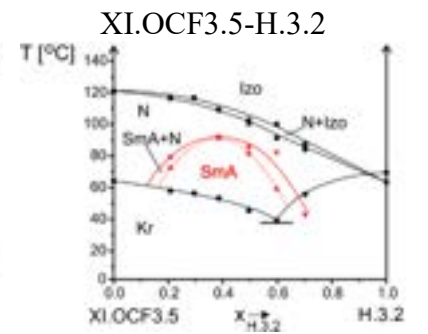
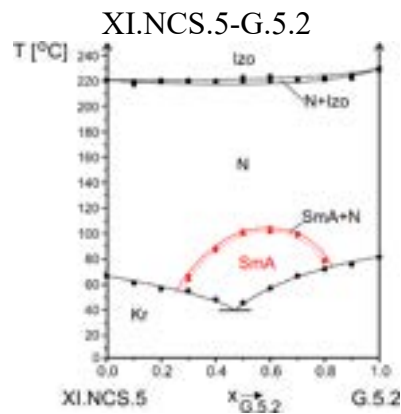
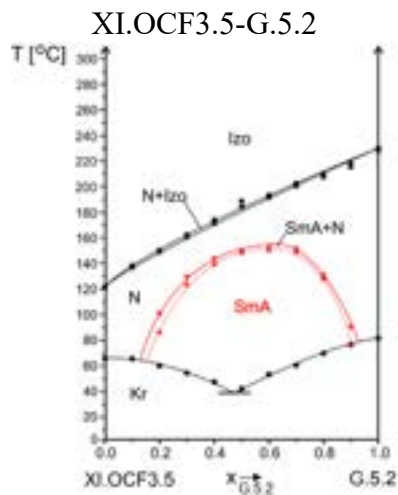
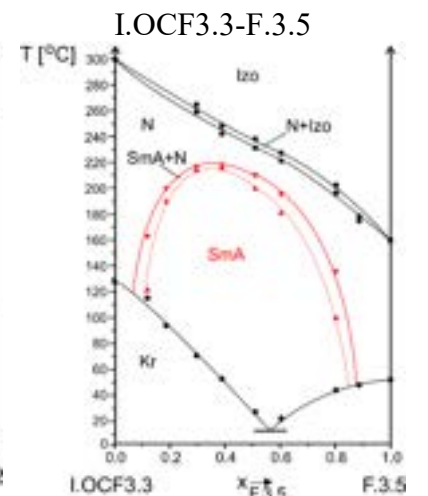
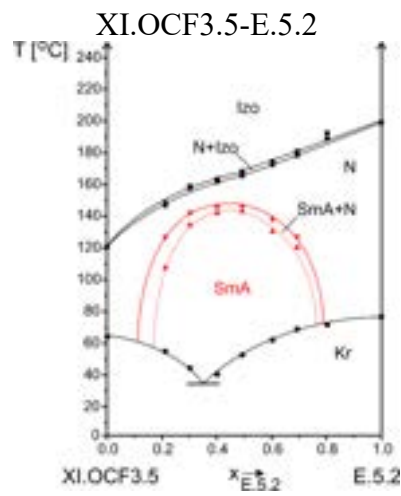
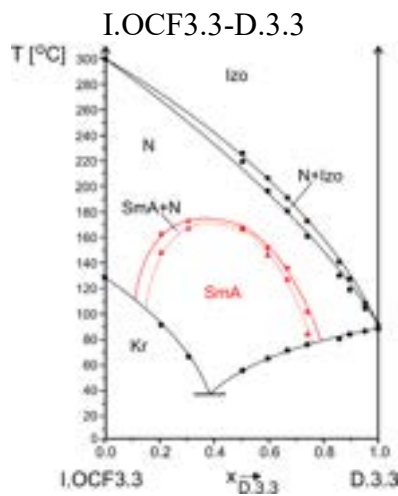
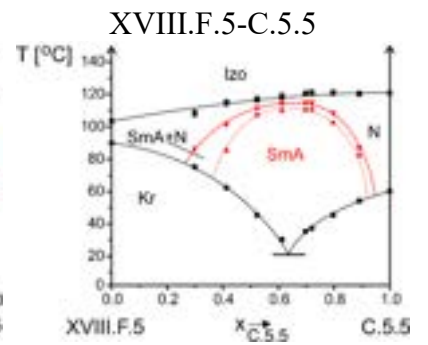
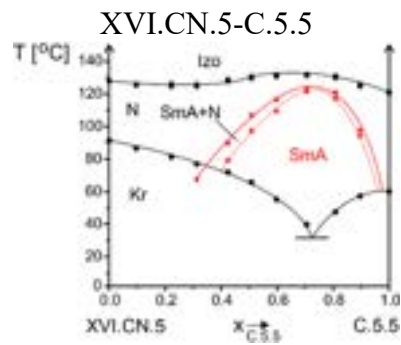
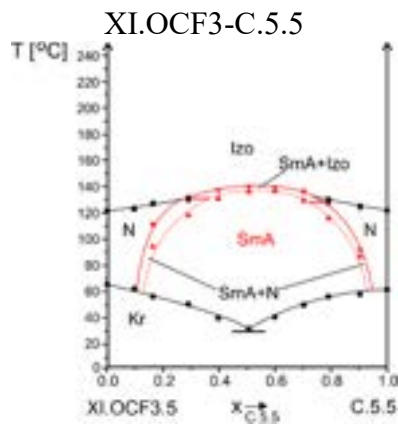


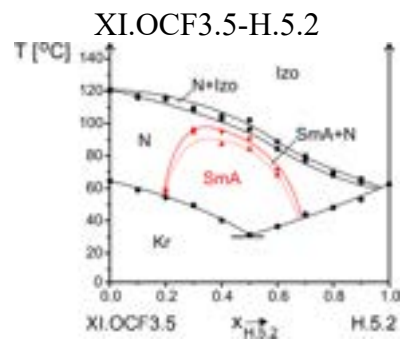
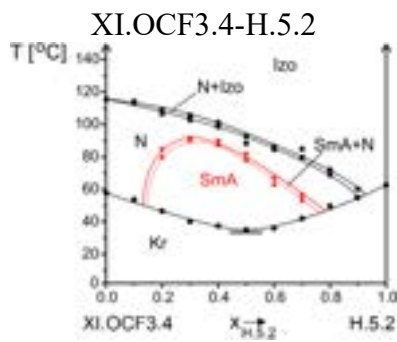
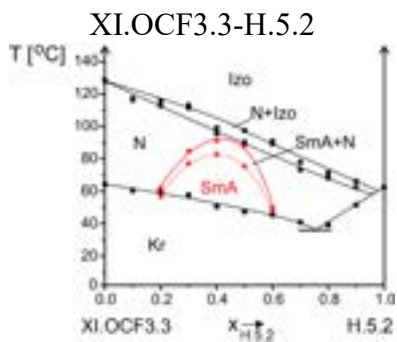
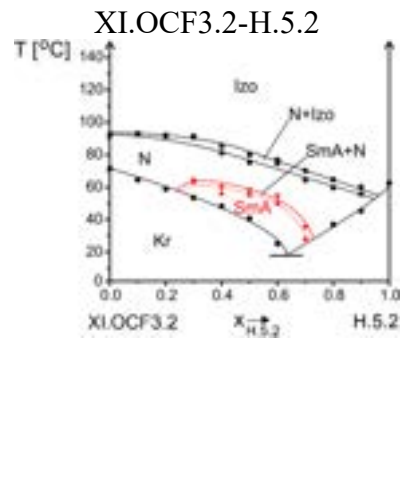
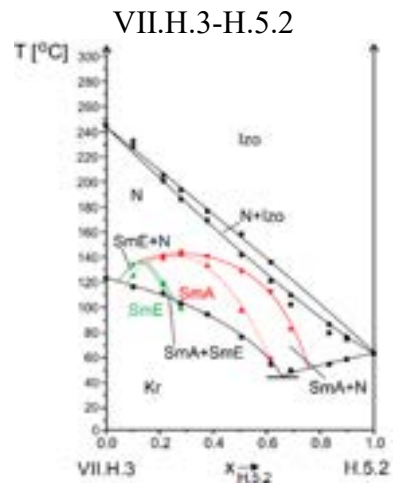
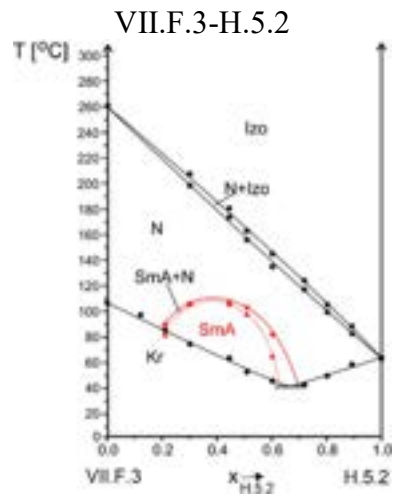
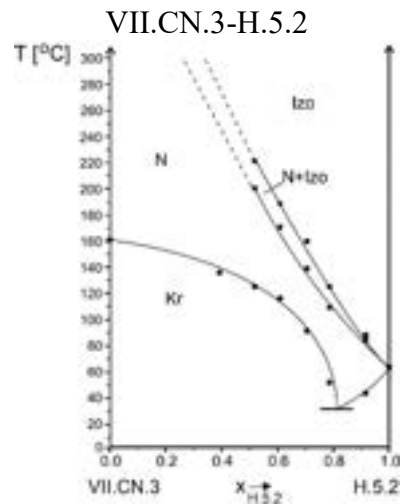
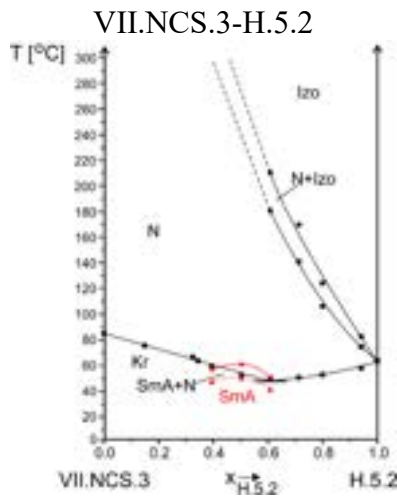
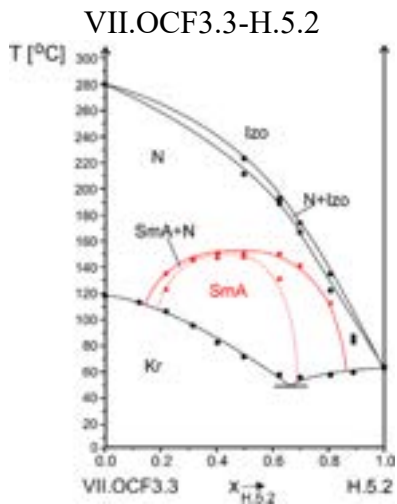
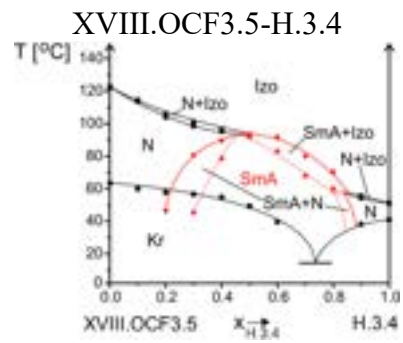
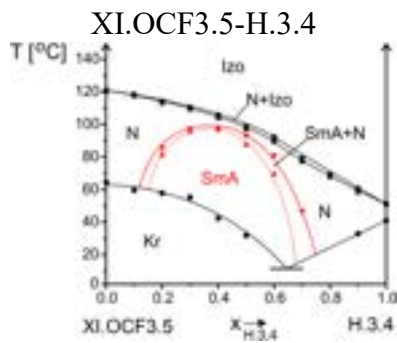
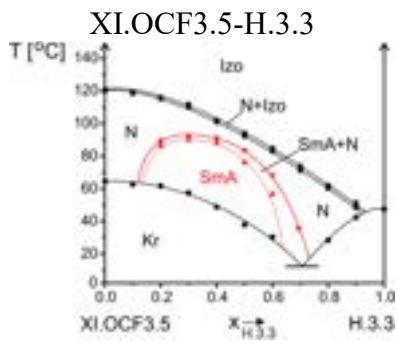
VII.F.3-C.5.5

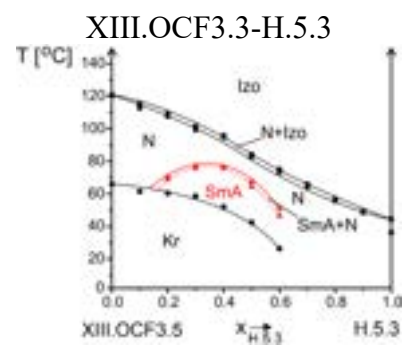
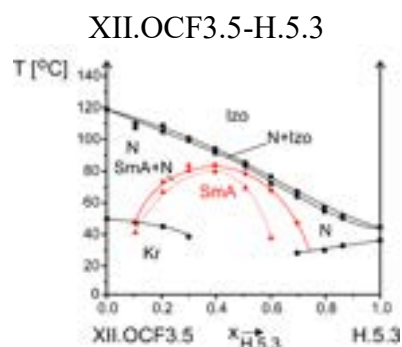
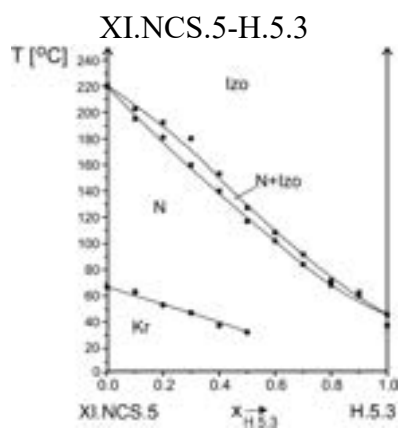
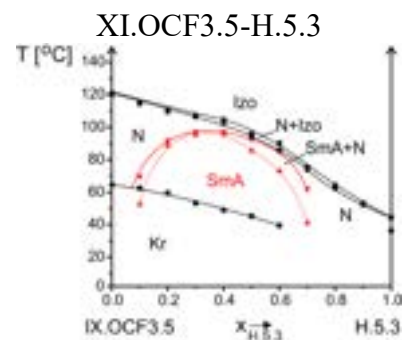
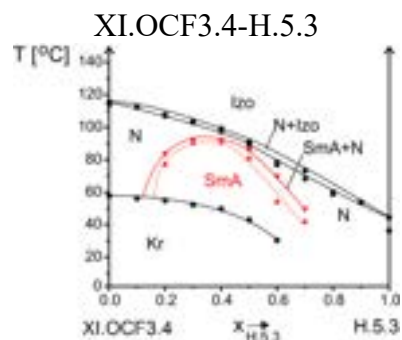
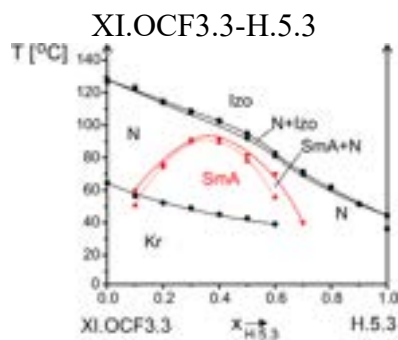
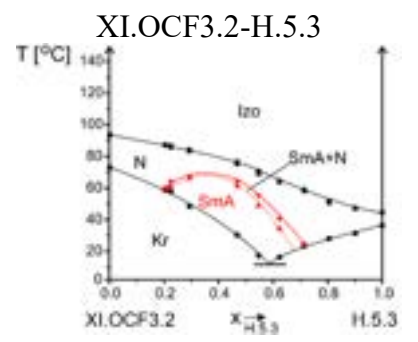
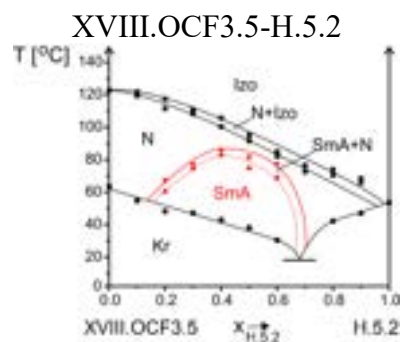
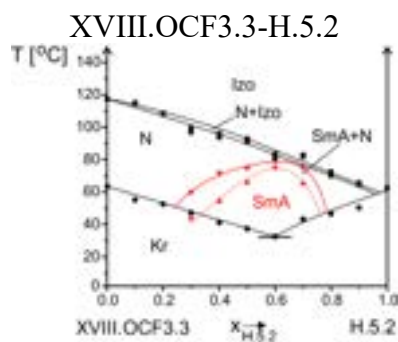
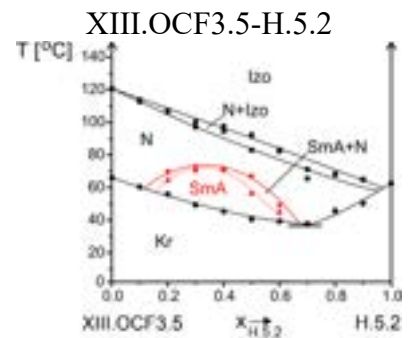
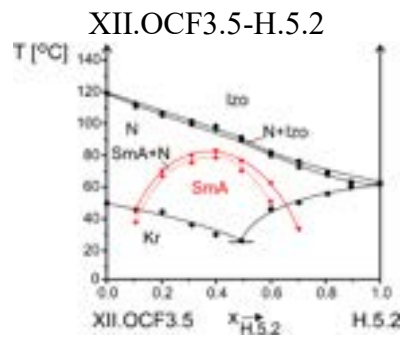
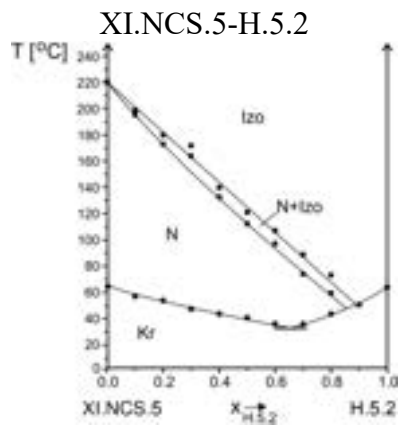


VII.H.3-C.5.5

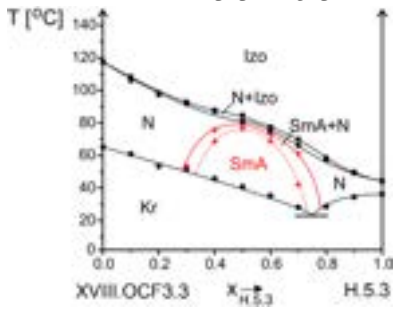




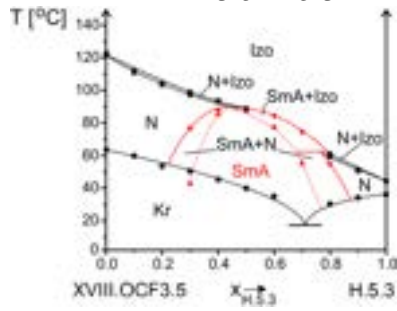




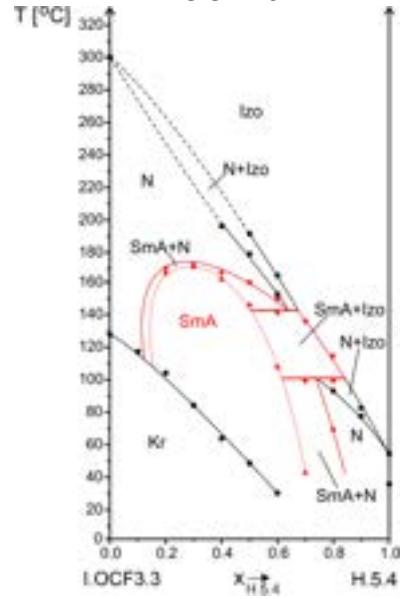
XVIII.OCF3.3-H.5.3



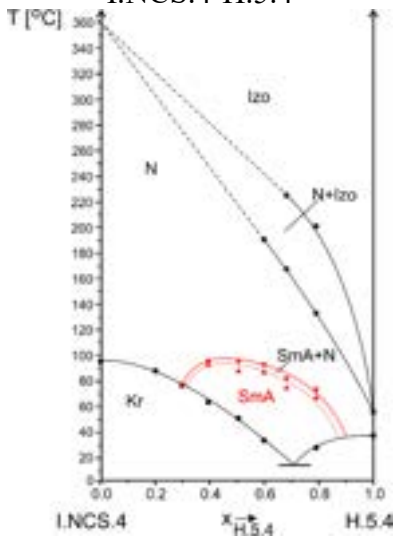
XVIII.OCF3.5-H.5.3



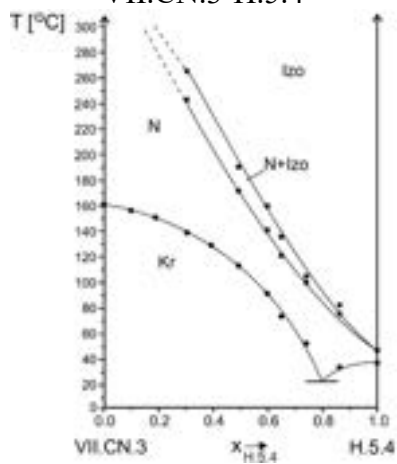
I.OCF3.3-H.5.4



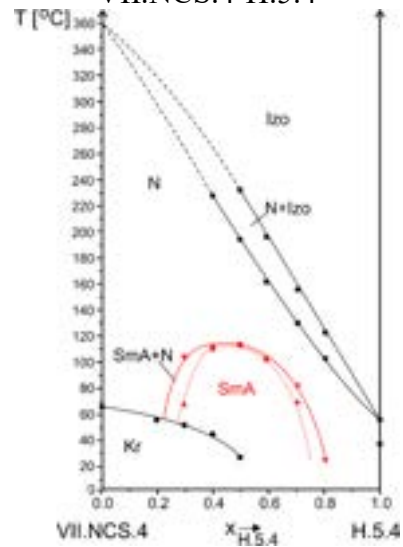
I.NCS.4-H.5.4



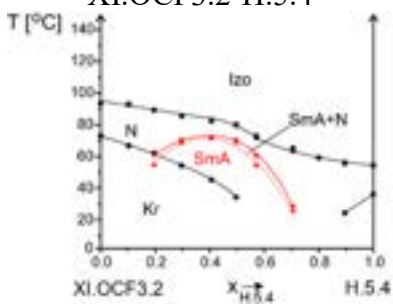
VII.CN.3-H.5.4



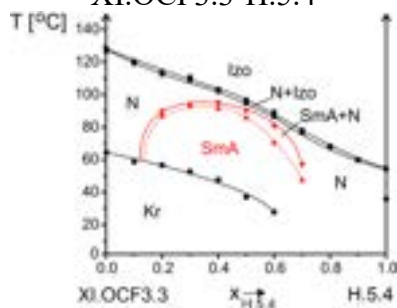
VII.NCS.4-H.5.4



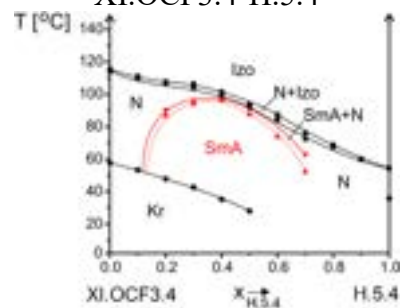
XI.OCF3.2-H.5.4

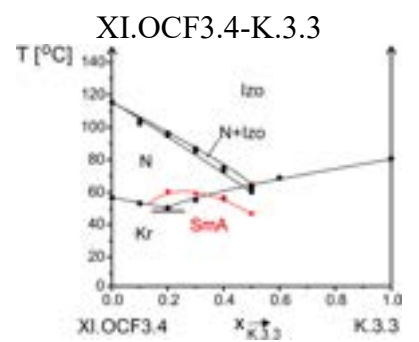
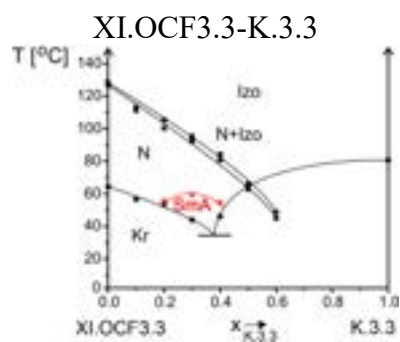
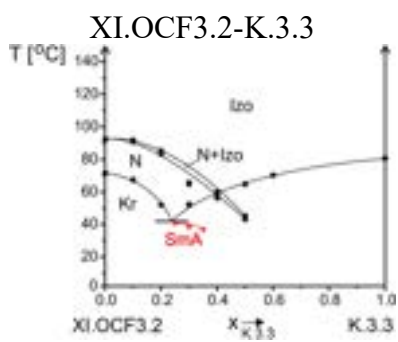
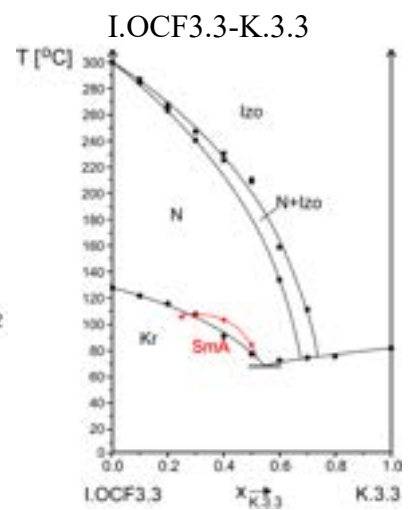
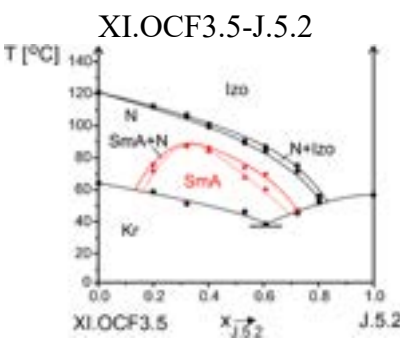
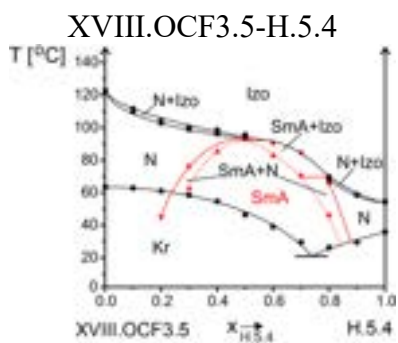
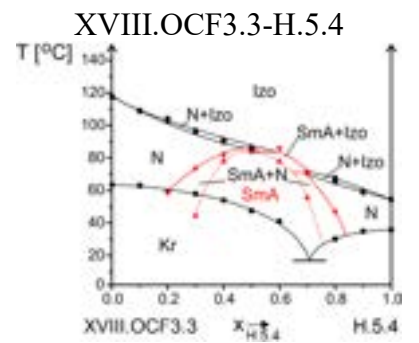
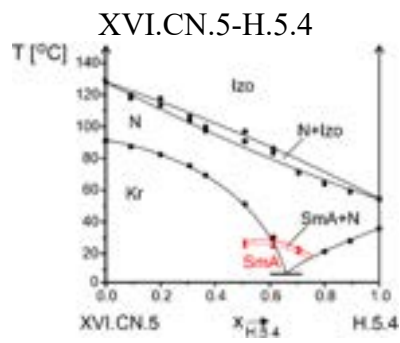
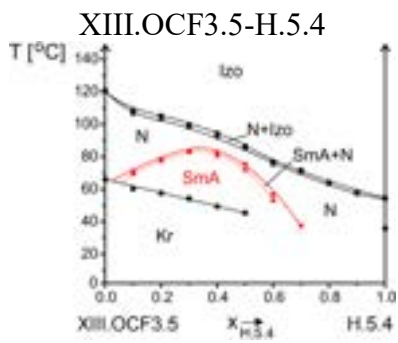
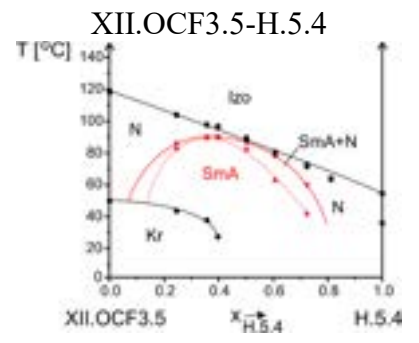
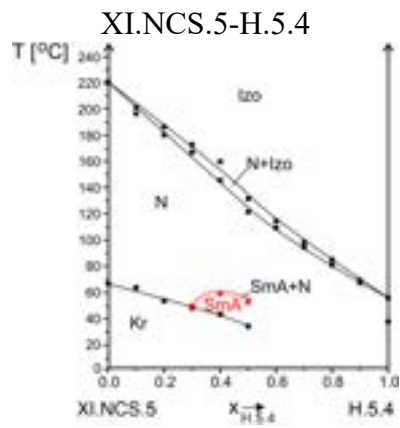
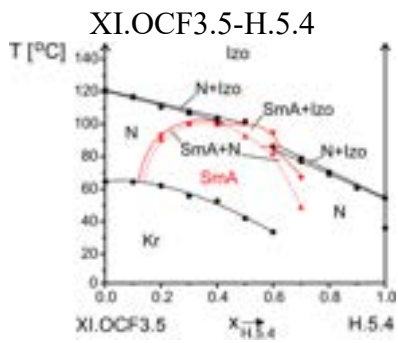


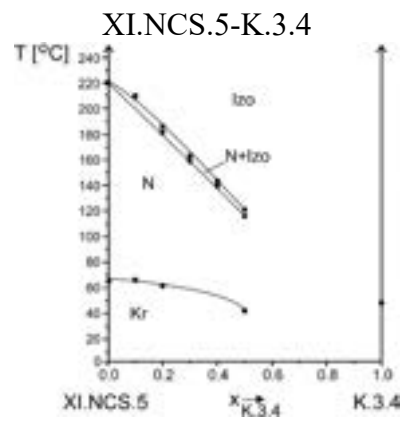
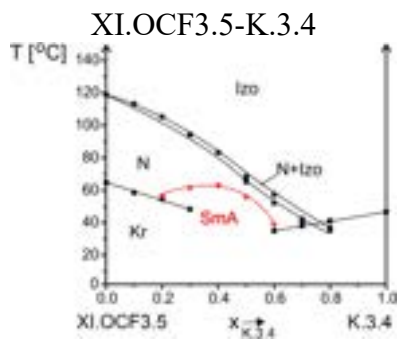
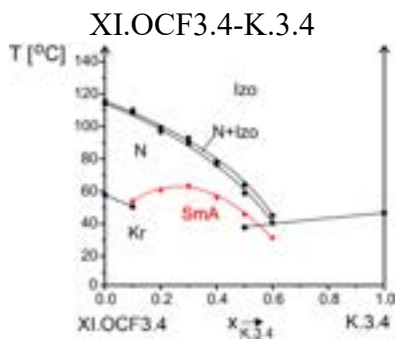
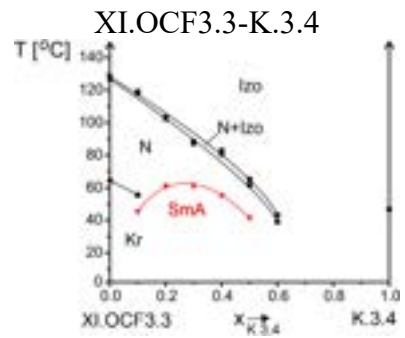
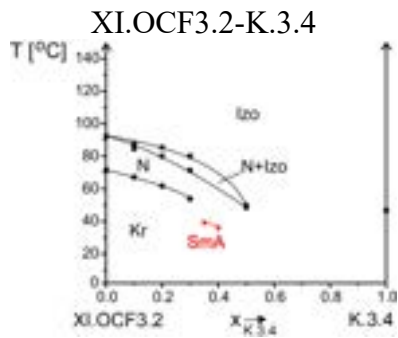
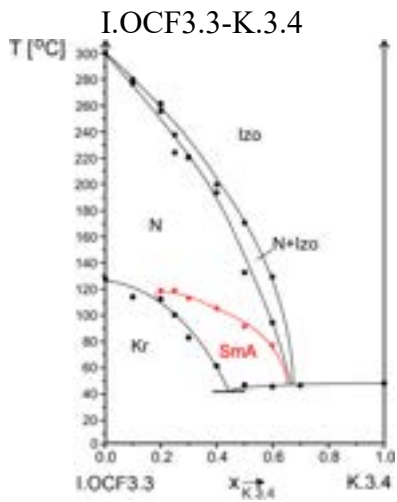
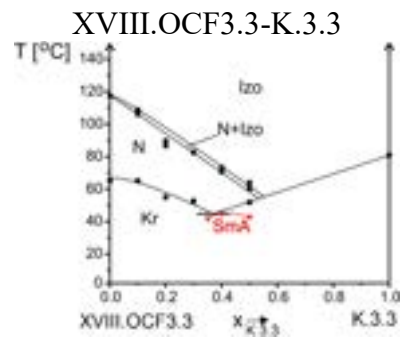
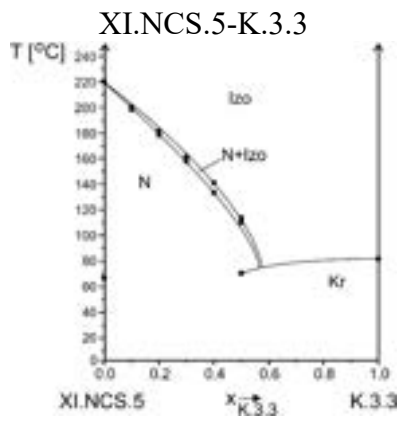
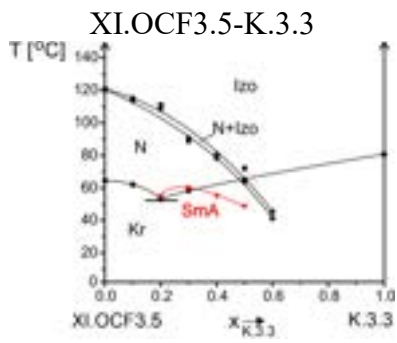
XI.OCF3.3-H.5.4

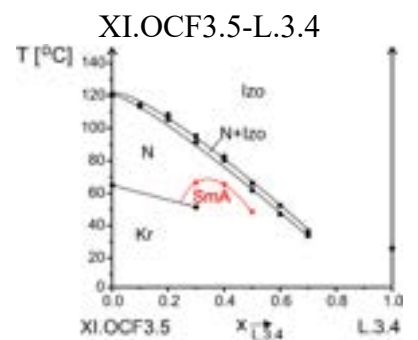
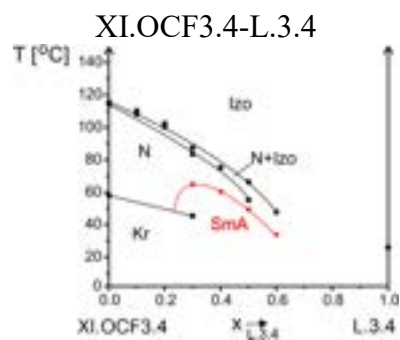
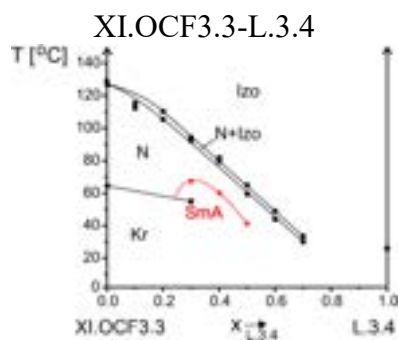
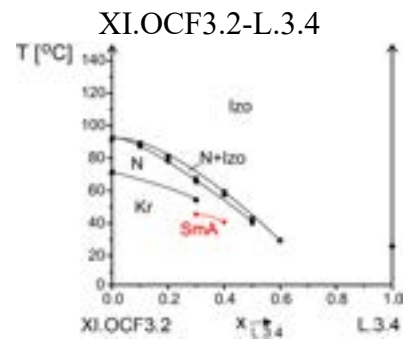
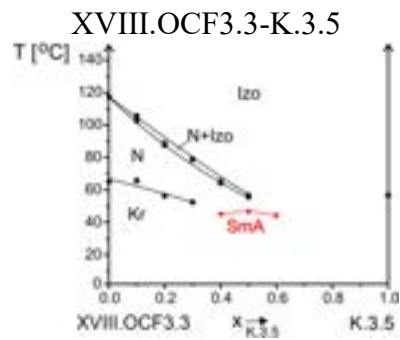
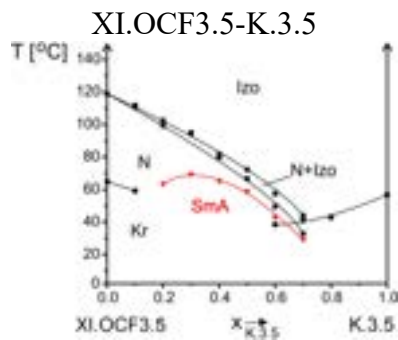
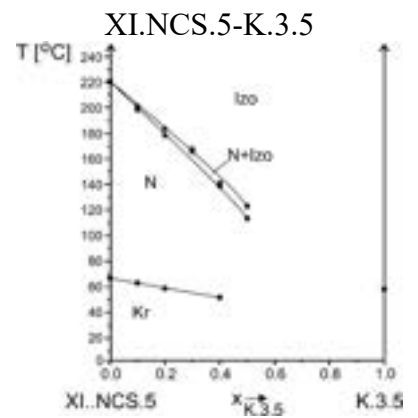
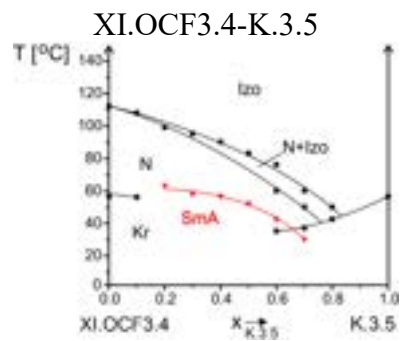
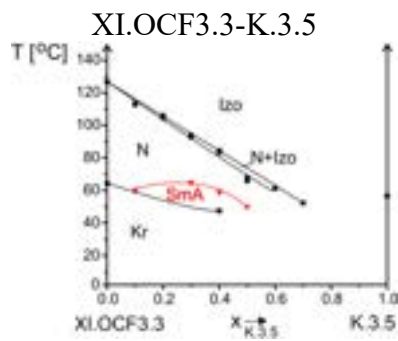
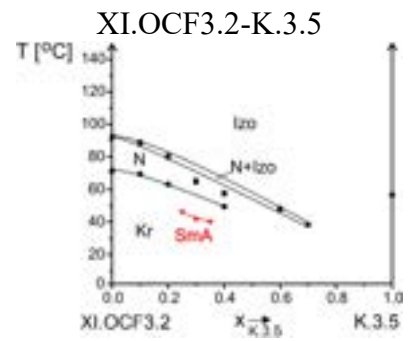
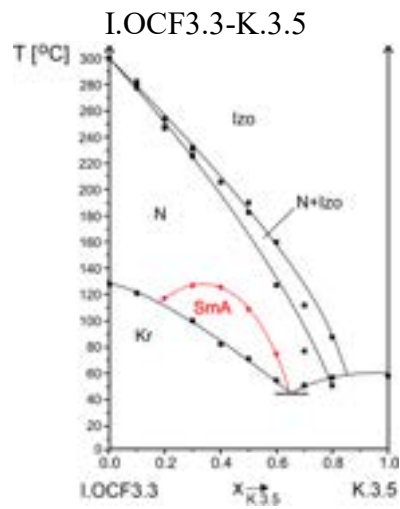
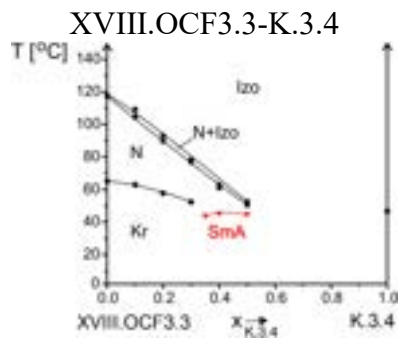


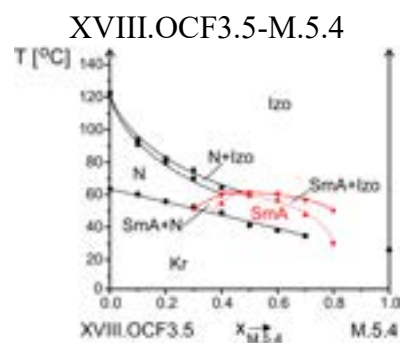
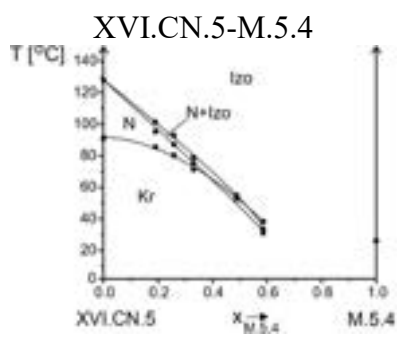
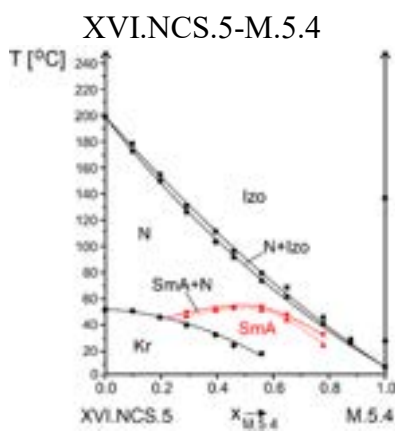
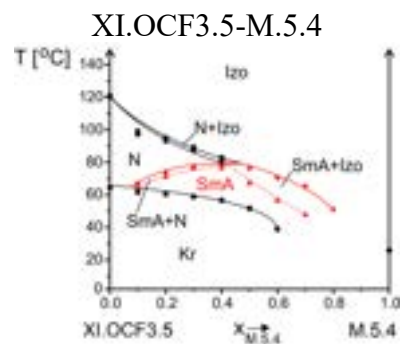
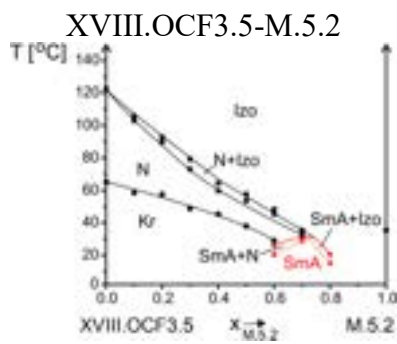
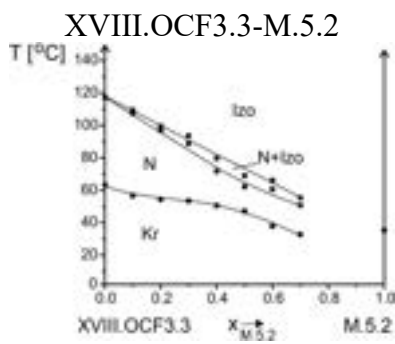
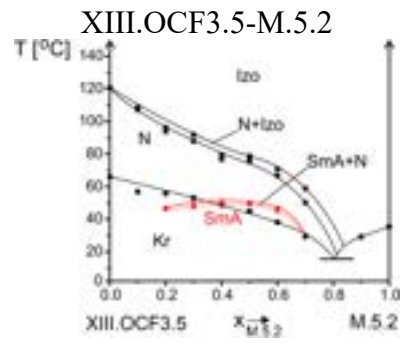
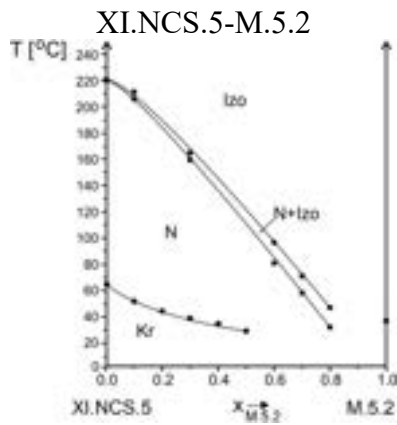
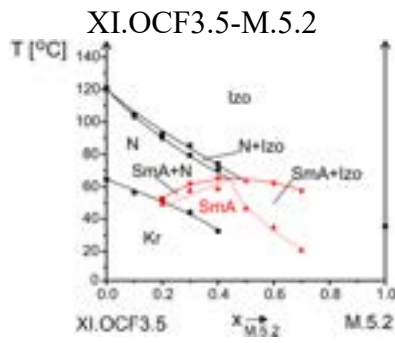
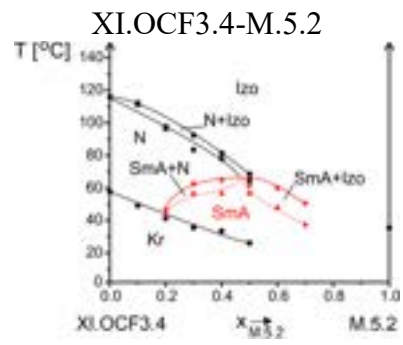
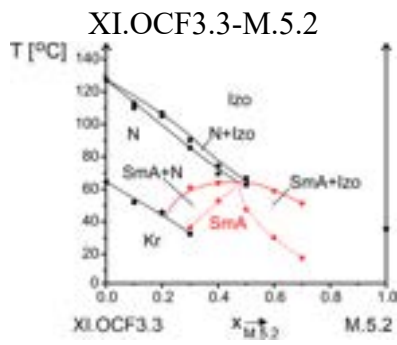
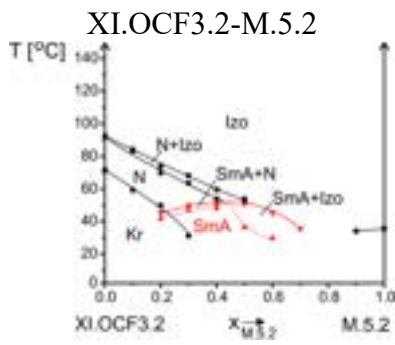
XI.OCF3.4-H.5.4

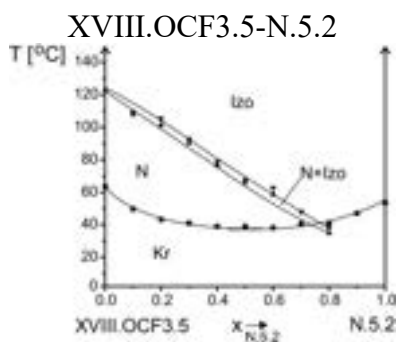
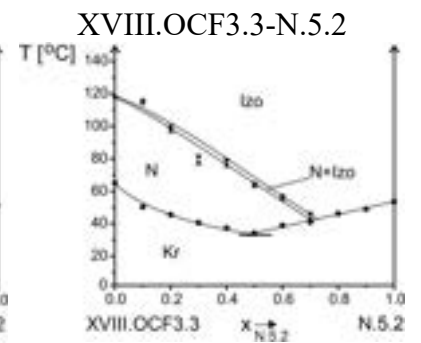
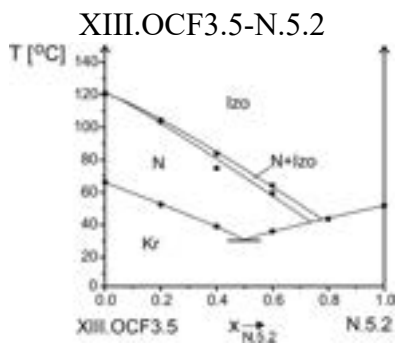
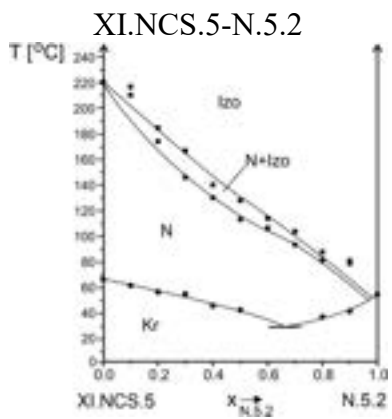
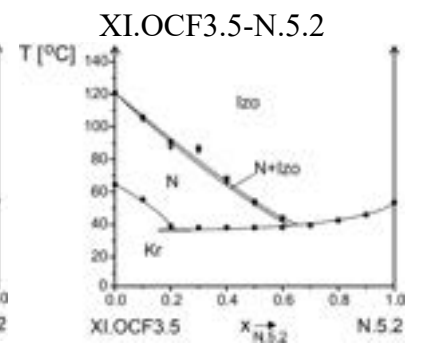
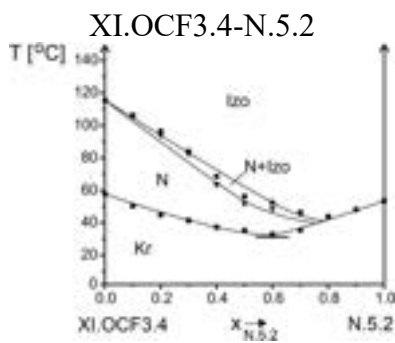
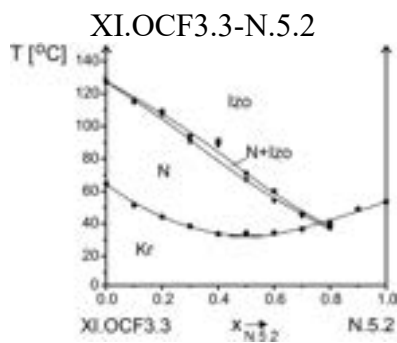
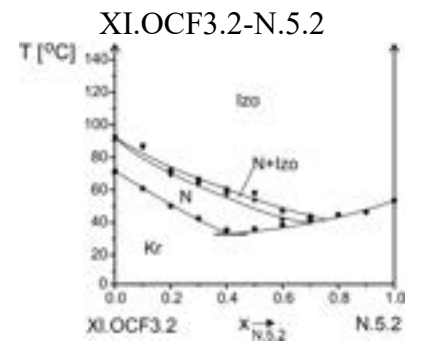
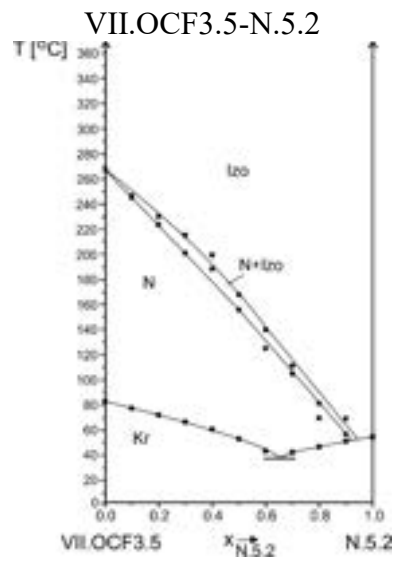
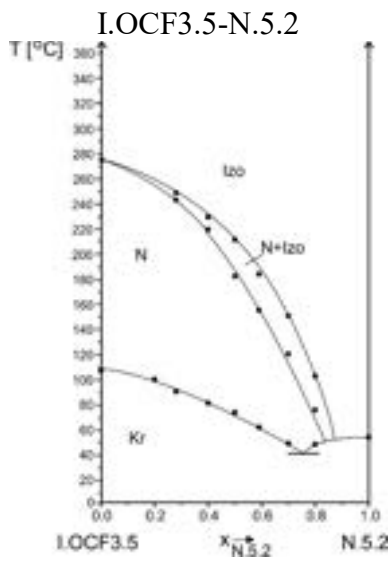


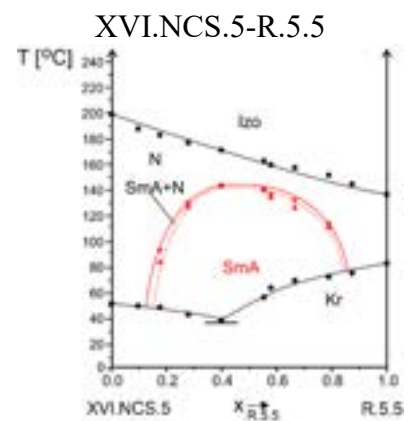
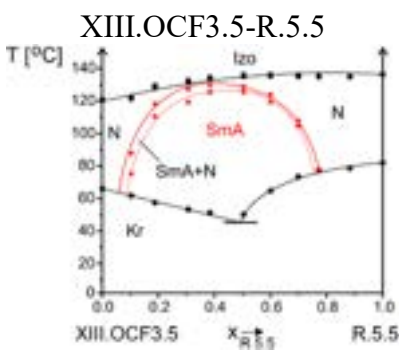
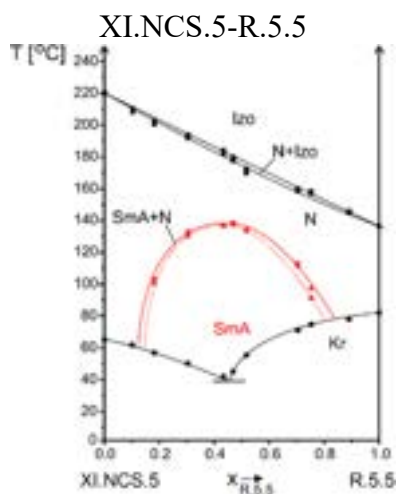
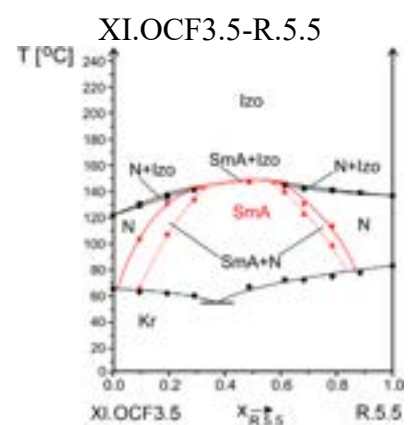
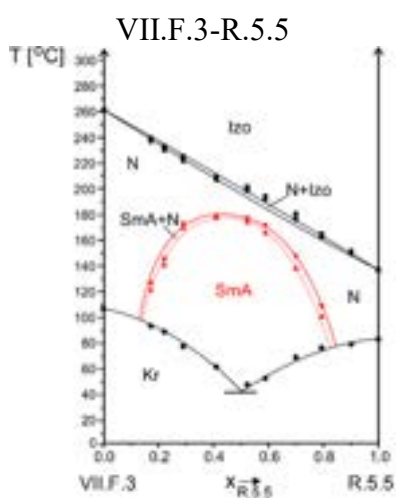
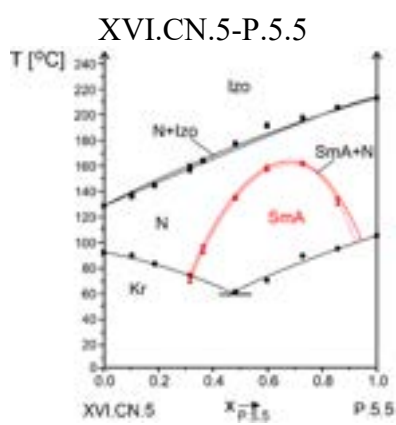
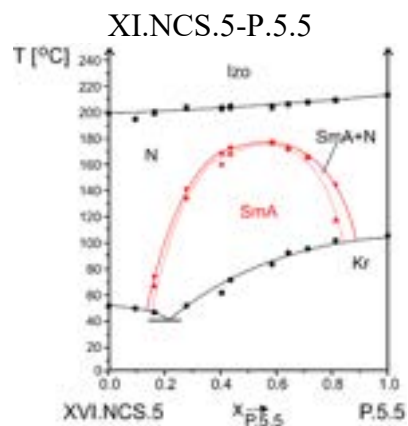
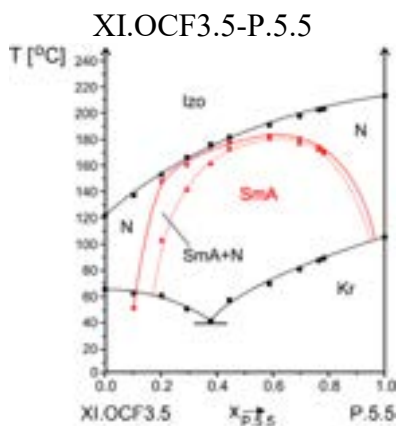
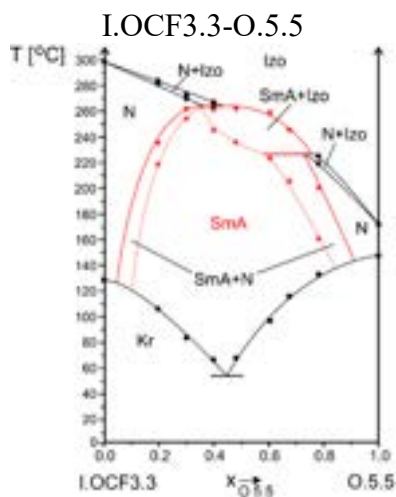


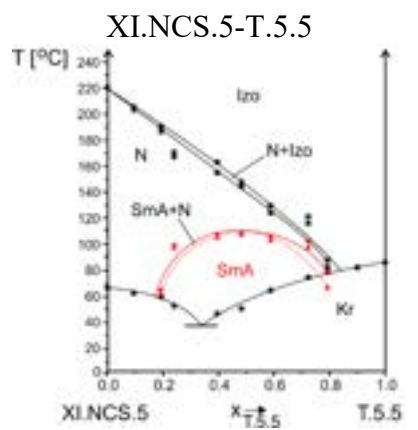
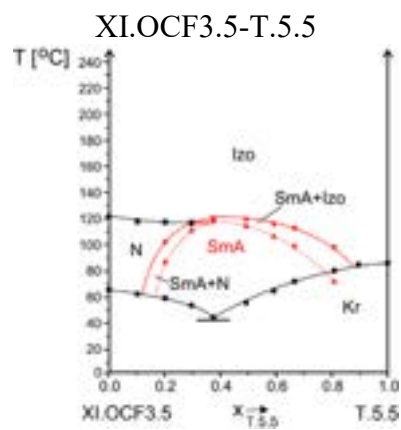
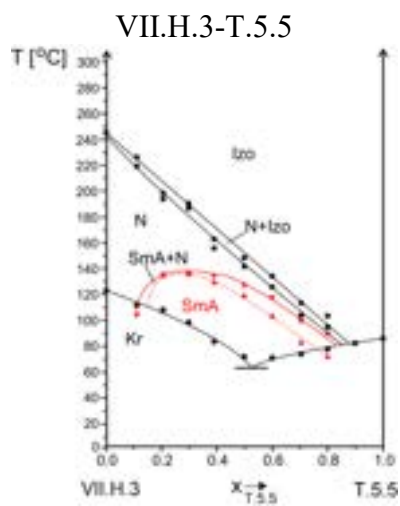
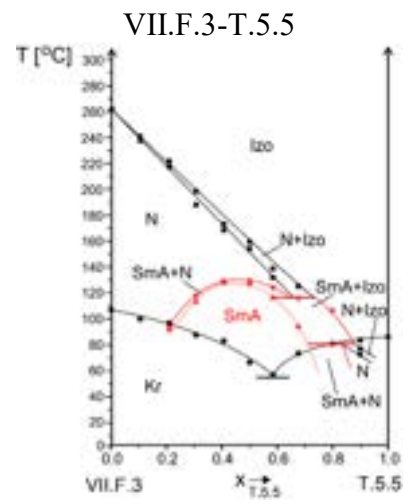
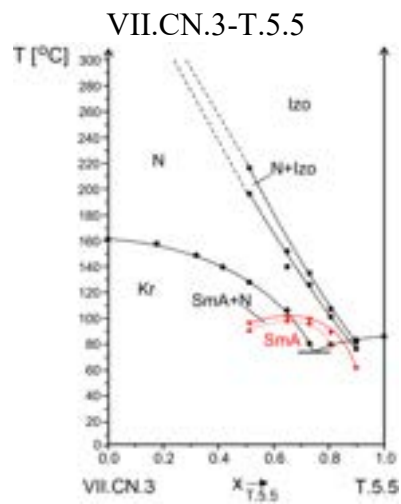
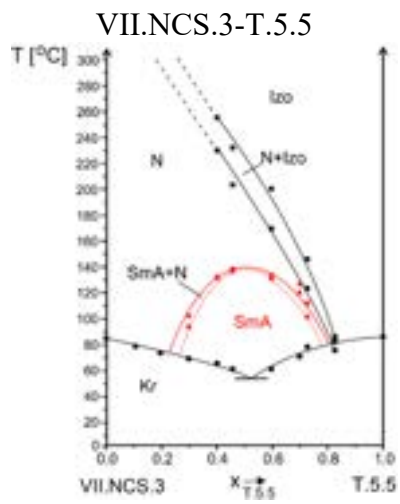
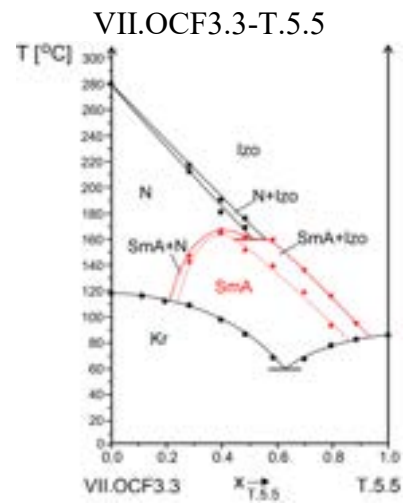
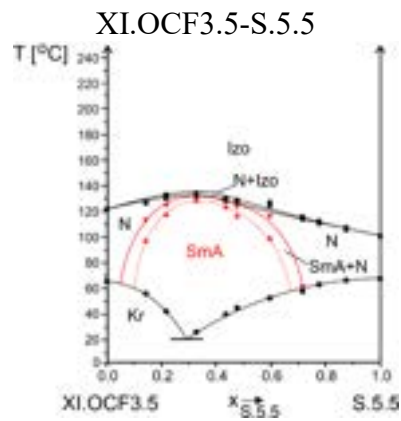
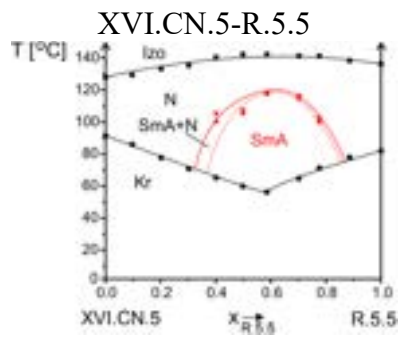




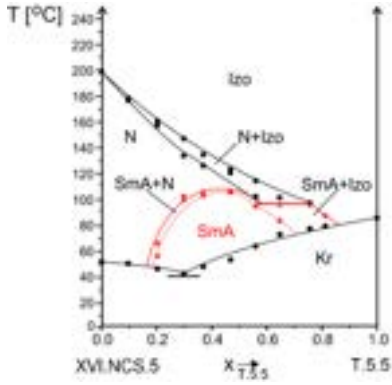




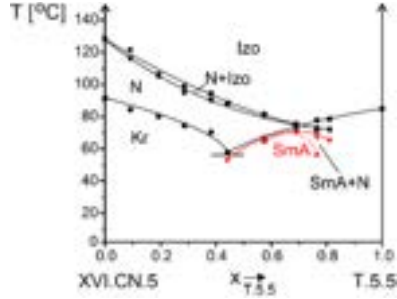




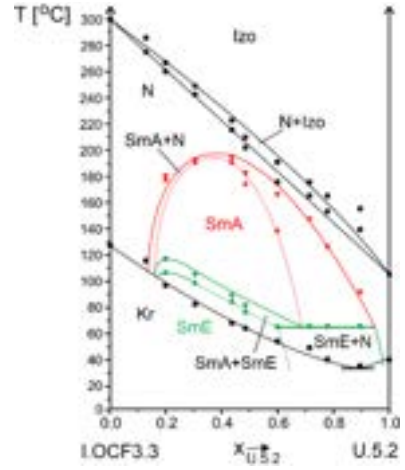
XVI.NCS.5-T.5.5



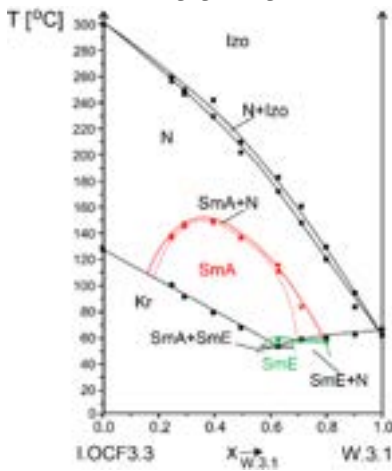
XVI.CN.5-T.5.5



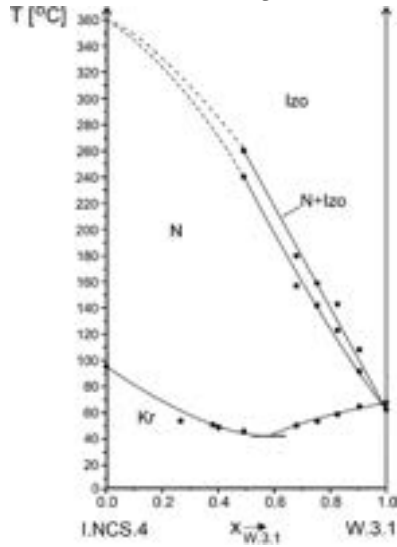
I.OCF3.3-U.5.2



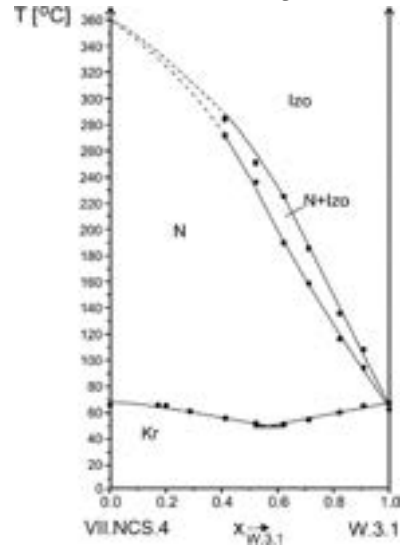
I.OCF3.3-W.3.1



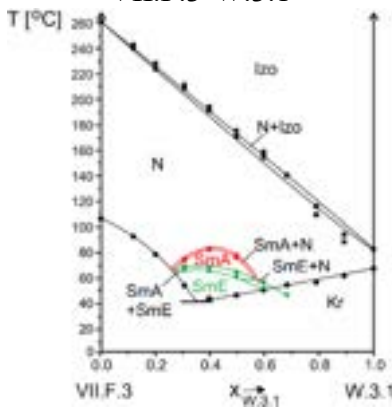
I.NCS.4-W.3.1



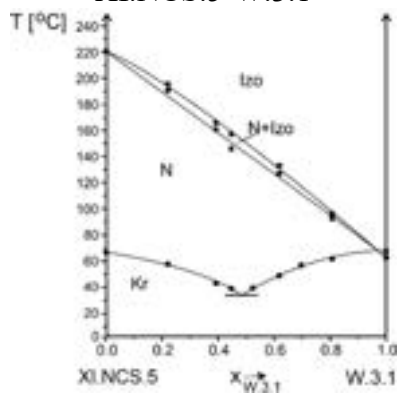
VII.NCS.4-W.3.1



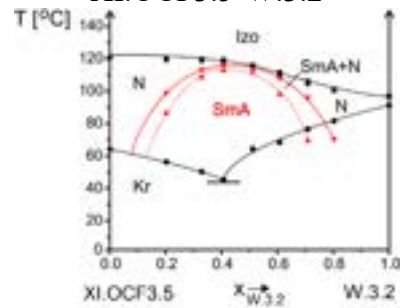
VII.F.3-W.3.1

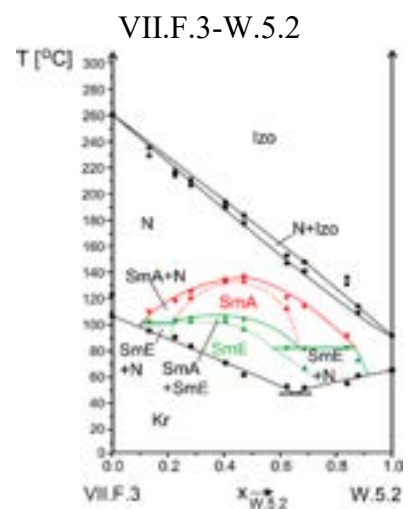
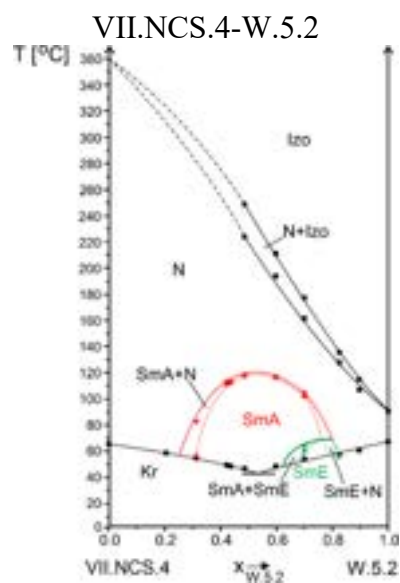
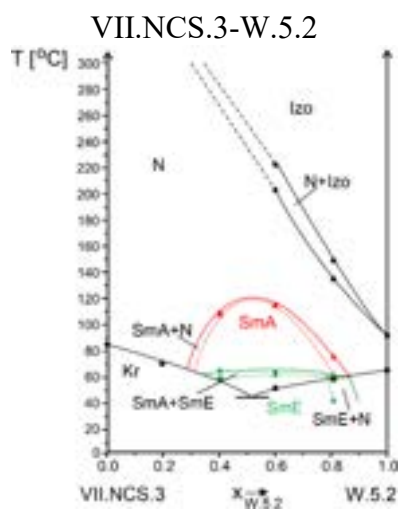
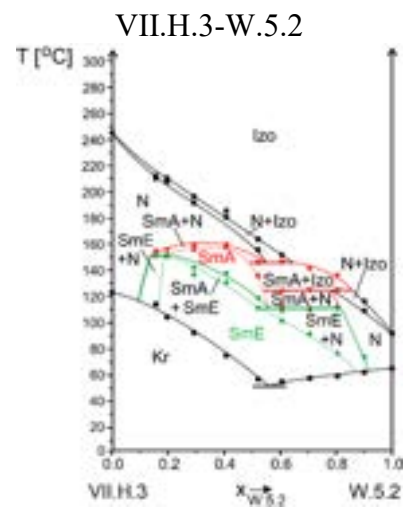
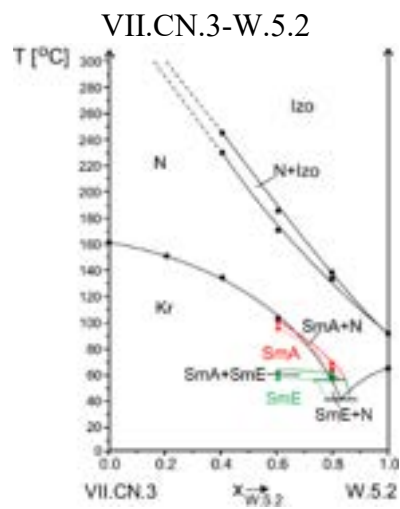
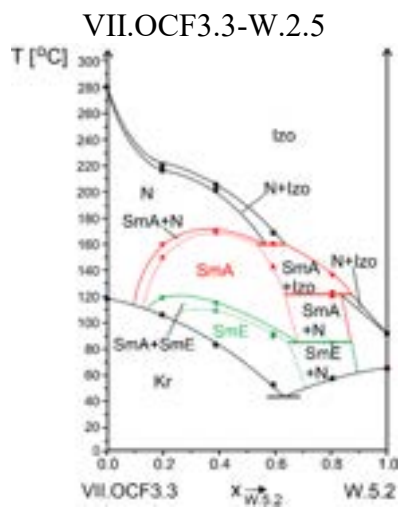
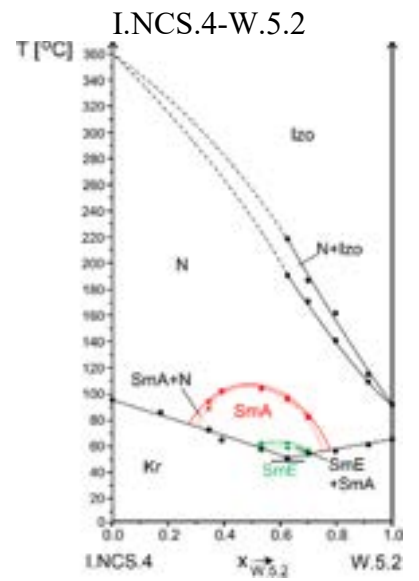
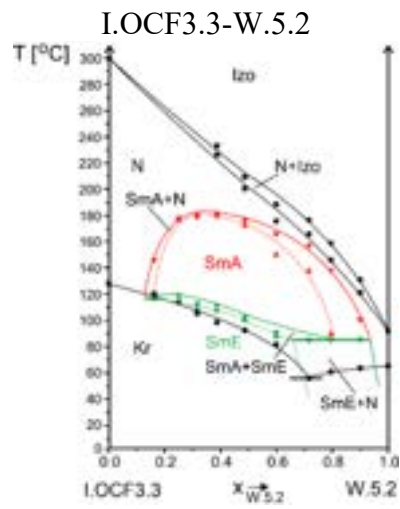
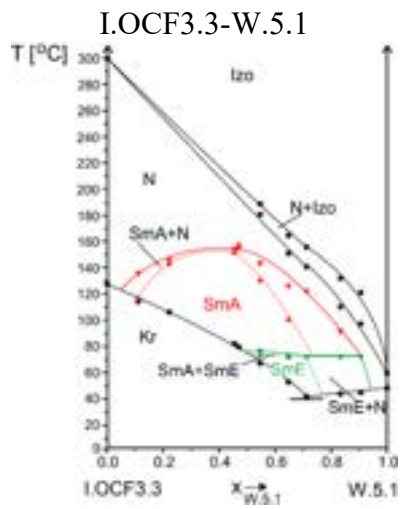


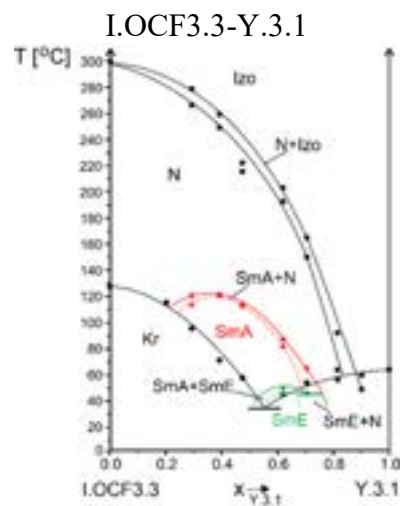
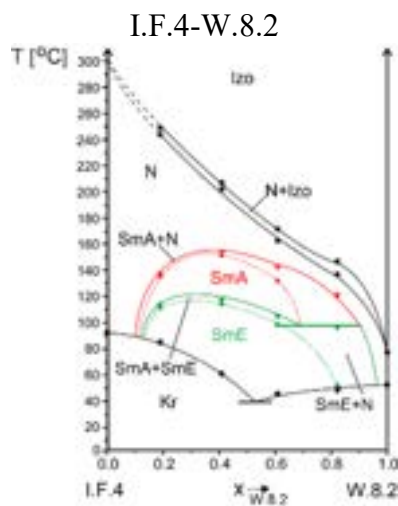
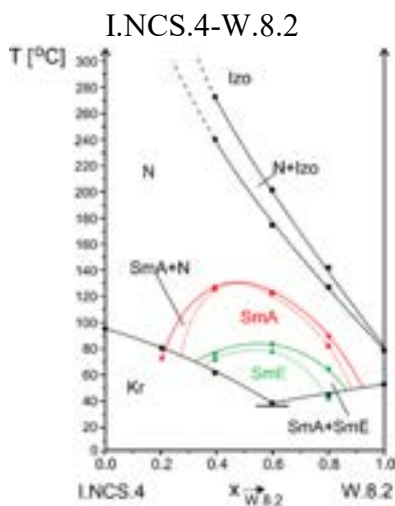
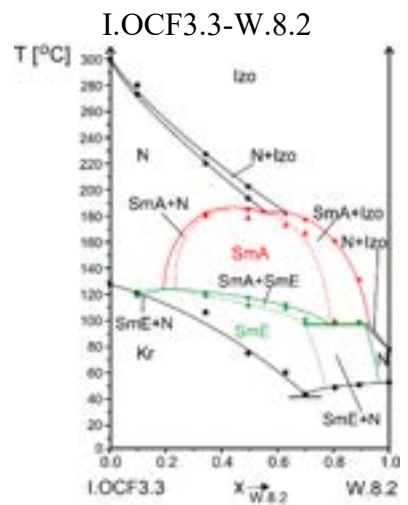
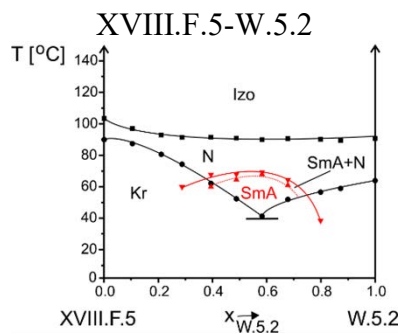
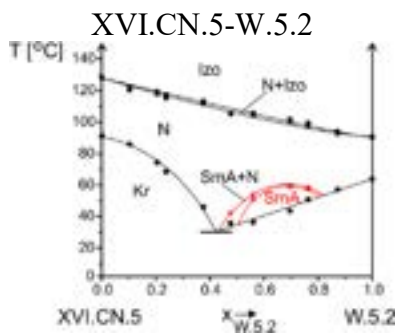
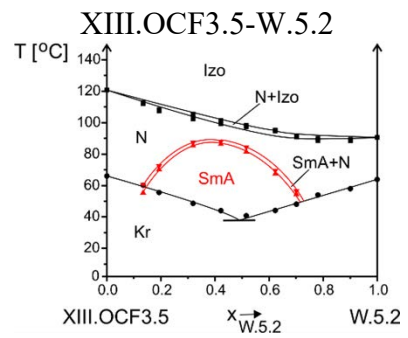
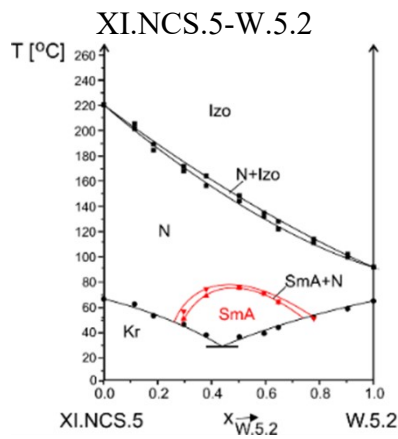
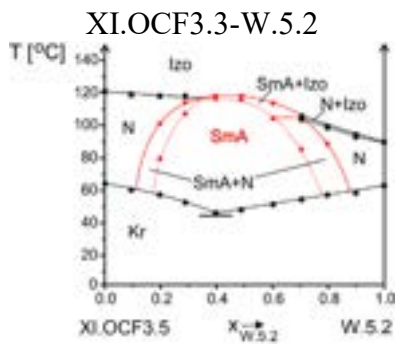
XI.NCS.5-W.3.1

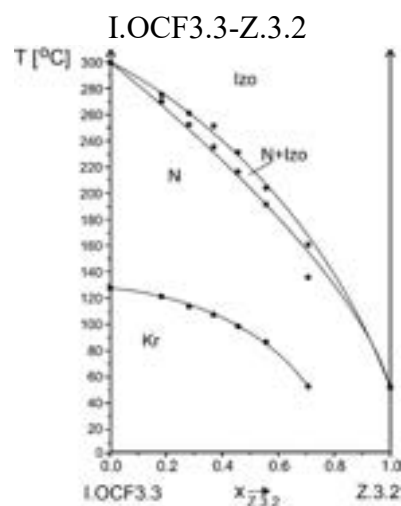
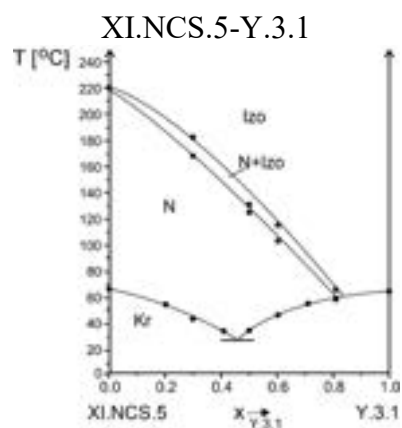


XI.OCF3.5-W.3.2





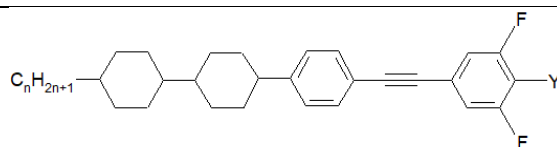




Załącznik nr 2

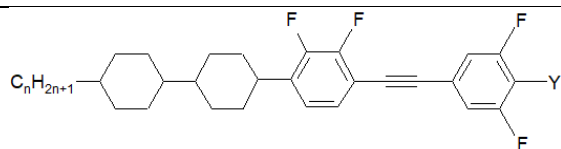
Zestawienie wyników obliczeń dla badanych związków o dodatniej anizotropii dielektrycznej

- l [nm] - długość cząsteczki
- l_c [nm] - długość rdzenia cząsteczki
- l_m [nm] - długość łańcucha niepolarnego
- l_n [nm] - długość łańcucha niepolarnego
- l/s - stosunek długości do szerokości cząsteczki
- V [\AA^3] - objętość van der Waalsa cząsteczki
- α [\AA^3] - polaryzowalność
- α_{\perp} [\AA^3] - polaryzowalność poprzeczna
- α_{\parallel} [\AA^3] - polaryzowalność podłużna
- $\Delta\alpha$ [\AA^3] - anizotropia polaryzowalności
- μ [D] - wypadkowy moment dipolowy
- μ_{\perp} [D] - poprzeczny moment dipolowy
- μ_{\parallel} [D] - podłużny moment dipolowy



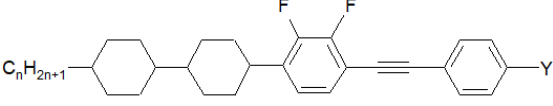
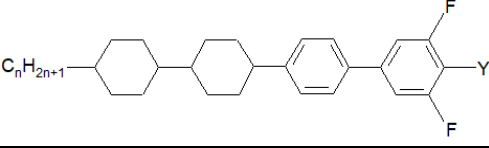
Y	n	I.Y.n				
-OCF ₃	2	Kr *	131,6	N *	280	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,55	1,86	0,36	5,34	507,02
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	59,44	53,14	103,76	50,62		
	μ [D]		μ [D]		μ_⊥ [D]	
	6,69		6,66		0,55	
	3	Kr *	127,3	N *	300	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,63	1,86	0,48	5,51	526,72
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	61,29	55,29	106,29	51,00		
μ [D]		μ [D]		μ_⊥ [D]		
6,63		6,60		0,71		
4	Kr *	106	N *	285	Izo *	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,79	1,86	0,61	5,85	546,14	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]		
63,17	57,12	109,29	52,17			
μ [D]		μ [D]		μ_⊥ [D]		
6,70		6,67		0,62		
5	Kr *	106,6	N *	275	Izo *	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,88	1,86	0,74	6,04	566,75	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]		
65,07	59,52	111,75	52,23			
μ [D]		μ [D]		μ_⊥ [D]		
6,65		6,60		0,84		
-NCS	4	Kr *	94	N *	>300	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,81	1,86	0,61	5,90	544,89
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
73,49	60,14	137,90	77,76			
μ [D]		μ [D]		μ_⊥ [D]		
6,29		6,27		0,59		

Y	n	I.Y.n									
-NCS	5	Kr *	92,5	N *	>300	Izo					
		l [nm]	2,91	l_c [nm]	1,86	l_n [nm]	0,74	l/s	6,09	V [Å ³]	564,01
		α [Å ³]	75,71	α_⊥ [Å ³]	62,74	α [Å ³]	141,42	Δα [Å ³]	78,69		
		μ [D]	6,21	μ [D]	6,17	μ_⊥ [D]	0,68				
-F	4	Kr *	91,3	N *	>300	Izo *					
		l [nm]	2,57	l_c [nm]	1,86	l_n [nm]	0,61	l/s	5,40	V [Å ³]	505,95
		α [Å ³]	59,52	α_⊥ [Å ³]	54,69	α [Å ³]	101,94	Δα [Å ³]	47,25		
		μ [D]	5,34	μ [D]	5,30	μ_⊥ [D]	0,65				
Y	n	II.Y.n									
-NCS	4	Kr *	120,8	N *	>300	Izo					
		l [nm]	2,81	l_c [nm]	1,86	l_n [nm]	0,61	l/s	6,18	V [Å ³]	539,70
		α [Å ³]	73,35	α_⊥ [Å ³]	59,87	α [Å ³]	137,94	Δα [Å ³]	78,08		
		μ [D]	5,60	μ [D]	5,32	μ_⊥ [D]	1,76				
Y	n	III.Y.n									
-NCS	4	Kr *	120,8	N *	>300	Izo					
		l [nm]	2,81	l_c [nm]	1,86	l_n [nm]	0,61	l/s	5,69	V [Å ³]	551,81
		α [Å ³]	75,08	α_⊥ [Å ³]	62,05	α [Å ³]	139,96	Δα [Å ³]	77,91		
		μ [D]	5,59	μ [D]	5,32	μ_⊥ [D]	1,72				

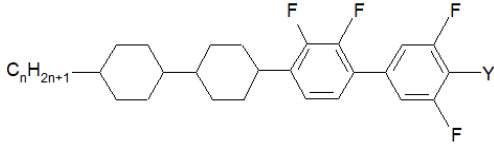


Y	n	IV.Y.n				
-OCF ₃	2	Kr *	124,3	N *	273	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,55	1,86	0,36	5,34	517,33
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	59,59	53,72	103,39	49,67		
	μ [D]		μ [D]	μ_⊥ [D]		
	6,71		6,43	1,92		
	3	Kr *	112,6	N *	276	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,64	1,86	0,48	5,54	535,78
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	61,44	55,62	106,30	50,68		
μ [D]		μ [D]	μ_⊥ [D]			
6,72		6,44	1,91			
4	Kr *	108,9	N *	283	Izo *	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,79	1,86	0,61	5,85	555,67	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]		
63,36	57,71	109,12	51,41			
μ [D]		μ [D]	μ_⊥ [D]			
6,79		6,56	1,76			
5	Kr *	110,6	N *	285	Izo *	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,88	1,86	0,74	6,04	576,11	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]		
65,22	60,02	111,54	51,52			
μ [D]		μ [D]	μ_⊥ [D]			
6,74		6,53	1,69			
-NCS	2	Kr *	116,5	N *	>300	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,60	1,86	0,36	5,45	514,57
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
70,35	55,64	134,46	78,82			
μ [D]		μ [D]	μ_⊥ [D]			
6,30		5,93	2,12			

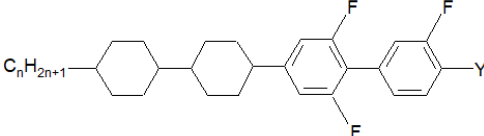
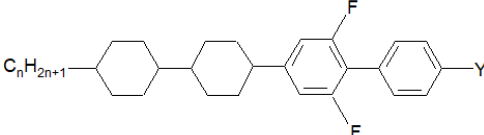
Y	n	IV.Y.n				
-NCS	3	Kr *	119,1	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,69	1,86	0,48	5,65	534,74
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	72,24	58,11	137,01	78,90		
	μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]		
	6,28		5,93	2,06		
	4	Kr *	100,5	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,82	1,86	0,61	5,90	554,81
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	74,06	60,74	138,98	78,24		
μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
6,31		5,99	1,97			
5	Kr *	97,6	N *	>300	Izo	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,90	1,86	0,74	6,09	573,99	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]		
75,91	64,01	140,75	76,74			
μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
6,25		5,98	1,82			
-F	4	Kr *	92,1	N *	262	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,55	1,86	0,36	5,40	516,39
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
59,78	55,67	101,59	45,92			
μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
5,55		5,28	1,71			
Y	n	V.Y.n				
-NCS	4	Kr *	105,1	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,82	1,86	0,61	6,16	549,11
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
73,57	60,51	137,92	77,42			
μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
4,95		4,90	0,73			

						
Y	n	VI.Y.n				
-NCS	4	Kr *	104,7	N *	>300	
		I [nm]	I_c [nm]	I_n [nm]	I/s	V [Å ³]
		2,80	1,86	0,61	6,14	544,61
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
73,41	60,90	137,30	76,40			
		μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]		
4,78	4,44	1,76				
						
Y	n	VII.Y.n				
-OCF ₃	2	Kr *	96,6	N *	250	
		I [nm]	I_c [nm]	I_n [nm]	I/s	V [Å ³]
		2,28	1,60	0,36	4,78	481,72
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	48,83	50,73	74,98	24,25		
			μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]	
	5,75	5,70	0,76			
	3	Kr *	117,1	N *	280	
		I [nm]	I_c [nm]	I_n [nm]	I/s	V [Å ³]
		2,35	1,60	0,48	4,93	501,42
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	50,79	52,59	78,22	25,63		
		μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]		
5,72	5,66	0,80				
4	Kr *	97,9	N *	265		
	I [nm]	I_c [nm]	I_n [nm]	I/s	V [Å ³]	
	2,52	1,60	0,61	5,28	521,38	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]		
52,54	54,78	80,37	25,59			
		μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]		
5,75	5,68	0,91				

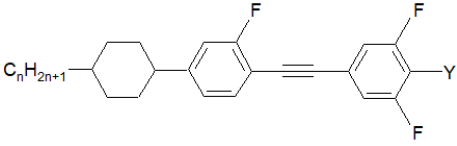
Y	n	VII.Y.n				
-OCF ₃	5	Kr *	81,4	N *	268	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,62	1,60	0,74	5,49	540,46
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
54,55	56,74	83,68		26,94		
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
5,75		5,68		0,93		
-NCS	2	Kr *	79,5	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,30	1,60	0,36	4,81	472,50
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	55,90	51,44	96,13		44,69	
	μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]	
	5,61		5,58		0,60	
	3	Kr *	83,4	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,43	1,60	0,48	5,10	499,53
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	58,66	54,58	100,11		45,53	
	μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]	
	5,63		5,59		0,64	
	4	Kr *	64,2	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
2,52		1,60	0,61	5,30	513,99	
α [Å ³]		α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]		
60,20	55,56	102,45		46,89		
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
5,68		5,62		0,83		
5	Kr *	62,5	N *	>300	Izo	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,68	1,60	0,74	5,62	539,15	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]		
62,44	58,52	105,80		47,27		
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
5,62		5,57		0,72		

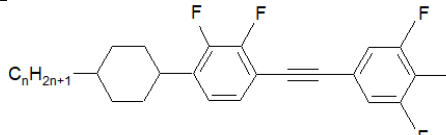
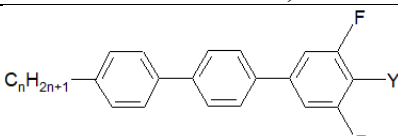
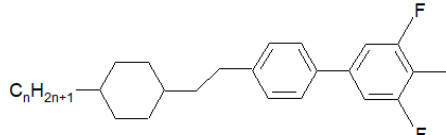
Y	n	VII.Y.n				
-CN	3	Kr *	160,1	N *	>300	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,32	1,60	0,48	4,86	476,22
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
52,13	51,15	84,45	33,30			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
8,34		8,26		1,16		
-F	3	Kr *	105,5	N *	261,3	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,19	1,60	0,48	4,59	461,40
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	47,74	49,84	73,02	23,17		
	μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]	
	4,60		4,56		0,60	
	4	Kr *	97,9	N *	251	Izo *
l [nm]		l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
2,31		1,60	0,61	4,85	480,76	
α [Å ³]		α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]		
49,36	52,17	74,69	22,52			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
4,63		4,57		0,78		
-H	3	Kr *	122	N *	245	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,16	1,60	0,48	4,54	456,13
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
47,47	49,82	72,26	22,44			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
3,06		3,03		0,38		
						
Y	n	VIII.Y.n				
-OCF ₃	2	Kr *	82,7	N *	232	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,28	1,60	0,36	4,78	491,65
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
48,51	51,20	73,28	22,08			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
5,95		5,72		1,64		

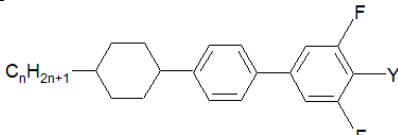
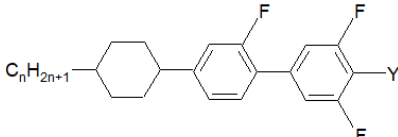
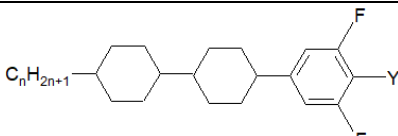
Y	n	VIII.Y.n				
-OCF ₃	3	Kr *	86,9	N *	256	Izo *
		l [nm] 2,35	l_c [nm] 1,60	l_n [nm] 0,48	l/s 4,93	V [Å³] 511,75
		α [Å³] 50,41	α_⊥ [Å³] 53,03	α_∥ [Å³] 76,39	Δα [Å³] 23,35	
		μ [D] 5,95	μ_∥ [D] 5,73	μ_⊥ [D] 1,62		
	4	Kr *	86	N *	249	Izo *
		l [nm] 2,52	l_c [nm] 1,60	l_n [nm] 0,61	l/s 5,29	V [Å³] 531,75
		α [Å³] 52,18	α_⊥ [Å³] 55,13	α_∥ [Å³] 78,73	Δα [Å³] 23,60	
		μ [D] 5,96	μ_∥ [D] 5,76	μ_⊥ [D] 1,56		
	5	Kr *	73,5	N *	255	Izo *
		l [nm] 2,62	l_c [nm] 1,60	l_n [nm] 0,74	l/s 5,49	V [Å³] 550,76
		α [Å³] 54,10	α_⊥ [Å³] 57,17	α_∥ [Å³] 81,67	Δα [Å³] 24,50	
		μ [D] 5,97	μ_∥ [D] 5,78	μ_⊥ [D] 1,50		
-CN	3	Kr *	106,9	N *	>300	Izo *
		l [nm] 2,32	l_c [nm] 1,60	l_n [nm] 0,48	l/s 4,86	V [Å³] 486,26
		α [Å³] 51,29	α_⊥ [Å³] 51,43	α_∥ [Å³] 81,34	Δα [Å³] 29,91	
		μ [D] 8,36	μ_∥ [D] 8,28	μ_⊥ [D] 1,21		
-F	3	Kr *	90,4	N *	230,3	Izo *
		l [nm] 2,19	l_c [nm] 1,60	l_n [nm] 0,48	l/s 4,60	V [Å³] 471,00
		α [Å³] 47,39	α_⊥ [Å³] 50,33	α_∥ [Å³] 70,04	Δα [Å³] 19,71	
		μ [D] 5,20	μ_∥ [D] 4,88	μ_⊥ [D] 1,80		

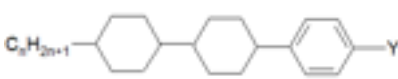
Y	n	VIII.Y.n				
-F	4	Kr *	84,6	N *	230,9	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,31	1,60	0,61	4,85	490,48
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
49,16	52,73	73,22	20,49			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
5,19		4,95		1,54		
-H	3	Kr *	110,5	N *	222,5	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,13	1,60	0,48	4,47	456,13
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
47,12	50,26	70,55	20,28			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
3,94		3,38		2,03		
						
Y	n	IX.Y.n				
-NCS	3	Kr *	126,6	N *	>300	Izo
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,43	1,60	0,48	5,09	504,75
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
56,84	54,28	94,55	40,28			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
6,02		5,76		1,76		
						
Y	n	X.Y.n				
-OCF ₃	3	Kr *	110	N *	273,1	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,35	1,60	0,48	4,93	501,44
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
49,60	52,50	74,66	22,16			
μ [Å³]		μ_⊥ [Å³]		μ_∥ [Å³]		
5,29		5,20		0,98		

Y	n	X.Y.n				
-CF ₃	3	Kr	N		Izo	
		*	161	*	242	*
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,20	1,60	0,48	4,61	491,53
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
49,09	51,81		74,14	22,32		
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]			
5,77	5,72		0,74			
-NCS	3	Kr	N		Izo	
		*	142,1	*	>300	
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,43	1,60	0,48	5,10	499,72
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
56,73	56,22		92,71	36,50		
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]			
5,21	5,14		0,87			
Y	n	XI.Y.n				
-OCF ₃	2	Kr	N		Izo	
		*	71,2	*	92,1	*
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,08	1,41	0,36	4,36	403,14
	α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
	48,67	42,39		86,94	44,55	
	μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
	6,56	6,55		0,38		
	3	Kr	N		Izo	
		*	64	*	127,7	*
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,17	1,41	0,48	4,55	422,86
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
50,58	42,39		86,94	44,55		
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]			
6,58	6,56		0,50			
4	Kr	N		Izo		
	*	57,4	*	115,1	*	
	l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]	
	2,32	1,41	0,61	4,87	443,15	
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
52,51	44,16		90,19	46,03		
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]			
6,58	6,57		0,47			

Y	n	XI.Y.n					
-NCS	5	Kr *	63,8	N *	120,5	Izo *	
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]	
		2,44	1,41	0,74	5,10	462,21	
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
	54,40	46,52	92,67	46,15			
	μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
	6,51		6,51	0,32			
	-NCS	3	Kr *	95,4	N *	228,9	Izo *
			l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
			2,21	1,41	0,48	4,63	415,64
			α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
		60,23	45,12	118,97	73,85		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
6,17			6,16	0,29			
-NCS		4	Kr *	77,9	N *	210,1	Izo *
			l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
			2,34	1,41	0,61	4,90	435,20
			α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
		62,10	47,39	121,40	74,01		
	μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
	6,26		6,25	0,44			
	-NCS	5	Kr *	65,0	N *	220,1	Izo *
			l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
			2,48	1,41	0,74	5,21	459,88
			α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
		65,12	50,44	126,60	76,16		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
6,10			6,08	0,45			
							
Y		n	XII.Y.n				
-OCF ₃		5	Kr *	49,6	N *	118,6	Izo *
			l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
			2,44	1,41	0,74	5,11	467,44
	α [Å³]		α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
48,67	42,39	86,94	44,55				
μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]				
7,19		7,15	0,73				

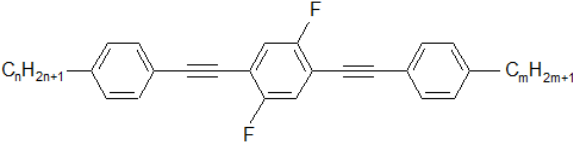
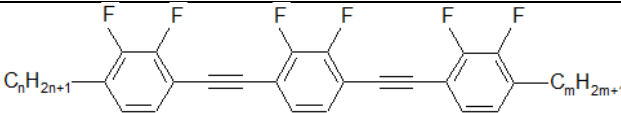
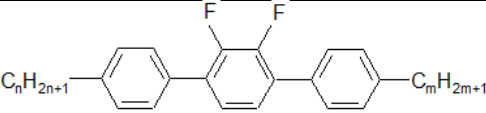
						
Y	n	XIII.Y.n				
-OCF ₃	5	Kr *	65,7	N *	120,4	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,44	1,41	0,74	5,12	472,02
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
48,67	42,39	86,94	44,55			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
6,62	6,30	2,04				
						
Y	n	XIV.Y.n				
-NCS	3	Kr *	50,3	N *	198,7	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,95	1,16	0,48	4,10	374,41
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
51,41	41,58	92,81	51,23			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
5,35	5,35	0,07				
						
Y	n	XV.Y.n				
-NCS	5	Kr *	73,4	N *	166,0	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,47	1,38	0,74	5,18	474,37
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
55,14	52,40	93,29	40,89			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
5,55	5,47	0,93				

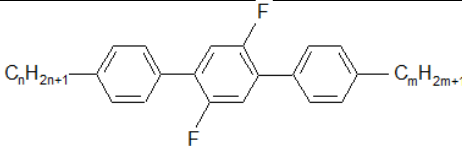
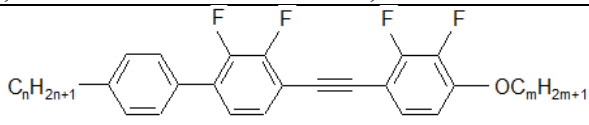
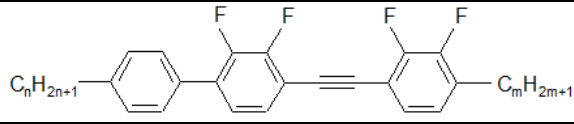
						
Y	n	XVI.Y.n				
-NCS	5	Kr *	50,3	N *	198,7	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,23	1,16	0,74	4,67	435,29
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
51,52	47,66	88,52	40,87			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
5,42	5,39	0,52				
-CN	5	Kr *	91	N *	127,6	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,11	1,16	0,74	4,42	412,21
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
45,07	44,02	73,31	29,29			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
8,17	8,12	0,98				
						
Y	n	XVII.Y.n				
-OCF ₃	5	Kr *	22,7	N *	54,8	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,14	1,16	0,74	4,48	442,57
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
43,62	46,00	65,90	19,90			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
6,23	6,20	0,59				
						
Y	n	XVIII.Y.n				
-OCF ₃	3	Kr *	64,8	N *	117,3	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,96	1,18	0,48	4,12	418,27
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α [Å ³]	Δα [Å ³]	
38,39	42,77	54,73	11,96			
μ [D]	μ [D]	μ_⊥ [D]				
5,15	5,10	0,74				

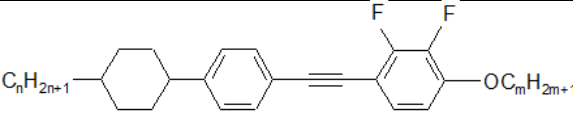
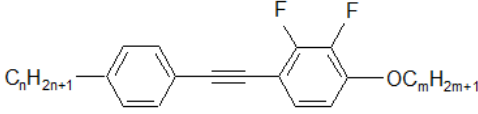
Y	n	XVIII.Y.n				
-F	5	Kr *	89,5	N *	103,1	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,21	1,18	0,74	4,63	457,78
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
	42,05	46,77	60,04	13,27		
	μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]	
	5,17		5,09		0,91	
	3	Kr *	66	N *	96,6	Izo *
l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]		
1,76	1,18	0,48	3,69	378,11		
α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]			
35,54	40,08	50,01	9,93			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
4,16		4,10		0,71		
5	Kr *	89,6	N *	103,1	Izo *	
l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]		
1,98	1,18	0,74	4,16	417,07		
α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]			
39,20	44,23	55,09	10,86			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
4,18		4,10		0,79		
						
Y	n	XIX.Y.n				
-OCF ₃	3	Kr *	SmB 43,7	N *	156,4	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,97	1,18	0,48	4,51	408,76
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
37,97	42,18	54,30	12,12			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
3,76		3,70		0,68		
-F	3	Kr *	90,2	N *	160,1	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,76	1,18	0,48	4,05	368,11
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]	α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
35,13	39,51	49,58	10,08			
μ [D]		μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
2,33		2,30		0,39		

Y	n	XIX.Y.n				
-F	5	Kr *	102,7	N *	155,0	Izo *
		l [nm]	lc [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		1,98	1,18	0,74	4,56	426,51
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
40,27	42,39	61,29	18,90			
		μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]	
		2,48		2,47	0,32	
Y	n	XX.Y.n				
-NCS	3	Kr *	73,9	N -	-	Izo *
		l [nm]	lc [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		1,81	0,98	0,48	3,80	316,61
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
49,73	33,62	103,51	69,89			
		μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]	
		5,98		5,98	0,16	
Y	n	XXI.Y.n				
-NCS	3	Kr *	52	N -	-	Izo *
		l [nm]	lc [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		1,81	0,98	0,48	3,97	311,79
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
49,33	33,05	102,87	69,81			
		μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]	
		5,46		5,46	0,00	
Y	n	XXII.Y.n				
-NCS	5	Kr *	16	N -	-	Izo *
		l [nm]	lc [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		1,76	0,72	0,74	3,68	330,96
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]	
40,78	36,20	72,76	36,57			
		μ [D]		μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]	
		5,43		5,42	0,18	

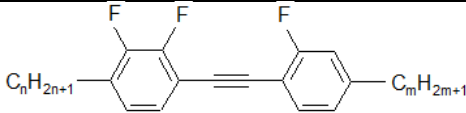
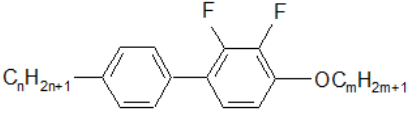
Zestawienie wyników obliczeń dla badanych związków z niepolanymi grupami terminalnymi

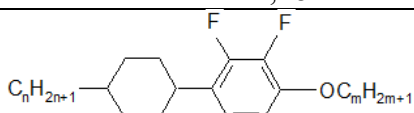
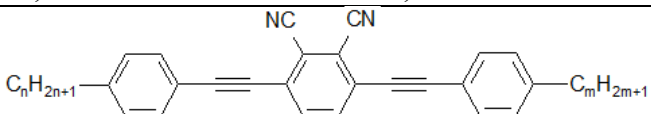
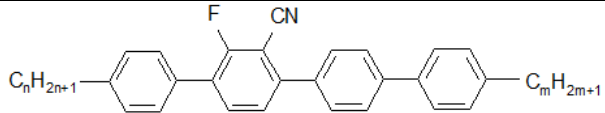
							
n	m	A.n.m					
5	5	Kr *	88,9		N *	174,4	
		Izo *					
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,96	1,64	0,73	0,73	6,50	511,46
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
		82,39	56,80		169,08	112,28	
		μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]		
		0,25	0,00		0,25		
							
n	m	B.n.m					
3	3	Kr *	185,1		N *	197,6	
		Izo *					
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,47	1,68	0,48	0,48	5,41	459,00
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
		73,97	48,93		154,72	105,79	
		μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]		
		2,51	0,00		2,51		
							
n	m	C.n.m					
3	3	Kr *	96,3		N *	131,6	
		Izo *					
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,01	1,16	0,48	0,48	4,40	390,59
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
		44,33	42,50		72,89	30,39	
		μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]		
		2,45	0,18		2,45		
5	5	Kr *	59,8		N *	120,6	
		Izo *					
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,48	1,16	0,73	0,73	5,44	469,02
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
		52,03	51,05		84,02	32,97	
		μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]		
		2,45	0,37		2,42		

							
n	m	D.n.m					
3	3	Kr			N		
		*	86,8		*	89,4	
		I [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		2,01	1,16	0,48	0,48	4,21	390,29
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α [Å³]		Δα [Å³]		
44,36	42,45		73,04		30,58		
μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]				
0,22	0,00		0,22				
							
n	m	E.n.m					
5	2	Kr			N		
		*	76,3		*	198,7	
		I [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		2,34	1,42	0,74	0,42	5,12	454,48
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α [Å³]		Δα [Å³]		
59,92	49,23		111,39		62,16		
μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]				
6,18-2,02	0,91-0,46		6,11-1,97				
							
n	m	F.n.m					
3	5	Kr			N		
		*	50,2		*	158,9	
		I [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]
		2,46	1,42	0,48	0,73	5,38	463,74
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α [Å³]		Δα [Å³]		
60,58	49,94		111,79		61,85		
μ [D]	μ [D]		μ_⊥ [D]				
5,00-0,48	0,47-0,25		4,98-0,42				

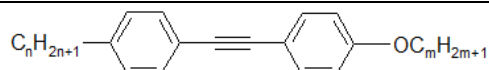
								
n	m	G.n.m						
5	2	Kr			N	Izo		
		*	80,1		*	229,6	*	
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]	
		2,39	1,42	0,74	0,42	5,24	465,37	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]			
	56,90	49,82		100,95	51,13			
	μ [D]			μ [D]	μ_⊥ [D]			
	3,78			0,46	3,75			
								
n	m	H.n.m						
3	2	Kr			N	Izo		
		*	69,9		*	(63,0)	*	
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]	
		1,71	0,98	0,48	0,42	3,82	321,91	
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]		
		41,81	34,92		77,47	42,55		
		μ [D]			μ [D]	μ_⊥ [D]		
		3,92			0,29	3,91		
		3	Kr			N	Izo	
			*	47,1		*	(39,9)	*
			l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]
			1,79	0,97	0,48	0,52	3,93	342,07
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]		
		43,88	37,18		80,45	43,26		
		μ [D]			μ [D]	μ_⊥ [D]		
		4,18			0,38	4,16		
	4	Kr			N	Izo		
		*	40,7		*	50,9	*	
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]	
		1,91	0,98	0,48	0,66	4,19	361,29	
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]		
		45,72	39,78		82,27	42,49		
		μ [D]			μ [D]	μ_⊥ [D]		
		4,09			0,85	4,00		
5	2	Kr			N	Izo		
		*	61,5		*	62,2	*	
		l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å ³]	
		1,99	0,98	0,74	0,42	4,35	361,56	
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]			
	45,77	39,25		83,19	43,94			
	μ [D]			μ [D]	μ_⊥ [D]			
	3,91			0,22	3,91			

n	m	H.n.m					
5	3	Kr			N		
		*	35,9		*	44,2	
		I [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,07	0,98	0,74	0,52	4,53	381,63
	α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]		
	47,79	41,37		86,11	44,74		
	μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]			
	3,90	0,58		3,86			
4	Kr			N			
	*	35,5		*	54,2		
	I [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
	2,17	0,98	0,74	0,66	4,75	400,92	
α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]			
49,68	44,09		88,02	43,92			
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]				
4,05	0,75		3,98				
n	m	J.5.2					
5	2	Kr			N		
		*	56,3		-	*	
		I [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,98	0,98	0,73	0,42	4,34	371,71
α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]			
46,19	39,87		83,78	43,91			
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]				
6,39-1,79	1,03-0,90		6,30-1,55				
n	m	K.n.m					
3	3	Kr			N		
		*	80,4		-	*	
		I [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,85	0,98	0,48	0,48	4,05	342,18
α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]			
42,95	36,77		78,41	41,65			
μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]				
4,86-0,20	0,00-0,02		4,86-0,20				

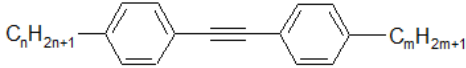
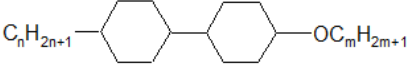
n	m	K.n.m					
3	4	Kr *	46,4		N -	Izo *	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,99	0,98	0,48	0,60	4,34	362,07
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
	44,95	38,90		81,22	42,32		
	μ [D]	4,86-0,15		μ [D]	0,16-0,10		
	μ_⊥ [D]	4,85-0,12					
	5	Kr *	56,3		N -	Izo *	
l [nm]		l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]	
2,09		0,98	0,48	0,73	4,58	381,53	
α [Å ³]		α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]		
46,96	40,84		84,46	43,62			
μ [D]	4,79-0,12		μ [D]	0,15-0,11			
μ_⊥ [D]	4,79-0,06						
							
n	m	L.n.m					
3	4	Kr *	25,6		N -	Izo *	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,98	0,98	0,48	0,60	4,34	356,87
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
44,81	38,56		81,15	42,59			
μ [D]	3,91-1,72		μ [D]	1,32-1,27			
μ_⊥ [D]	3,68-1,16						
							
n	m	M.n.m					
5	2	Kr *	35,2		N -	Izo *	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,77	0,73	0,74	0,42	3,88	336,42
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α [Å ³]	Δα [Å ³]	
34,91	36,04		53,95	17,92			
μ [D]	3,75		μ [D]	0,71			
μ_⊥ [D]	3,68						

n	m	M.n.m					
5	4	Kr *	25,8			N -	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,96	0,73	0,73	0,66	4,30	376,03
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
38,65	40,77		58,51	17,74			
μ [D]	μ_∥ [D]			μ_⊥ [D]			
3,89	1,18			3,70			
							
n	m	N.n.m					
5	2	Kr *	53,1			N -	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		1,77	0,73	0,74	0,35	3,87	357,03
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
24,86	37,48		48,45	10,97			
μ [D]	μ_∥ [D]			μ_⊥ [D]			
1,72	0,42			1,03			
							
n	m	O.n.m					
5	5	Kr *	146,7			N *	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,97	1,68	0,74	0,42	5,20	550,45
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
88,51	65,08		176,89	111,81			
μ [D]	μ_∥ [D]			μ_⊥ [D]			
6,93	0,01			6,93			
							
n	m	P.n.m					
5	5	Kr *	104			N *	Izo *
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å ³]
		2,90	1,60	0,73	0,73	5,03	567,49
		α [Å ³]	α_⊥ [Å ³]		α_∥ [Å ³]	Δα [Å ³]	
68,13	64,60		113,53	48,93			
μ [D]	μ_∥ [D]			μ_⊥ [D]			
5,21	1,17			5,08			

n	m	R.n.m					
5	5	Kr			N	Izo	
		*	81,6		*	136	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,83	1,40	0,73	0,73	4,92	509,45
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
67,38	57,96		121,41		63,45		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
4,63			0,03	4,63			
n	m	S.n.m					
5	5	Kr			N	Izo	
		*	66,1		*	99,5	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,83	1,40	0,73	0,73	4,92	523,34
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
67,26	61,39		116,56		55,16		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
0,83			0,39	0,73			
n	m	T.n.m					
5	5	Kr			N	Izo	
		*	84,6		-	*	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,47	1,16	0,73	0,73	4,27	483,82
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
54,87	54,64		87,50		32,86		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
5,15			1,92	4,77			
n	m	U.n.m					
5	2	Kr			N	Izo	
		*	51		*	76	
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		2,21	1,24	0,73	0,36	5,04	367,07
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
53,10	39,23		104,15		64,92		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
0,31			0,16	0,26			



n	m	W.n.m					
3	1	Kr			N		
		*	66		*	61	
		Izo			Izo		
		*			*		
l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]		
1,72	0,98	0,48	0,33	3,96	292,81		
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
39,34	32,04		74,07		42,03		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
1,46			0,71	1,28			
3	2	Kr			N		
		*	90,9		*	96,6	
		Izo			Izo		
		*			*		
l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]		
1,73	0,98	0,48	0,42	4,00	311,98		
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
41,44	34,22		77,17		42,95		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
1,63			0,96	1,32			
5	1	Kr			N		
		*	46,4		*	58	
		Izo			Izo		
		*			*		
l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]		
1,97	0,98	0,73	0,33	4,53	332,20		
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
43,34	36,41		79,92		43,51		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
1,45			0,64	1,30			
5	2	Kr			N		
		*	63,5		*	90,4	
		Izo			Izo		
		*			*		
l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]		
2,05	0,98	0,73	0,42	4,73	351,42		
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
45,47	38,68		83,00		44,32		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
1,62			0,95	1,31			
8	2	Kr			N		
		*	51		*	76	
		Izo			Izo		
		*			*		
l [nm]	lc [nm]	lm [nm]	ln [nm]	l/s	V [Å³]		
2,37	0,98	1,13	0,42	5,46	411,21		
α [Å³]	α_⊥ [Å³]		α_∥ [Å³]		Δα [Å³]		
51,15	46,19		90,09		43,90		
μ [D]			μ_∥ [D]	μ_⊥ [D]			
1,59			0,88	1,32			

							
n	m	Y.n.m					
3	1	Kr				N	Izo
		*	63,2			-	*
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		1,61	0,98	0,48	0,22	4,82	282,67
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
		37,85	31,55	70,32	38,76		
		μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
		0,21	0,08		0,19		
							
n	m	Z.n.m					
3	2	Kr				N	Izo
		*	49,9			*	50,7
		l [nm]	l_c [nm]	l_m [nm]	l_n [nm]	l/s	V [Å³]
		1,62	0,76	0,48	0,42	3,72	328,99
		α [Å³]	α_⊥ [Å³]	α_∥ [Å³]	Δα [Å³]		
		29,39	34,66	39,24	4,58		
		μ [D]	μ_∥ [D]		μ_⊥ [D]		
		1,20	0,58		1,05		

Załącznik nr 3

Zestawienie publikacji i konferencji

Publikacje:

- 1) M. Tykarska, **P. Zieja**, O. Strzeżysz, K. Garbat, P. Morawiak, W. Piecek, P. Kula (2022) Induction of the smectic A phase in liquid crystalline mixtures formulated using non-chiral compounds with positive and negative dielectric anisotropy, *Phase Transitions*, 95:7, 523-536, DOI: 10.1080/01411594.2022.2081570, MEIN=40 pkt.
- 2) **P. Zieja**, M. Tykarska, P. Morawiak, W. Piecek (2022): Influence of the molecular structure of calamitic compounds with trifluoromethoxy terminal group on the induction of the smectic a phase. Part I, *Liquid Crystals*, DOI: 10.1080/02678292.2022.2127160, MEIN=100 pkt.
- 3) M. Tykarska, K. Kurp, **P. Zieja**, J. Herman, S. Stulov, A. Bubnov (2022) New quaterphenyls laterally substituted by methyl group and their influence on the self-assembling behaviour of ferroelectric bicomponent mixtures, *Liquid Crystals*, 49:6, 821-835, DOI: 10.1080/02678292.2021.2014998, MEIN=100 pkt.
- 4) **P. Zieja**, M. Tykarska, K. Strójwąg (2018) Wyznaczenie zależności skoku helisy od temperatury dla związków ciekłokrystalicznych 1.m.7(HH), *Biuletyn WAT*, 67(2), 51-62; DOI:10.5604/01.3001.0012.0953, B=8 pkt.

Udział w konferencjach międzynarodowych:

- 1) The dependence of the structure of four-rings nematic compounds on the induction of smectic A phase, XXII Conference on Liquid Crystals, Jastrzębia Góra, 17-21.09 2018 r.
- 2) Influence of the terminal functional group on induction of the smectic a phase in mixtures of nematic liquid crystals, XXI International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", Łódź, 23.11.2018 r.
- 3) Influence of the terminal functional group of four-ring liquid crystals on induction of the smectic A phase, 15th European Conference on Liquid Crystals, Wrocław, 30.06-05.07 2019 r.
- 4) Induction of smectic A phase in mixtures of nematic compounds showing positive and negative dielectric anisotropy" German-Polish Liquid Crystal Conference", Magdeburg, 18.03 2021 r.
- 5) Induction of the smectic A phase in mixtures of liquid crystals with positive and negative dielectric anisotropy XXIII Conference on Liquid Crystals, Karpacz, 18-22, 10 2021 r.

Udział w konferencjach krajowych:

- 1) Wyznaczanie zależności skoku helisy od temperatury dla związków 1.m.7(HH), Wiedza i Innowacje wiWAT 2017, Warszawa, 5-7.12.2017 r.
- 2) Zależność skoku helisy od temperatury w mieszaninach związków z fazą antyferroelektryczną, VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 10-11.05.2018 r.
- 3) Inwersja skrętności helisy w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych z fazą antyferroelektryczną, XV Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'18, Warszawa, 08.06.2018 r.
- 4) Indukcja fazy smektycznej A w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych z grupą izotiocyjanianową XI Międzyuczelniane Seminarium Kół Naukowych, Warszawa, 13-14.06.2018 r.
- 5) Wpływ struktury związków o ujemnej anizotropii dielektrycznej na indukcję fazy smektycznej A w mieszaninach ciekłokrystalicznych, Wiedza i Innowacje wiWAT 2018, Warszawa, 06.12.2018 r.
- 6) Wpływ podstawienia rdzenia cząsteczki atomami fluoru na indukcję fazy smektycznej A w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych, VI Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'19, Warszawa, 07.06.2019 r.
- 7) Wpływ polarności związków z fazą nematyczną na indukcję fazy smektycznej A w mieszaninach ciekłokrystalicznych, Wiedza i Innowacje wiWAT 2019, Warszawa, 3- 5.12.2019 r.