

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ FIZYKI

# Rozprawa doktorska

mgr inż. Karolina Bednarska

Zjawisko samoorganizacji nematycznych ciekłych kryształów  
domieszkowanych nanocząstkami złota w strukturach  
jednowymiarowych

Promotor

dr hab. inż. Piotr Lesiak, prof. PW

WARSZAWA 2021



## Streszczenie

Kompozyty ciekłych kryształów i nanocząstek przyciągnęły do siebie duże zainteresowanie badaczy, ze względu na szereg interesujących właściwości. Dzięki takiemu połączeniu materiałów możliwe jest wytwarzanie różnego rodzaju struktur z nanocząstek, których właściwości mogą być zmieniane właśnie dzięki obecności ciekłych kryształów, ze względu na ich podatność na czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura czy pole elektryczne. Z drugiej strony, dzięki wpływowi nanocząstek na uporządkowanie molekuł ciekłego kryształu można poprawić parametry termiczne takich materiałów. Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki eksperymentalne uzyskane w badaniach wpływu nanocząstek złota na właściwości termiczne ciekłych kryształów w różnych geometriach. Przygotowane mieszaniny zostały scharakteryzowane pod kątem wpływu na dwójłomność ciekłego kryształu i jednorodność rozproszenia nanocząstek. Wykonane zostały badania wpływu nanocząstek na zmianę temperatur przejść fazowych w komórkach ciekłokrystalicznych i kapilarach. Jednocześnie przeprowadzone zostały badania z użyciem specjalnie przygotowanego dodatku ciekłokrystalicznego, który spowodował wzmocnienie oddziaływania nanocząstek z molekułami ciekłego kryształu. Zrealizowane zostały badania tej mieszaniny w światłowodach ciekłokrystalicznych, w których zaobserwowane zostało poszerzenie zakresu temperatury pracy tak przygotowanego czujnika. W powyższych eksperymentach wykazana została zależność kierunku zmiany wartości tych temperatur od rodzaju pokrycia ligandowego nanocząstki. W kolejnym kroku wnikliwie zaprezentowane zostało zjawisko separacji fazy w przygotowanych mieszaninach, a w szczególności gdy umieszczone one były w kapilarach, w których zaobserwowana została samoorganizująca się fotoniczna struktura periodyczna z obszarów o dużej i małej koncentracji nanocząstek. Pokazana została zależność okresu tak wytworzonej struktury od średnicy kapilary. Dodatkowo wykazano, że przy użyciu kapilary o ciągłej zmianie średnicy powstaje struktura o ciągłej zmianie okresu.

**Słowa kluczowe:** ciekłe kryształy, nanocząstki, struktura periodyczna, samoorganizacja, właściwości termiczne, światłowody fotoniczne

## Abstract

Composites of liquid crystals and nanoparticles have attracted a lot of interest from researchers due to a number of interesting properties. Thanks to this combination of materials, it is possible to obtain different types of structures from nanoparticles, whose properties can be changed precisely due to the presence of liquid crystals, because of their susceptibility to external factors such as temperature or electric field. On the other hand, thanks to the influence of nanoparticles on the ordering of liquid crystal molecules, the thermal parameters of such materials can be improved. This dissertation presents experimental results obtained in the study of the effect of gold nanoparticles on the thermal properties of liquid crystals in different geometries. The prepared mixtures were characterized for their effects on the birefringence of the liquid crystal and the uniformity of nanoparticle dispersion. Studies were performed on the effect of nanoparticles on the change of phase transition temperatures in liquid crystal cells and capillaries. At the same time, studies were carried out using a specially prepared liquid crystal additive, which resulted in the enhancement of the interaction of nanoparticles with liquid crystal molecules. Tests of this mixture in liquid crystal optical fibers were realized, in which a widening of the operating temperature range of such a sensor was observed. In the above experiments, the dependence of the direction of change of the values of these temperatures on the type of ligand coating of the nanoparticle was demonstrated. In the next step, the phenomenon of phase separation in the prepared mixtures was thoroughly presented, especially when they were placed in capillaries, in which the self-organized photonic periodic structure created from areas of high and low nanoparticle concentration was observed. The dependence of the period of such a structure on the capillary diameter is shown. In addition, it was shown that by using a capillary with a continuous change in diameter, a structure with a continuous change in period is formed.

**Keywords:** liquid crystals, nanoparticles, periodic structure, self-organization, thermal properties, electrooptical properties, photonic crystal fibers

## Spis treści

Wykaz oznaczeń.....	7
1. Cel i zawartość pracy .....	9
2. Ciekłe kryształy .....	12
2.1 Efekt bliskiego uporządkowania molekuł .....	14
2.2 Właściwości anizotropowe ciekłych kryształów .....	18
2.3 Metody orientacji ciekłych kryształów .....	20
2.4 Ciekłe kryształy umieszczone w jednowymiarowych mikrostrukturach .....	23
3. Domieszkowanie ciekłych kryształów .....	28
3.1 Domieszkowanie barwnikami i polimerami .....	28
3.2 Domieszkowanie nanocząstkami .....	28
3.3 Wpływ rodzaju funkcjonalizacji powierzchni na właściwości mieszanin ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami .....	33
3.4 Separacja fazy .....	37
4. Charakteryzacja użytych mieszanin nanocząstek złota i ciekłych kryształów .....	39
4.1 Podstawowy opis mieszanin .....	39
4.2 Pomiar widma absorpcji (UV-VIS) .....	42
4.3 Wpływ domieszkowania na dwójłomność ciekłego kryształu .....	44
5. Badania termooptyczne .....	48
5.1 Badania w komórkach ciekłokrystalicznych i kapilarach .....	48
5.2 Badania w światłowodach fotonicznych .....	52
5.3 Podsumowanie wyników badań termooptycznych .....	58
6. Badania separacji fazy .....	60
6.1 Badania w komórkach ciekłokrystalicznych .....	60
6.2 Badania w kapilarach o ustalonej średnicy .....	69
6.3 Badania w kapilarze o ciągłej zmianie średnicy .....	79

6.4	Podsumowanie wyników badań separacji fazy .....	82
7.	Podsumowanie .....	84
	Bibliografia.....	88
	Lista publikacji autorki.....	98

## Wykaz oznaczeń

$\Delta\varepsilon$  – anizotropia dielektryczna

$\varepsilon_{||}$  - stała dielektryczna mierzona wzdłuż direktora

$\varepsilon_{\perp}$  - stała dielektryczna mierzona prostopadle do direktora

$\varphi$  – kąt analizatora

$\Gamma$  – opóźnienie fazowe

$\lambda$  – długość fali

$\theta$  – kąt między długą osią molekuly i direktorem

A(0) – analizator ustawiony pod kątem  $0^\circ$

Au – złoto

AuNPs – nanocząstki złota

AuNP@L1 – nanocząstki złota pokryte ligandem nr 1

AuNP@L2 - nanocząstki złota pokryte ligandem nr 2

d – grubość komórki ciekłokrystalicznej

E – natężenie pola elektrycznego

$E_{th}$  – progowe natężenie pola elektrycznego

F – energia swobodna Helmholtza

I-N – przejście z fazy izotropowej do nematycznej

$J_{in}$  – wejściowy wektor Jonesa

$J_{out}$  – wyjściowy wektor Jonesa

LC(45) – komórka ciekłokrystaliczna ustawiona pod kątem  $45^\circ$

mTIR – zmodyfikowane wewnętrzne odbicie światła

$\Delta n$  – dwójłomność ciekłego kryształu

$n_e$  – nadzwyczajny współczynnik załamania ciekłego kryształu

$n_o$  – zwyczajny współczynnik załamania ciekłego kryształu

N-I – przejście z fazy nematycznej do izotropowej

NP - nanocząstki

P – moment dipolowy

PBG – fotoniczna przerwa wzbroniona

PCF – światłowód foniczny

PLCF – ciekłokrystaliczny światłowód foniczny

S – parametr uporządkowania ciekłego kryształu

SPR – rezonans plazmonowy

T – temperatura

$T^*$  - temperatura krytyczna w przejściu fazowym

$T_c$  – temperatura klarowania

$T_{NI}$  – temperatura przejścia fazowego z fazy nematycznej do izotropowej

TIPS – temperaturowo wyindukowana separacja fazy

u – energia potencjalna molekuly

UV-VIS – widmo z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego

V – objętość molowa



## 1. Cel i zawartość pracy

Struktury periodyczne są szeroko wykorzystywane w urządzeniach optyki falowej. Przyrządy takie jak filtry czy całkowicie optyczne multipleksery wykorzystują zjawisko selektywnego odbicia na strukturze o periodycznie zmieniającym się współczynniku załamania. Jednakże główne stosowane obecnie techniki wytwarzania takich okresowych zmian nie przewidują odwracalności takiej struktury, tzn. nie ma sposobu na jej tymczasowe usunięcie, a następnie przywrócenie. Jednym ze sposobów ominięcia tego ograniczenia jest użycie materiałów z grupy materiałów miękkich, których własności mogą być łatwo zmieniane przez przyłożenie temperatury, naprężenia lub innych czynników zewnętrznych. Do tej klasy zalicza się m.in. ciekłe kryształy, które od odkrycia ponad 100 lat temu zyskały bardzo duże znaczenie ze względu na swoje niezwykle właściwości i łatwość ich przestrajania temperaturą czy polem elektrycznym. Niniejsza rozprawa ma na celu przedstawienie możliwego rozwiązania zagadnienia przestrajalnych struktur periodycznych poprzez użycie ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota, w których wytwarzana struktura ulega zjawisku samoorganizacji.

Badania ciekłych kryształów z domieszką nanocząstek z pokryciami alifatycznymi wykazały, że powodują one obniżanie temperatury przejścia fazowego. Efekt ten jest niepożądany między innymi z punktu widzenia technologii ciekłokrystalicznych czujników światłowodowych, gdyż powoduje to zawężenie zakresu temperatur pracy takiego czujnika. Jednym z rozwiązań tego problemu jest zmodyfikowanie ciekłego kryształu poprzez dodatek odpowiedniego związku, który spowoduje zwiększenie oddziaływań między molekułami ciekłego kryształu, a tym samym ich uporządkowania, objawiającego się we wzroście temperatury przejścia fazowego.

Celem niniejszej pracy było przebadanie wpływu nanocząstek złota na właściwości termooptyczne i samoorganizacyjne ciekłych kryształów. Zbadany został wpływ nanocząstek na temperaturę przejścia fazowego w różnych geometriach (komórki ciekłokrystaliczne, kapilary, światłowody foniczne). Wykonane pomiary miały też na celu wyszczególnienie wpływu rodzaju pokrycia ligandowego nanocząstki na właściwości ich mieszanin z ciekłymi kryształami. Dodatkowo celem było wykazanie możliwości wzmocnienia oddziaływania nanocząstek na ciekły kryształ poprzez użycie odpowiedniego dodatku materiału ciekłokrystalicznego. Dodatek ten nie wpłynął negatywnie na właściwości ciekłego kryształu. W drugiej części badań duża waga została przywiązana do zjawiska separacji fazy w mieszaninach podczas przejścia fazowego. Ponadto wykazana została możliwość otrzymania

samoorganizującej się fotonicznej struktury periodycznej w geometrii jednowymiarowej. Struktura ta jest jednowymiarowym kryształem fotonicznym, gdyż charakteryzuje się ona dużym kontrastem współczynnika załamania. Teza niniejszej rozprawy brzmi następująco:

*Możliwe jest uzyskanie samoorganizującej się struktury periodycznej mającej charakter jednowymiarowego kryształu fotonicznego w mieszaninach nanocząstek złota i nematycznego ciekłego kryształu. Zjawisko to zachodzi bez względu na typ nematycznego ciekłego kryształu, a okres tej struktury zależy od średnicy kapilary. Możliwy jest wpływ na właściwości termooptyczne nematycznych ciekłych kryształów poprzez domieszkowanie nanocząstkami złota z odpowiednio przygotowanym pokryciem ligandowym. W zależności od rodzaju tego pokrycia istnieje możliwość zwiększania lub zmniejszania temperatury przejścia fazowego i jego zakresu.*

W rozdziale drugim przedstawione zostały podstawowe właściwości ciekłych kryształów, a w szczególności nematycznych ciekłych kryształów ze względu na ich użycie w niniejszej pracy. Opisana została teoria bliskiego uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych, właściwości anizotropowe oraz dostępne metody orientacji w komórkach ciekłokrystalicznych, kapilarach i światłowodach fotonicznych.

Rozdział trzeci został poświęcony zagadnieniom związanym z domieszkowaniem ciekłych kryształów. Przedstawione zostało domieszkowanie barwnikami, polimerami i nanocząstkami. W szczególności omówione zostały nanocząstki złota, gdyż były one użyte w części eksperymentalnej. W opisie tym zawarto wpływ różnych parametrów na właściwości mieszanin ciekłych kryształów i nanocząstek, z przywiązaniem uwagi do wpływu rodzaju pokrycia ligandowego. Ponadto omówione zostało zjawisko separacji fazy, stanowiące główną część eksperymentu.

Główna część pracy opisana jest w rozdziałach 4-7. W rozdziale czwartym znajduje się opis wykorzystanych w pracy materiałów (ciekłych kryształów, nanocząstek, komórek ciekłokrystalicznych, kapilar i światłowodów). Opisane zostały sposoby charakteryzacji przygotowanych mieszanin, tj. wpływu domieszkowania na dwójłomność, położenia piku rezonansu plazmonowego i jednorodności rozproszenia nanocząstek.

W rozdziale piątym znajdują się wyniki badań termooptycznych w geometrii dwuwymiarowej, czyli w komórkach ciekłokrystalicznych, oraz w geometriach jednowymiarowych – kapilarach i światłowodach fotonicznych. Przedstawione zostały wyniki wpływu domieszki na temperaturę i przedział przejść fazowych w zależności od rodzaju pokrycia ligandowego. W tej

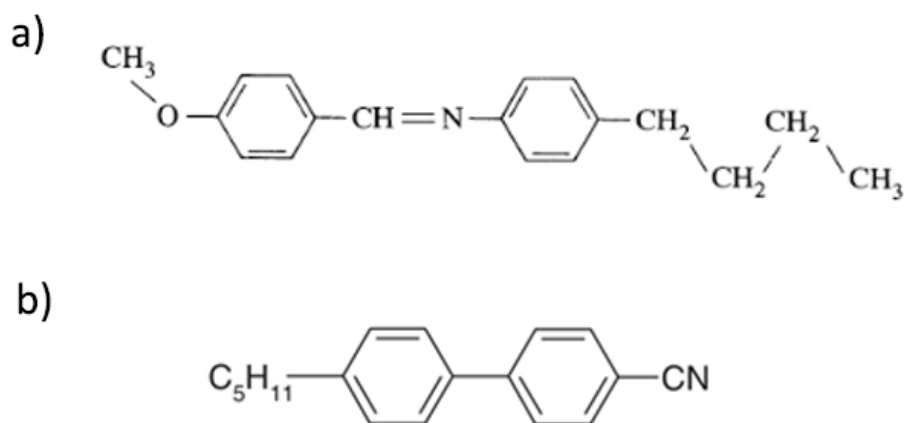
części opisany został również wpływ nanocząstek złota na parametry termiczne światłowodów fotonicznych w przypadku modyfikacji specjalnym materiałem ciekłokrystalicznym. Opisane zostały badania temperaturowe tych mieszanin w kapilarach i w przygotowanych próbkach światłowodów.

Rozdział szósty zawiera opis zjawiska separacji fazy. Na podstawie obserwacji w komórkach ciekłokrystalicznych szczegółowo opisany został mechanizm formowania struktur w przygotowanych mieszaninach. Następnie zaprezentowane zostały wyniki pomiarów okresów wytworzonych fotonicznych struktur periodycznych. Omówione zostały wyniki otrzymane zarówno dla kapilar o ustalonych średnicach, jak i dla kapilary o ciągłej zmianie średnicy.

W ostatnim rozdziale zostały podsumowane uzyskane wyniki oraz omówione możliwości dalszych badań.

## 2. Ciekłe kryształy

Ciekłe kryształy to niezwykle interesujący stan materii, którego odkrycie datuje się na rok 1888, kiedy austriacki botanik Friedrich Reinitzer po raz pierwszy zaobserwował nietypowe zachowanie benzoesu cholesterolu. Zauważył on, że związek ten posiada dwie charakterystyczne temperatury, po przekroczeniu których zmienia swoje właściwości fizyczne. W celu wyjaśnienia tego dziwnego zjawiska Reinitzer zwrócił się o pomoc do Otto Lehmana, który wywnioskował, że obserwują nowy stan materii. Nazwał ten stan ciekłym kryształem, ponieważ jak wykazały dalsze badania, był on stanem materii przejściowym pomiędzy cieczą izotropową, a ciałem stałym (ze względu na tę „przejściowość” często nazywa się go mezofazą) [1]. W konsekwencji łączą one charakterystykę tych dwóch faz, tzn. są cieczami o dalekozasięgowym uporządkowaniu molekuł wzdłuż jednego makroskopowego kierunku, zwanego директором. Uporządkowanie to wynika z oddziaływań między molekułarnych, z których najbardziej podstawowym jest przyciąganie przez siły van der Waalsa. Siły te mają małe wartości, więc nie wpływają na strukturę chemiczną molekuł i silnie zanikają wraz ze wzrostem odległości między molekułami. Są one jednak wystarczające, aby doszło do uporządkowania dużych objętości ciekłego kryształu. Molekuły tworzące ciekły kryształ muszą być cząstkami anizotropowymi, tzn. jeden z ich wymiarów musi być o wiele większy niż reszta. Nie istnieje reguła, która wyróżniałaby konkretne cechy molekuł, które formują ciekły kryształ. Istnieje jedynie prawdopodobieństwo, że dane molekuły anizotropowe, ale bez przyłączonych dużych, bocznych grup funkcyjnych, uformuje mezofazę jeśli energia oddziaływania między nimi będzie wystarczająca. Z tych powodów większość molekuł ciekłokrystalicznych jest organiczna, zawiera w sobie pierścienie benzenowe i zwykle kształtem przypomina pręt lub dysk. Rys. 1 przedstawia strukturę ciekłych kryształów: MBBA (N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline), jednego z pierwszych komercyjnie dostępnych oraz 5CB (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl), szeroko używanego w pierwszych wyświetlaczach ciekłokrystalicznych [2].



Rys. 1. Wzory strukturalne ciekłych kryształów a) MBBA oraz b) 5CB

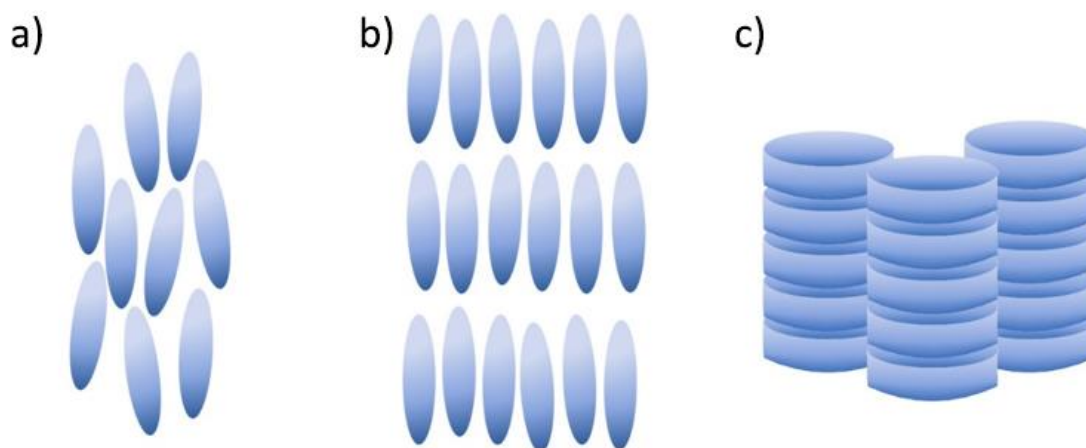
Ciekle kryształy, w których istnienie fazy ciekłokrystalicznej jest zależne jedynie od temperatury nazywa się termotropowymi. Wtedy faza ciekłokrystaliczna występuje w charakterystycznym zakresie temperatur – zaczynając od temperatury topnienia, poniżej której ciało przechodzi w stan krystaliczny, a kończąc na temperaturze klarowania ( $T_c$ ), powyżej której następuje przejście w stan cieczy izotropowej. Jeżeli natomiast występowanie tej fazy zależne jest od koncentracji molekuł danej substancji w rozpuszczalniku, to są to ciekłe kryształy liotropowe. Termotropowe ciekłe kryształy są dużo lepiej opisane w literaturze ze względu na swoje szerokie zastosowania, choć liotropowe ciekłe kryształy odgrywają ogromną rolę w biologii [3].

Podstawową regułą ciekłych kryształów jest uporządkowanie wzdłuż jednego kierunku (direktora) i może ono być realizowane na różne sposoby. Rodzaj takiego uporządkowania pozwala na zdefiniowanie głównych grup ciekłych kryształów (Rys. 2) [4]:

- 1) Nematyki. Najprostszy przypadek, w którym molekuly orientują się swoją długą osią wzdłuż direktora (uporządkowanie jednowymiarowe). Jest to zatem faza z najwyższym stopniem symetryczności (jednoosiowej). Fazy nematyczne mogą wykazywać również skręcenie w kierunku prostopadłym do direktora. Wtedy takie fazy nazywamy nematykami chiralnymi. Ze względu na użycie w tej pracy nematycznych ciekłych kryształów zostały one dalej opisane bardziej szczegółowo.
- 2) Smektyki. Jest to jednowymiarowe uporządkowanie w trzech wymiarach., tj. molekuly są ułożone w warstwach, które z kolei ułożone są na sobie w dobrze zdefiniowanych odstępach. Wyróżnia się fazę A, w której molekuly w warstwie są prostopadłe do direktora, oraz fazę C z molekułami odchylonymi o pewien kąt od kierunku

normalnego. Istnieje również smektyk B, w którym molekuly ułożone są jak w smektyku A, ale tworzą strukturę heksagonalną.

- 3) Fazy kolumnowe. Podobnie jak w przypadku smektyków fazy kolumnowe są strukturami trójwymiarowymi, lecz pojawia się w nich dwuwymiarowe uporządkowanie molekuł. Są one zwykle zbudowane z molekuł o geometrii dysku.



Rys. 2. Główne grupy ciekłych kryształów: a) nematyk, b) smektyk, c) faza kolumnowa

Nazwa ‘nematyk’ pochodzi od greckiego słowa *nema*, czyli nić. Odnosi się ona do wyglądu linii dysklinacji obserwowanych w tych materiałach, które swoim kształtem przypominają nici. Środki ciężkości molekuł nematyka mają przypadkowe rozmieszczenie jak w cieczy izotropowej, lecz orientują się równoległe do direktora. Są one zwykle materiałami jednoosiowymi z osią optyczną wzdłuż kierunku normalnego; nie są rozmieszczone w warstwach. Wpływ na kierunek direktora mają warunki zewnętrzne – zazwyczaj ścianki naczynia, w której znajduje się ciekły kryształ [4].

## 2.1 Efekt bliskiego uporządkowania molekuł

Wzajemne oddziaływanie molekuł, tzn. ich równoległe porządkowanie się względem siebie jest wynikiem ich ukierunkowanego oddziaływania. Jak już zostało wcześniej wspomniane, na skutek tych oddziaływań międzycząsteczkowych molekuly ciekłego kryształu ustawiają się w przybliżeniu równoległe wzdłuż direktora swoją długą osią. Jakość tego uporządkowania opisywana jest przez parametr uporządkowania  $S$ , zwykle wyrażany przez skalar:

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

Gdzie  $\theta$  to kąt pomiędzy długą osią molekuly i директором, a ostre nawiasy oznaczają średnią statystyczną. Parametr ten jest silnie związany z temperaturą, wraz ze wzrostem której zaczyna maleć. Dla fazy izotropowej parametr uporządkowania przyjmuje wartość 0, natomiast dla idealnego kryształu 1 [5]. Dla nematyków natomiast zawiera się w przedziale 0.4-0.7 [2].

Jednym z najszerzej używanych modeli, opisujących oddziaływanie molekuł w ciekłym kryształach (i najlepiej przewidujących zachowanie orientacyjne nematyków [6]) jest teoria niemieckich fizyków Maiera i Saupe, bazująca na przybliżeniu pola średniego. Zapostulowali oni, że między sąsiednimi molekułami (które traktowali jako ‘twarde pręty’) zachodzą dalekozasięgowe reakcje typu dipol-dipol, które potraktowali jako zaburzenia wywołujące przyciąganie między molekułami. Oddziaływania te miały być odpowiedzialne za stabilność mezofazy ciekłego kryształu. Na skutek takiego przyciągania między dipolami powstaje pewne pole średnie, w którym energia potencjalna molekuly  $u$  jest proporcjonalna do kąta pomiędzy długą osią molekuly i директором  $\theta$ , oraz parametru uporządkowania  $S$ :

$$u \sim \frac{1}{2}S(3 \cos^2 \theta) \quad (2)$$

Teoria Maiera-Saupe rozważa jedynie wyindukowane interakcje typu dipol-dipol pomiędzy sąsiadującymi molekułami. Bez względu na to jakimi cechami dokładnie charakteryzuje się ta interakcja zakłada się, że dana molekula podlega wyindukowanemu potencjałowi dipolowemu:

$$u = -\frac{A}{V^2} \frac{1}{2} S(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3)$$

Gdzie  $A$  to stała empiryczna, a  $V$  – objętość molowa.

Na podstawie powyższych rozważań można wykazać istnienie w ciekłym kryształach przejścia fazowego pierwszego rzędu (tzn. z fazy izotropowej do nematycznej) [7]. Przejścia pierwszego rzędu to takie, w których zachodzi nieciągła zmiana funkcji stanu (w przypadku ciekłych kryształów parametru uporządkowania). Podstawową teorię dla tego rodzaju przejść opisał Landau postulując, że energia swobodna  $F$  jest szeregiem potęgowym parametru uporządkowania [7]:

$$F = F_0 + AS^2 + BS^3 + CS^4 + \dots \quad (4)$$

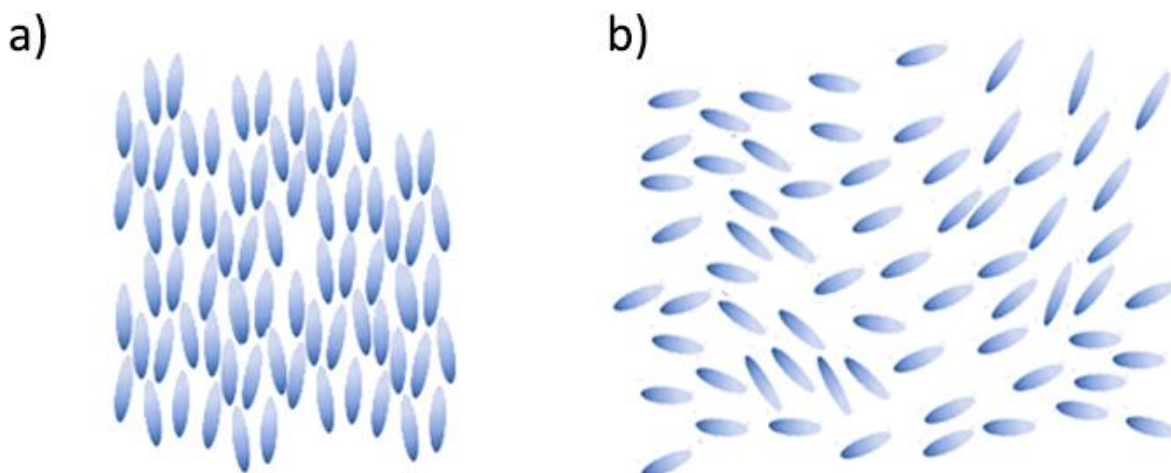
Z warunku, że powyższe równanie opisuje przejście pomiędzy stanami o różnych wartościach  $S$  wynika, że współczynnik  $A$  powinien zmieniać znak w zależności od temperatury. Ponieważ minimum energii jest osiągnięte dla wartości parametru uporządkowania równej zero (tzn. w fazie izotropowej), to czynnik  $A(T)$  musi przyjmować wtedy wartości dodatnie. Natomiast w

fazie uporządkowanej ( $S \neq 0$ ) energia będzie miała stabilne minimum tylko gdy  $A(T)$  będzie przyjmował wartości mniejsze od zera. Z tych rozważań płynnie wniosek, że znak czynnika  $A(T)$  musi zmieniać się w temperaturze krytycznej  $T^*$  [8]:

$$A(T) = a(T - T^*) \quad (5)$$

Gdzie  $a (> 0)$  jest wartością eksperymentalną. Przy przejściach fazowych nematyk-ciecz izotropowa temperatura krytyczna  $T^*$  odpowiada temperaturze klarowania  $T_c$ . Powszechnie uznaje się, że czynniki  $B$  i  $C$  bardzo słabo zależą od temperatury, stąd traktuje się je jako stałe w pobliżu temperatury krytycznej.

Jednakże ze względu na swoiste zachowanie parametru uporządkowania w pobliżu temperatury klarowania konieczna była modyfikacja tej teorii. Według teorii Landaua molekuly ciekłego kryształu w fazie izotropowej nie powinny wykazywać żadnego uporządkowania, jednakże badania zachowania ciekłych kryształów w temperaturze klarowania wykazały, że lokalnie molekuly są równoległe względem siebie. Co więcej, uporządkowanie to utrzymuje się w charakterystycznym zakresie, zwanym długością koherencji de Gennesa (od nazwiska naukowca, który dokonał modyfikacji teorii Landaua), która jest zależna od temperatury [8].



Rys. 3. Schematyczna ilustracja równoległego porządkowania ciekłego kryształu a) w stanie nematycznym oraz b) w stanie izotropowym blisko temperatury  $T_c$  (po prawej)

Na Rys. 3a znajduje się schematyczne przedstawienie równoległego uporządkowania nematycznego ciekłego kryształu, natomiast na Rys. 3b - izotropowy stan ciekłokrystaliczny w temperaturze bliskiej temperaturze klarowania. Można zauważyć pewne „sektorowe” uporządkowanie molekuł, co można przedstawić jako sferyczne krople ciekłego kryształu. Promień tych kropli to właśnie długość koherencji de Gennesa. Jednakże pod względem



matematycznym taka konceptualna kropla jest dość problematyczna, ponieważ matematyka modelu kropli wymaga, aby posiadała ona dobrze opisaną powierzchnię, która byłaby jej granicą. To powodowałoby konieczność istnienia nieciągłości w parametrze uporządkowania, co doprowadziłoby do wykładniczego zbiegu na granicy powierzchni kropli. Aby uniknąć takiej sytuacji de Gennes dokonał „wygładzenia”, tzn. zastosował ciągłe rozwinięcie szeregu potęgowego energii swobodnej. W nematycznym przejściu fazowym ciekłokrystalicznym do cieczy izotropowej parametr uporządkowania fenomenologicznie nie zmienia się ani znacząco, ani gwałtownie, więc energia swobodna  $F$  (w tym przypadku energia orientacji molekuł) może zostać rozwinięta w szereg [8]:

$$F = \frac{1}{2}A(T)S^2 - \frac{1}{3}BS^3 + \frac{1}{4}CS^4 + \dots \quad (6)$$

Współczynniki  $A$ ,  $B$ ,  $C$  są dostosowywane tak, aby odpowiadały obserwacjom eksperymentalnym.

Teoria Landaua-de Gennesa z bardzo dużym powodzeniem opisuje zachowanie ciekłego kryształu w okolicach temperatury przejścia fazowego. Jednakże w temperaturach o wiele niższych od  $T_c$  parametr uporządkowania rośnie bez ograniczeń wraz ze spadkiem temperatury i teoria ta nie sprawdza się dobrze, ponieważ maksymalny parametr uporządkowania powinien wynosić 1. Z m.in. tego powodu były prowadzone prace, w których badacze dokonywali interpolacji między teoriami Maiera-Saupe i Landaua-de Gennesa, aby móc opisać system w całości [9].

Istotną właściwością ciekłych kryształów są ich fluktuacje termiczne. Podczas obserwacji warstwy ciekłokrystalicznej przez mikroskop polaryzacyjny można zauważyć charakterystyczne migotanie, które powstaje na skutek szybkich fluktuacji lokalnej gęstości molekuł lub ich lokalnego uporządkowania. Powoduje to lokalne rozproszenia światła, które są wyraźnie widoczne w pobliżu temperatury klarowania (Rys. 4) - fluktuacje molekuł są wtedy najsilniejsze [10,11].



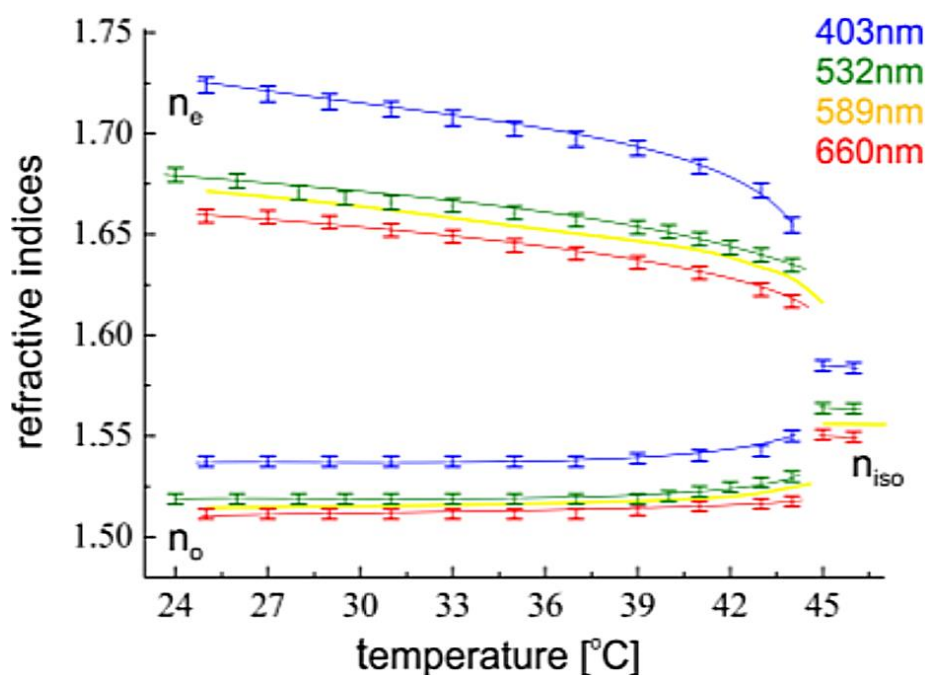
Rys. 4. Rozpraszanie światła na skutek fluktuacji termicznych w nematycznym ciekłym kryształach w pobliżu temperatury klarowania

## 2.2 Właściwości anizotropowe ciekłych kryształów

Ze względu na wydłużony kształt molekuł oraz dalekozasięgowe uporządkowanie, nematyczne ciekłe kryształy wykazują anizotropię optyczną [12]. Na skutek tej anizotropii pojawiają się ortogonalne składowe światła, propagujące się z różnymi prędkościami przez ciekły kryształ. Z tego względu nematyki charakteryzują się dwoma wartościami współczynnika załamania – nadzwyczajnym  $n_e$  (ang. *extraordinary*) oraz zwyczajnym  $n_o$  (ang. *ordinary*). Pierwszy z nich charakteryzuje falę o polaryzacji liniowej, tzn., gdy wektor pola elektrycznego drga wzdłuż osi direktora, natomiast drugi – gdy wektor ten drga prostopadle. Wielkość, która opisuje relację pomiędzy tymi współczynnikami nazywa się dwójłomnością ( $\Delta n$ ):

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (6)$$

W przybliżeniu dwójłomność ciekłych kryształów jest liniowo proporcjonalna do parametru uporządkowania i zwykle przyjmuje wartości od 0.05 do 0.3 [13]. Współczynniki załamania ciekłych kryształów są związane z temperaturą, dlatego też jej wzrost skutkuje w zmniejszaniu się wartości dwójłomności (ponieważ molekuly zwiększają swoje ruchy termiczne), aż do przejścia w fazę izotropową, w której nie obserwuje się dwójłomności. Zjawisko to ilustruje Rys. 5.

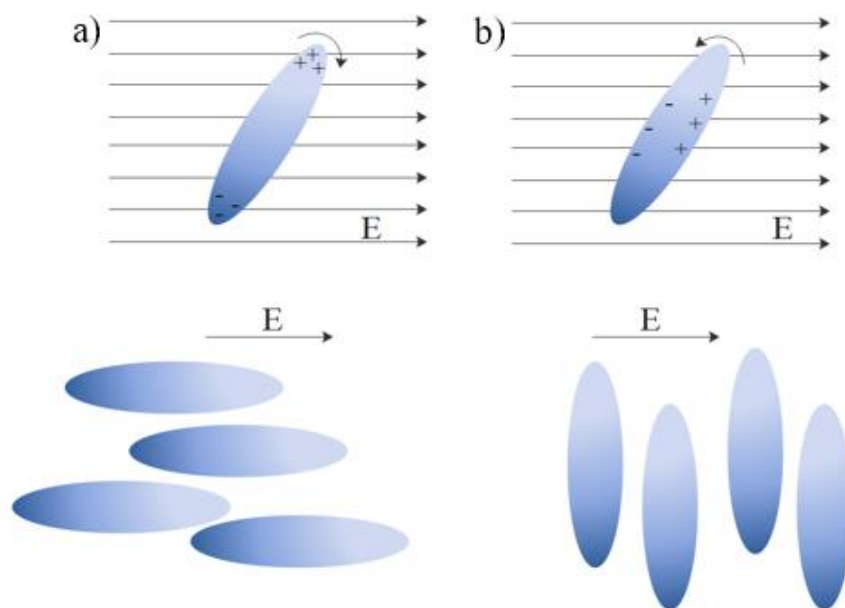


Rys. 5. Zależność współczynników załamania ciekłego kryształu 6CHBT od temperatury dla różnych długości padającej fali [14]

Oprócz anizotropii optycznej ciekłe kryształy wykazują również anizotropię dielektryczną  $\Delta\epsilon$  [4]. Analogicznie, jest to różnica między stałą dielektryczną mierzoną wzdłuż direktora  $\epsilon_{||}$ , a stałą prostopadłą do niego  $\epsilon_{\perp}$ :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} \quad (7)$$

Wartość ta może być dodatnia lub ujemna, w zależności od chemicznej struktury molekuł. Większość nematyków (np. 5CB) ma dodatnią anizotropię dielektryczną, ale istnieją również nematyki o negatywnej anizotropii (MBBA) [3]. Analiza energii orientacji molekuł wykazuje, że anizotropia dielektryczna jest proporcjonalna do parametru uporządkowania, a dwójłomność niemal liniowo proporcjonalna [8]. Oznacza to, że orientacja molekuł może zostać zmieniona na skutek interakcji z przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym. W przypadku pozytywnej anizotropii dielektrycznej molekuły będą orientować się równolegle do kierunku pola, natomiast dla negatywnej ustawienie to będzie prostopadłe (Rys. 6).

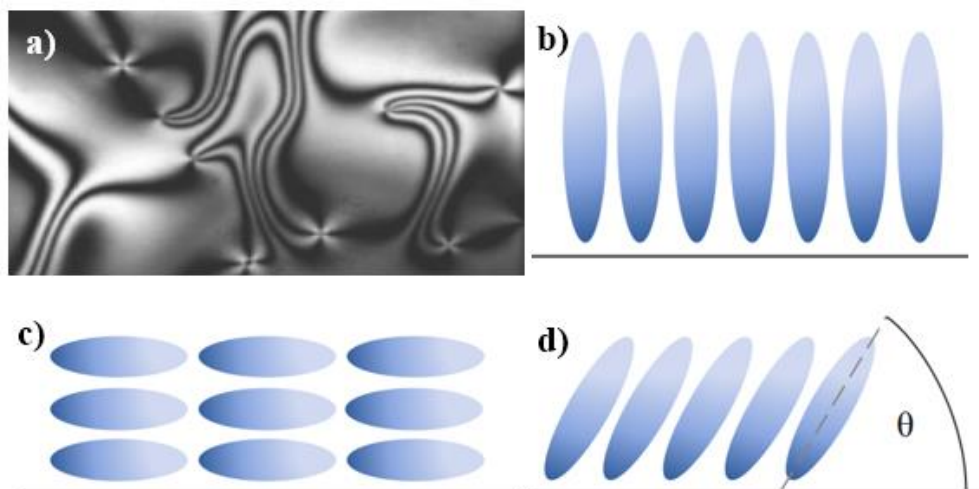


Rys. 6. Molekuły ciekłego kryształu o anizotropii dielektrycznej a) dodatniej, b) ujemnej w zewnętrznym polu elektrycznym

### 2.3 Metody orientacji ciekłych kryształów

Własnością wyróżniającą ciekłe kryształy na tle innych materiałów jest zależność ich właściwości od sposobu orientacji molekuł. Jak już zostało wspomniane wcześniej, podstawowy wpływ na kierunek direktora mają powierzchnie ograniczające (ścianki naczynia), które narzucają im konkretne uporządkowanie. Jest to tzw. kotwiczenie molekuł, na które można wpłynąć na różne sposoby. Poprzez dobór odpowiednich technik możliwe jest uzyskanie różnych orientacji przestrzennych nematycznego ciekłego kryształu, tzw. tekstur (Rys. 7). Najbardziej podstawową teksturą jest typ Schlieren (smugowa), która powstaje, gdy nematyk umieszczony jest między dwiema płytkami szklanymi bez narzuconej orientacji. W przypadku gdy na powierzchni szkła pojawiają się defekty, w ciekłym kryształach dochodzi do silnego zaburzenia orientacji i powstają w nich linie dysklinacji. Aby uzyskać jednorodną strukturę ciekłego kryształu podłoże powinno zostać poddane dokładnemu czyszczeniu lub procesowi tworzenia warstw orientujących. Dzięki takim zabiegom można otrzymać inne rodzaje orientacji, z których najprostszymi są planarna (homogeniczna) oraz homeotropowa. W pierwszym przypadku molekuły są ułożone płasko na całej powierzchni podłoża, natomiast w drugim – prostopadle. Istnieje również modyfikacja orientacji homeotropowej zwaną orientacją pośrednią, w której molekuły są jednakowo pochylone o pewien kąt [15]. Tekstura

planarna jest bardzo praktyczna do badań ciekłych kryształów, ponieważ jest ona łatwa do obserwowania w układzie skrzyżowanych polaryzatorów.



Rys. 7. Tekstury a) Schlieren obserwowana przez mikroskop polaryzacyjny [15], oraz schematy b) planarnej, c) homeotropowej, d) pośredniej

Wyróżnia się dwa rodzaje tworzenia warstw orientujących (kotwiczenia) dla ciekłych kryształów: mechaniczne oraz chemiczne [16].

Metody mechaniczne orientacji polegają na wytworzeniu tzw. mikroreliefu orientującego na powierzchni płytki. Może być to osiągnięte poprzez pocieranie (ang. *rubbing*) podłoża różnymi materiałami, w wyniku czego powstają mikrorowki, które orientują ciekły kryształ równoległe do powierzchni (planarnie). Jest to jedna z najstarszych, ale bardzo skutecznych metod wytwarzania orientacji planarnej [17]. Mikrorelief może być również wytworzony poprzez próżniowe nałożenie cienkiej, około 20 nm warstwy metalu bądź tlenków metalu, co pozwala na orientowanie molekuł pod kątem (w tym także prostopadle – homeotropowo). Jedną z tanich i powszechnych metod tworzenia orientacji planarnej [18] jest nakładanie na powierzchnię płytki warstw polimerowych, które następnie są pocierane delikatnym materiałem orientującym łańcuchy polimerowe wzdłuż jednego kierunku. Ciekły kryształ układa się wtedy zgodnie z kierunkiem wytyczonym przez tak powstałe mikrorowki [19].

Chemiczne metody orientacji opierają się natomiast na nakładaniu chemicznego związku orientującego na podłoże bądź bezpośrednio mieszaniu go z ciekłym kryształem [20]. Substancje te, zwane surfaktantami, zawierają w swojej strukturze aktywne grupy końcowe, które wchodzi w interakcję z powierzchnią, oraz węglowodorowe rodniczki zorientowane prostopadle lub równoległe do podłoża (w zależności od ich rozmiaru). Wtedy molekuly

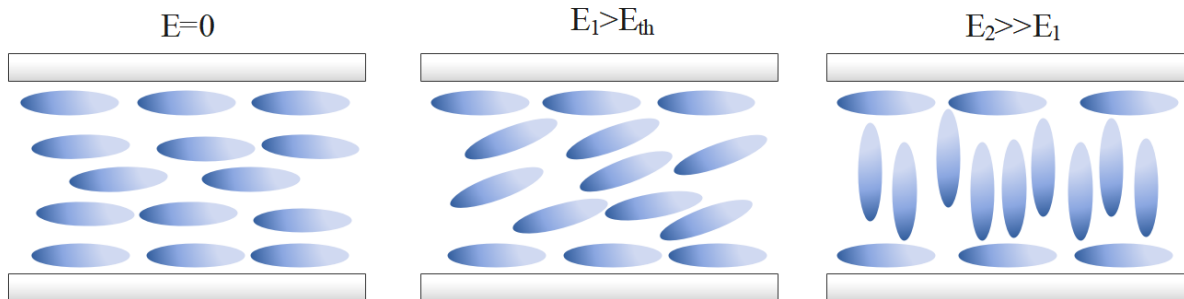
ciekłego kryształu ustawiają się równoległe do rodników, pomiędzy którymi są rozproszone. W ten sposób można otrzymać zarówno orientację planarną jak i homeotropową [20].

Kierunek uporządkowania nematyków może być łatwo zmieniany przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego [8]. W przypadku braku zewnętrznego pola elektrycznego nematyczny ciekły kryształ jest strukturalnie niepolarny, nawet jeśli posiada wewnętrzne dipole. Dla dipola ustawionego wzdłuż długiej osi molekuly (dodatnia anizotropia) prawdopodobieństwo, że będzie ułożony „do góry” lub „do dołu” jest takie samo (symetryczność względem tej osi), a więc brak jest preferowanego kierunku ułożenia ładunku. Natomiast dla dipoli zorientowanych prostopadle do długiej osi (negatywna anizotropia) występuje symetria rotacyjna względem direktora oraz symetria odbiciowa względem płaszczyzny prostopadłej do direktora, co skutkuje powstaniem symetrii cylindrycznej. Również w tym przypadku prawdopodobieństwo dowolnego ustawienia kierunkowego względem direktora jest takie samo, stąd ciekłe kryształy z negatywną anizotropią także są niepolarne. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje powstanie momentu dipolowego  $P$ . Dla molekuł, które posiadają wewnętrzny dipol, trzy składowe będą częścią wyindukowanego momentu dipolowego: reorientacja wewnętrznego dipola, względne przemieszczenie atomów molekuly i deformacja chmur elektronowych w atomach molekuly [8].

$$P = P_{dipoli} + P_{atomów} + P_{elektronów} \quad (8)$$

Przy przykładaniu pól stałych lub zmiennych o niskiej częstotliwości podstawową reakcją ciekłego kryształu będzie reorientowanie się molekuł znajdujących się wewnątrz objętości względem kierunku przyłożonego pola. Relatywnie duża lepkość ciekłych kryształów przeciwdziała tym zmianom, więc mogłoby się wydawać, że taka zmiana ułożenia będzie powolna. Eksperymenty wykazały jednak, że reorientacja jest zwykle szybka. Dzieje się tak ze względu na molekuly, które znajdują się w środkowych warstwach ciekłego kryształu, tzn. takie, które są oddalone od powierzchni narzucających im warunki kotwiczące. Molekuly te mają dość dużą swobodę w poruszaniu i reorientują się bardzo szybko, gdy napięcie przekroczy wartość progową  $E_{th}$  (tzn. taką, po osiągnięciu której molekuly zaczynają się reorientować) [13]. Efekt ten po raz pierwszy obserwowany był przez Frederiksa w polu magnetycznym (zachowanie w polu elektrycznym jest analogiczne). Schematyczne przedstawienie tego zjawiska znajduje się na Rys. 8. Przyłożenie pola o wartości powyżej progowej prostopadle do komórki z ciekłym kryształem z dodatnią anizotropią dielektryczną o orientacji planarnej

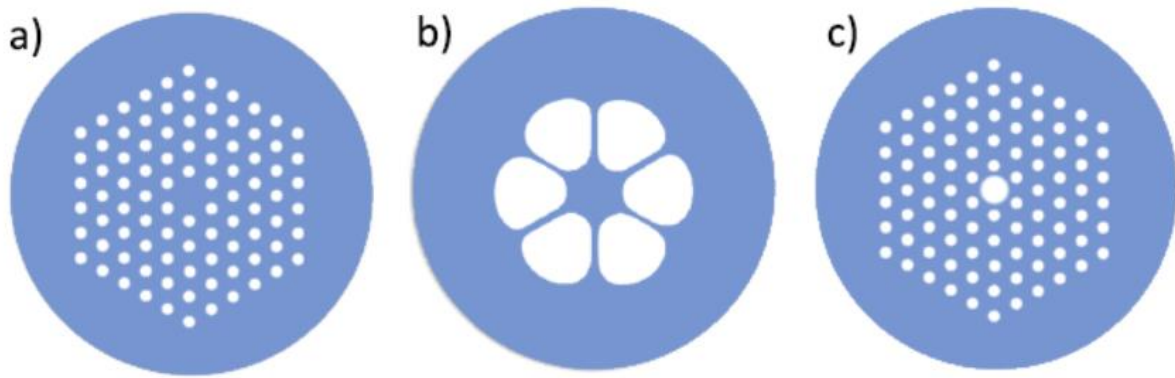
powoduje jego powolne przestrajanie, aż wystarczająco duże natężenie reorientuje molekuly homeotropowo [17]. Wpływ na wartość progu przestrajania ma m.in. grubość komórki ciekłokrystalicznej – im jest ona węższa, tym wyższa jest energia kotwiczenia, a więc i wyższy jest próg.



Rys. 8. Reorientacja molekuł na skutek przyłożonego pola elektrycznego

## 2.4 Ciekłe kryształy umieszczone w jednowymiarowych mikrostrukturach

Opisane powyżej sposoby orientacji dotyczą komórek ciekłokrystalicznych, tzn. geometrii dwuwymiarowej. W przypadku kapilar ciekły kryształ jest ograniczony z każdej strony, a swoboda znajduje się jedynie wzdłuż osi kapilary. Jest to zatem przypadek jednowymiarowy. Rozszerzeniem użycia kapilar jest wypełnianie ciekłym kryształem światłowodów mikrostrukturalnych. Ten typ światłowodów, zwany światłowodem fonicznym (ang. *Photonic Crystal Fiber – PCF*) został po raz pierwszy zaprezentowany w 1996 roku [21] i od tamtego czasu cieszy się sporym zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości, które zależą od rodzaju i geometrii rdzenia oraz płaszczu [22]. Światłowód foniczny posiada wokół swojego rdzenia periodyczną matrycę mikrostrukturów ułożonych wzdłuż włókna, formującą tzw. płaszcz foniczny. Matryca taka jest tzw. kryształem fonicznym, czyli strukturą, w której występują periodyczne zmiany współczynnika załamania, na skutek czego powstaje foniczna przerwa wzbroniona. Jest to mechanizm analogiczny do przerwy wzbronionej w półprzewodniku, tzn. jest to pewien zakres częstotliwości fali elektromagnetycznej, która nie może propagować się w strukturze. W efekcie kryształy foniczne dla pewnej części fali zachowują się jak zwierciadło, a dla innych są niemal przezroczyste [23]. Aby uzyskać światłowód foniczny należy w kryształ fonicznym wprowadzić liniowy defekt – rdzeń, który może być zarówno powietrzny lub stały. Na Rys. 9 znajdują się przykłady różnych rodzajów światłowodów fonicznych.



Rys. 9. Szkice przykładowych światłowodów fonicznych: a) z rdzeniem stałym, b) z rdzeniem stałym zawieszonym, c) z rdzeniem powietrznym

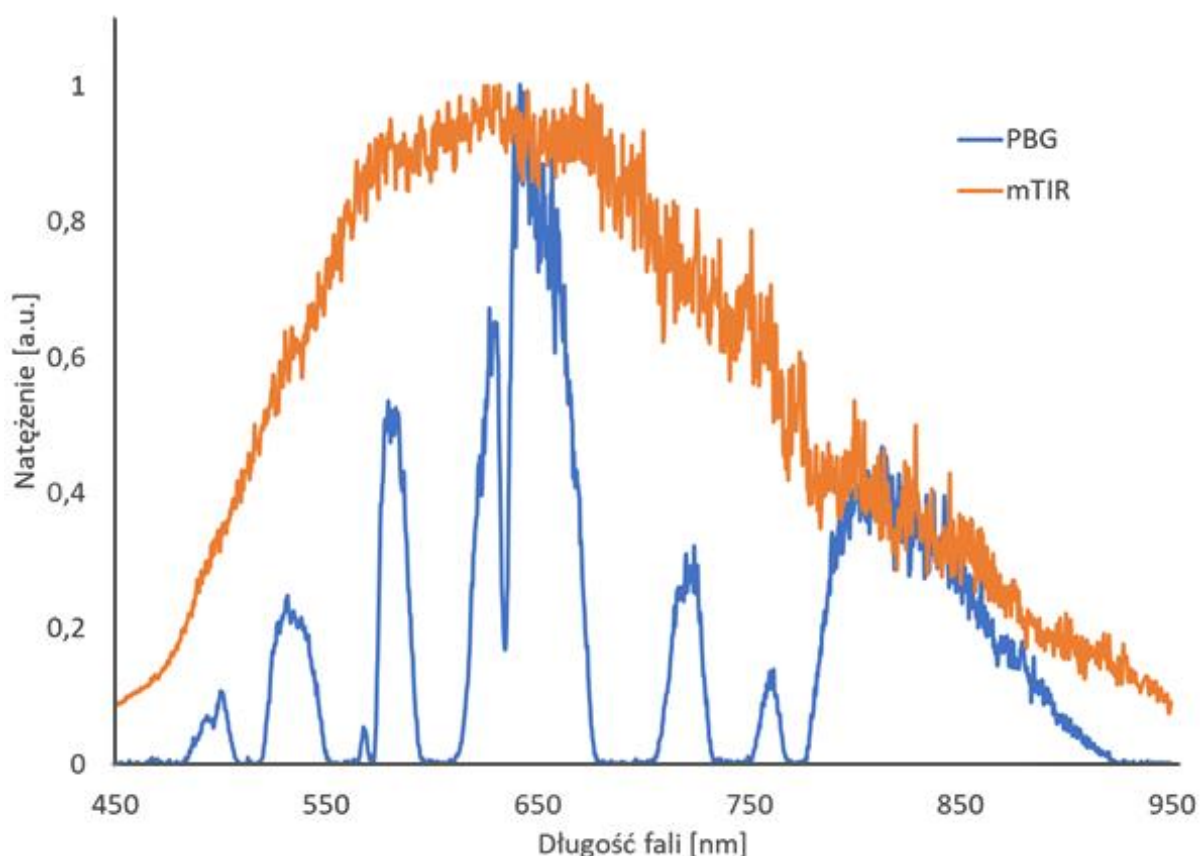
W zależności od mechanizmu propagacji światłowody foniczne można rozdzielić na dwa rodzaje: z propagacją na zasadzie całkowitego wewnętrznego odbicia oraz w przerwie fonicznej. Światłowody należące do pierwszej kategorii działają jak konwencjonalne włókna optyczne, ponieważ światło ograniczone jest w rdzeniu poprzez zjawisko zmodyfikowanego wewnętrznego odbicia (ang. *modified total internal reflection - mTIR*), które zachodzi, gdy efektywny współczynnik załamania płaszczka jest niższy niż współczynnik załamania rdzenia. Mechanizm ten nazywa się zmodyfikowanym, gdyż współczynnik załamania płaszczka nie jest wartością stałą, lecz zmienia się znacznie wraz z długością propagującej się fali. W odróżnieniu od standardowych włókien, światłowody foniczne z odpowiednio zaprojektowaną geometrią mogą być nieskończenie jednomodowe, tzn. propagować się w nich będzie jedynie mod podstawowy, niezależnie od długości fali.

W przypadku gdy rdzeń światłowodu fonicznego ma współczynnik załamania niższy niż płaszcz (tak jak jest to w przypadku rdzeni powietrznych), światło propagowane jest na zasadzie fonicznej przerwy wzbronionej (ang. *photonic band gap - PBG*) – wybrane długości fali są przenoszone, natomiast pozostałe są wypromieniowane [24]. Właściwość ta daje możliwość nowych zastosowań światłowodu z rdzeniem powietrznym, np. do dostarczania światła wysokiej mocy bez ryzyka uszkodzenia włókna. Dodatkowo rdzeń powietrzny można wypełniać różnymi płynami, co może zostać wykorzystane przy konstrukcji różnych czujników. Taką samą sytuację można uzyskać w światłowodach z rdzeniem stałym, poprzez wypełnienie mikrootworów substancją o odpowiednio wysokim współczynniku załamania. Ze względu na swoją przestrajalność, ciekłe kryształy stanowiły idealnych kandydatów do tego celu, w efekcie czego otrzymano ciekłokrystaliczne światłowody foniczne (ang. *Photonic*



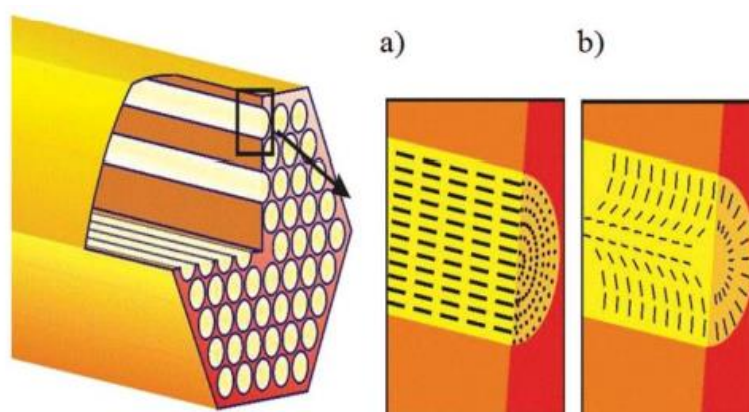
*Liquid Crystal Fibers – PLCF*) [25]. Badania prowadzone były zarówno na światłowodach z rdzeniem ciekłokrystalicznym [26] jak i z ciekłokrystalicznym płaszczem [27]. Jednakże ze względu na obecność stałego rdzenia jedynie drugi przypadek jest brany pod uwagę w obecnych badaniach, ze względu na znacznie mniejsze straty niż w przypadku płynnego rdzenia. W zależności od wartości współczynników ciekłego kryształu wypełniającego światłowód foniczny można obserwować propagację zarówno na zasadzie mTIR jak i PBG [28]. Co więcej, przy doborze odpowiedniego ciekłego kryształu można zaobserwować przełączanie między tymi mechanizmami przy zmianie temperatury – dla pewnej wartości współczynnik załamania ciekłego kryształu osiąga wartość niższą, niż współczynnik światłowodu [29].

Porównanie widm na wyjściu światłowodu fonicznego obserwowanych dla obydwu mechanizmów propagacji znajduje się na Rys. 10.



Rys. 10. Porównanie widm propagacji w światłowodzie fonicznym na zasadzie PBG (niebieska linia) oraz mTIR (pomarańczowa linia)

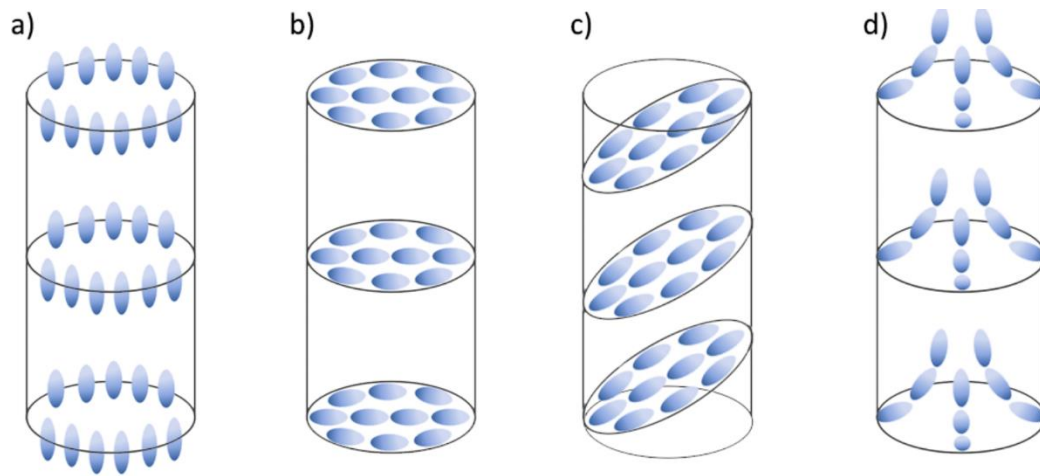
Podstawowym sposobem wypełniania światłowodów fonicznych ciekłymi kryształami jest napełnianie przez przepływ, w którym siły kapilarne powodują zasysanie materiału do mikrootworu. Czas napełniania kapilary może być wyznaczony z zależności siły kapilarnej, siły tarcia płynu o ścianki, siły grawitacji oraz przyłożonego ciśnienia (nie jest ono jednak konieczne) [30]. Bez żadnej funkcjonalizacji powierzchni ścianek powstaje zazwyczaj orientacja planarna (Rys. 11a) [31,32]. Dzieje się tak zwykle na skutek procesu produkcji światłowodu (wyciągania) – defekty na powierzchni szkła zostają rozciągnięte podczas wydłużania, co powoduje powstanie mikrorowków, wzdłuż których orientują się molekuly ciekłego kryształu podczas przepływu. Nie jest to jednak zazwyczaj metoda, przy wykorzystaniu której otrzymuje się idealną i powtarzalną orientację [33]. W niektórych przypadkach może dojść do kotwiczenia molekuł prostopadle do ścianek, natomiast przepływ będzie wymuszał równoległe ułożenie wzdłuż osi, powodując tym samym orientację typu splay (Rys. 11b). Ze względu na mały rozmiar mikrootworów w światłowodach fonicznych niemożliwe jest zastosowanie metody *rubbing* do zorientowania molekuł.



Rys. 11. Orientacja molekuł w mikrootworach światłowodu fonicznego a) planarna oraz b) splay [33]

Jednym ze sposobów otrzymywania powtarzalnych orientacji oraz innych niż planarna jest powlekanie ścianek mikrootworów różnymi substancjami, takimi jak silany, polimery czy lecytyny [34–36]. W tym przypadku substancja ta jest przepuszczana przez światłowód (bądź kapilarę), a następnie jej nadmiar usuwany jest sprężonym powietrzem. Nieco bardziej skomplikowaną odmianą tej metody jest fotoorientacja [37]. Opiera się ona na użyciu cienkich warstw substancji, w których przy pomocy światła można wyindukować anizotropię optyczną i absorpcję dichroiczną. Do materiałów fotoorientujących należą różne polimery i azobarwniki.

Metoda ta pozwala na uzyskiwanie nie tylko stabilnych orientacji planarnych, splay, homeotropowych, ale również poprzecznych i poprzecznych przechylonych (Rys. 12) [38].



Rys. 12. Orientacja molekuł w mikrokapilarze: a) planarna, b) poprzeczna, c) poprzeczna przechylona, d) homeotropowa

Analogicznie do przypadku komórek ciekłokrystalicznych orientacja molekuł w światłowodach fonicznych również może być przestrajana polem elektrycznym. Przestrajanie to daje możliwość zmiany właściwości spektralnych takich światłowodów [39]. Innym sposobem na zmienianie właściwości ciekłokrystalicznych światłowodów fonicznych jest przy pomocy temperatury. Poprzez dobór odpowiednich materiałów, tj. o odpowiednich relacjach współczynników załamania od temperatury, możliwe jest przestrajanie mechanizmu propagacji z mTIR na PBG [27]. Zmiana ta zachodzi wtedy, gdy współczynnik załamania ciekłego kryształu przy wzroście temperatury uzyska wartość niższą niż współczynnik załamania materiału, z którego wykonany jest światłowod. Innym efektem obserwowanym przy zmianach temperatury jest przesuwanie przerw fonicznych czy zmiana tłumienności, co daje dużą możliwość kontroli właściwości spektralnych światłowodu [29].

### **3. Domieszkowanie ciekłych kryształów**

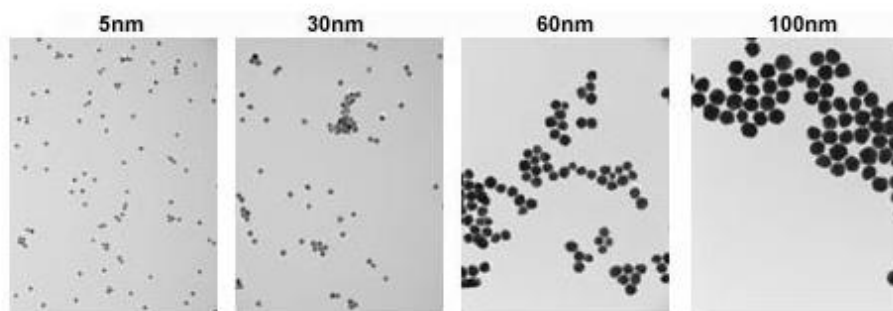
#### **3.1 Domieszkowanie barwnikami i polimerami**

Domieszkowanie ciekłych kryształów różnego rodzaju materiałami jest doskonałym sposobem na znaczną poprawę ich parametrów. Jednym z pierwszych i szeroko używanych rodzajów domieszkowania jest przy użyciu barwników [40,41]. W ciekłych kryształach domieszkowanych barwnikami obserwowane są zmiany ich zarówno liniowych jak i nieliniowych właściwości. Najszybciej zauważalnym zjawiskiem jest zwiększenie absorpcji pewnych długości fal przez ciekły kryształ. Jeżeli w trakcie absorpcji fotonu dojdzie również do pewnych fizycznych lub orientacyjnych zmian molekuł barwnika, to mogą one wpłynąć na orientację ciekłego kryształu. Jednym z efektów obserwowanych w takim przypadku może być wytworzenie swoistego rodzaju pamięci optycznej [42].

Ciekłe kryształy są także z powodzeniem mieszane z polimerami. Taką klasę materiałów nazywa się ciekłymi kryształami stabilizowanymi polimerami, a zawartość polimerów w nich zwykle nie przekracza kilku procent [43,44]. Po wymieszaniu polimer poddawany jest fotopolimeryzacji, co powoduje wytworzenie sieci. W nematycznych ciekłych kryształach sieci te zwykle przyjmują kształt pasm, ułożonych wzdłuż direktora ciekłego kryształu. Siła oddziaływań orientacyjnych między tymi składnikami jest duża, co jest ważne np. w zastosowaniach do wyświetlaczy – istnienie sieci przyspiesza czas relaksacji nematyka. W przypadku skręconych nematyków, dzięki wprowadzeniu sieci polimerowej można obniżyć napięcia przestrajania, bez widocznej zmiany w czasach odpowiedzi ciekłego kryształu [44].

#### **3.2 Domieszkowanie nanocząstkami**

W ostatnich latach bardzo szeroko badane jest domieszkowanie ciekłych kryształów nanomateriałami. Nanocząstki są typowo definiowane jako cząstki materii o wymiarach z zakresu od 1 do 100 nm. Z tego powodu materiały te wykazują zależności właściwości optycznych, elektrycznych i chemicznych od rozmiaru ze względu na kwantowe uwięzienie elektronów. Podstawowa klasyfikacja nanocząstek to podział ze względu na ich kształt, gdzie rozróżnia się nanocząstki a) zero wymiarowe (nanokropki, sferyczne), b) jednowymiarowe (nanopręty, nanodruty, nanotubki), c) dwuwymiarowe (nanopłachty, nanodyski) [45]. W tej pracy użyte zostały nanocząstki sferyczne (Rys. 13) – następujące opisy są więc związane jedynie z nimi.



Rys. 13. Zdjęcia sferycznych nanocząstek złota o różnych średnicach [46]

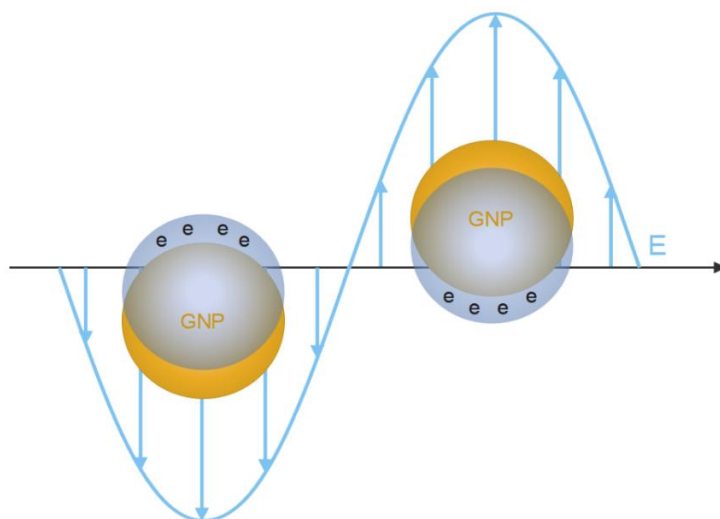
Istnieją różne metody wytwarzania nanocząstek, które można w ogólności podzielić na dwie główne kategorie: synteza odgórna oraz synteza oddolna [47].

Synteza odgórna (ang. *top-down synthesis*) polega na stosowaniu metod rozdrabniających materiał – duże molekuly są rozkładane najpierw na mniejsze, a następnie na odpowiedniej wielkości nanocząstki. Do tej klasy zalicza się techniki takie jak: wytrawianie chemiczne, przemiał mechaniczny czy ablacja laserowa. Techniki te są relatywnie proste, lecz otrzymywane w nich nanocząstki mają zwykle duży rozrzut wielkości. Najpopularniejszymi metodami są różne rodzaje litografii, jednakże metody te charakteryzuje wysoka cena, ze względu na konieczność dostępu do zaawansowanej aparatury [48].

Synteza oddolna (ang. *bottom-up synthesis*) jest odwróceniem syntezy odgórnej, czyli nanocząstki są formowane z mniejszych budulców z użyciem metod fizycznych oraz syntez chemicznych. Najczęściej używane techniki to sedimentacja, reakcje redukcji czy osadzanie chemiczne. Zdecydowaną wadą metod z tej kategorii jest ich wymóg używania dużej ilości różnych związków chemicznych, rygorystycznej kontroli procesu bądź dostęp do zaawansowanej aparatury. Często są one również nieefektywne kosztowo. Jednakże tak wytworzone nanocząstki mają zwykle bardzo mały rozrzut średnic [48].

Obecnie nanocząstki wytwarzane są z wielu rodzajów materiałów, takich jak ceramika, półprzewodniki, polimery czy metale [47]. Te ostatnie przyciągnęły dużą uwagę badaczy ze względu na swoje interesujące cechy [49]. Jedną z właściwości, która wyróżnia metale na tle innych nanomateriałów jest rezonans plazmonowy (SPR, ang. *Surface Plasmon Resonance*) [50]. SPR to kolektywne oscylacje elektronów w paśmie przewodnictwa, wywołane przez padającą falę elektromagnetyczną o dobrze określonej częstotliwości (typowo z zakresu widzialnego i podczerwieni). Na skutek tych oscylacji padająca fala jest absorbowana, a długość fali dla której SPR zachodzi zależy od metalu (zwykle złoto lub srebro), rozmiaru,

kształtu, koncentracji, pokrycia powierzchni nanocząstki oraz jej otoczenia [51]. Ze względu na te zależności SPR stanowi ważne narzędzie do charakteryzacji nanocząstek. Rezonans ten nazywany jest zlokalizowanym, ponieważ rozmiar nanocząstki jest o wiele mniejszy niż długość padającej fali, więc oscylacje rozkładają się w całej jej objętości (Rys. 14). Tak oscylująca nanocząstka może stać się ‘nano ogrzewaczem’, który lokalnie zwiększa temperaturę otoczenia. Efekt ten jest obserwowany dla nanocząstek o rozmiarach z zakresu 2-150 nm [52].



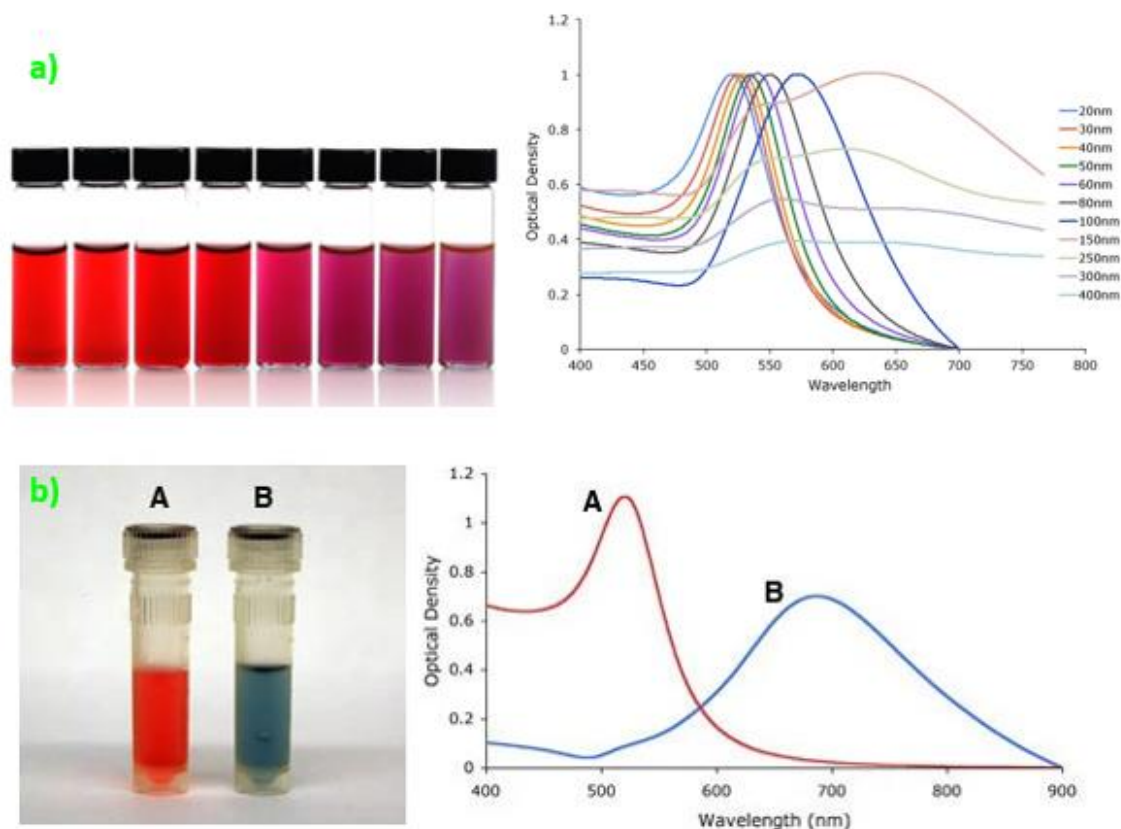
Rys. 14. Schemat zlokalizowanego rezonansu plazmonowego w nanocząstkach złota

Domieszkowanie nanocząstkami zyskuje coraz większą popularność wśród badaczy ze względu na mnogość efektów, które można w ten sposób uzyskać [53,54]. Nanocząstki metali wpływają na polepszenie własności elektrooptycznych, tj. obniżają progowe natężenie prądu i skracają czasu odpowiedzi ciekłego kryształu [55,56]. W ostatnim czasie badaczy zainteresował rezonans plazmonowy nanocząstek w ciekłych kryształach [57,58]. Zmianie może ulec również temperatura przejścia fazowego z fazy nematycznej do izotropowej. Kierunek tej zmiany jest zależny od wielu czynników, tj. rodzaju ciekłego kryształu, rodzaju nanocząstek, ich rozmiaru, koncentracji czy pokrycia powierzchni [59]. Wpływ tych czynników zobrazowany jest na wybranych przykładach w Tab. 1.

Tab. 1. Przykłady zmian temperatury przejścia fazowego dla różnych materiałów

Ciekły kryształ	Typ nanocząstek	Rozmiar nanocząstek [nm]	Wpływ na $T_{NI}$
6CHBT [60]	Au	1-3	Obniżanie
6CHBT [61]	Au	3-5	Obniżanie
PCPBB [62]	Au	4	Obniżanie
5CB [63]	PMMA	150	Obniżanie
8CB [64]	BaTiO <sub>3</sub>	12	Obniżanie
5CB [65]	Au	2.5	Zwiększanie
Felix-2900-03 [66]	Au (silanizowane)	5	Zwiększanie
5CB [67]	BaTiO <sub>3</sub>	11-50	Zwiększanie

Obecnie najlepiej poznanymi nanocząstkami metali są nanocząstki złota [68]. Materiały te zyskały duże zainteresowanie głównie ze względu na 1) swoją wysoką stabilność chemiczną i fizyczną w porównaniu do innych nanomateriałów, 2) biokompatybilność (są z powodzeniem używane w dostarczaniu leków czy leczeniu raka), 3) łatwość w funkcjonalizacji powierzchni, 4) prominentny rezonans plazmonowy. W porównaniu do innych materiałów nanocząstki złota o średnicach większych niż 2 nm w wyniku SPR przy odpowiednich warunkach mogą osiągnąć stuprocentową efektywność zamieniania światła w ciepło. Położenie pików SPR jest związane z różnymi parametrami nanocząstki: otoczeniem, rozmiarem czy kształtem [52]. Efekt ten jest widoczny w zmianie koloru roztworu nanocząstek wraz ze zmianą tych wartości (Rys. 15). W mieszaninach ciekłych kryształów z nanocząstkami złota możliwe jest kontrolowanie właściwości SPR, np. poprzez zmianę ilości nanocząstek czy ułożenie molekuł ciekłego kryształu planarnie lub homeotropowo [69].



Rys. 15. Zmiana koloru roztworu nanocząstek złota przy zmianie a) średnicy [70] oraz b) kształtu [51]

W przeprowadzonych badaniach komórek ciekłokrystalicznych w polu elektrycznym domieszka nanocząstek do ciekłego kryształu powodowała wzrost przewodności elektrycznej i zmniejszanie napięć progowych. Efekt ten jest tłumaczony jako wynikający z powstawania lokalnego pola elektrycznego w mieszaninie, ze względu na różnice w stałych dielektrycznych nanocząstek i molekuł ciekłokrystalicznych [71]. Obserwowana jest również poprawa w czasach przestrajania, co czyni takie materiały bardzo atrakcyjnymi dla technologii wyświetlania obrazów [72].

Badania domieszki nanocząstkami były także przeprowadzane w światłowodach fotonicznych. Dzięki obecności nanocząstek obserwowane jest znaczne skrócenie czasów narastania oraz obniżenie progów przestrajania PLCF wraz ze wzrastającą koncentracją nanocząstek [73]. Efekt ten może wynikać z wpływu nanocząstek na obniżenie stałych elastyczności i parametru uporządkowania ciekłego kryształu. Jednak z drugiej strony w tym samym przypadku czasy relaksacji ulegają wydłużeniu, co przypisywane jest zaburzeniu orientacji molekuł ciekłokrystalicznych przez nanocząstki [73]. Taki sam efekt obserwowany

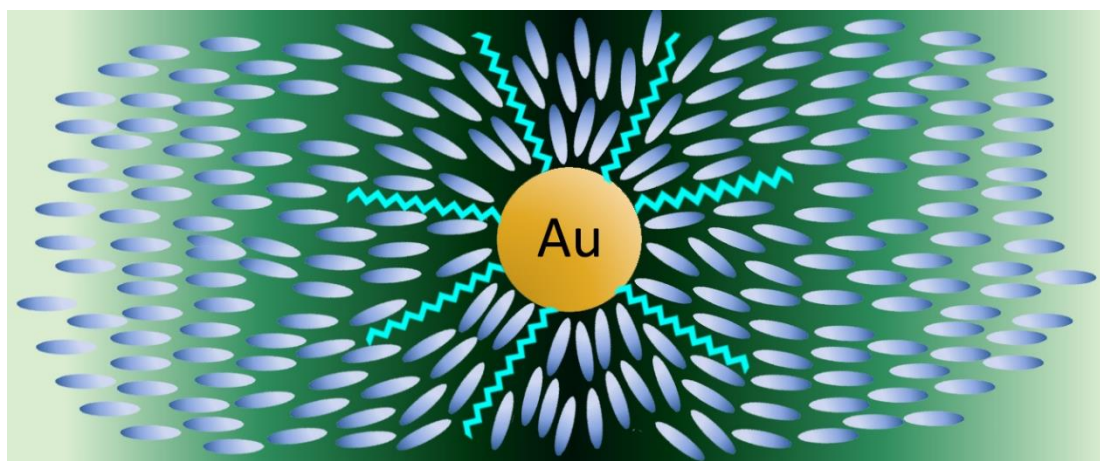


jest w przypadku nieco większej średnicy nanocząstek, a także dla innego metalu (np. srebra) [74]. Natomiast użycie nanocząstek o średnicach bardzo zbliżonych do długości molekuł ciekłego kryształu powoduje znaczne skrócenie czasów odpowiedzi w porównaniu do badań prowadzonych z większymi nanocząstkami [75]. Dodatkowo przy tego typu badaniach obserwowane jest również obniżenie temperatur przejścia fazowego ciekłego kryształu wraz ze wzrastającymi koncentracjami nanocząstek.

### **3.3 Wpływ rodzaju funkcjonalizacji powierzchni na właściwości mieszanin ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami**

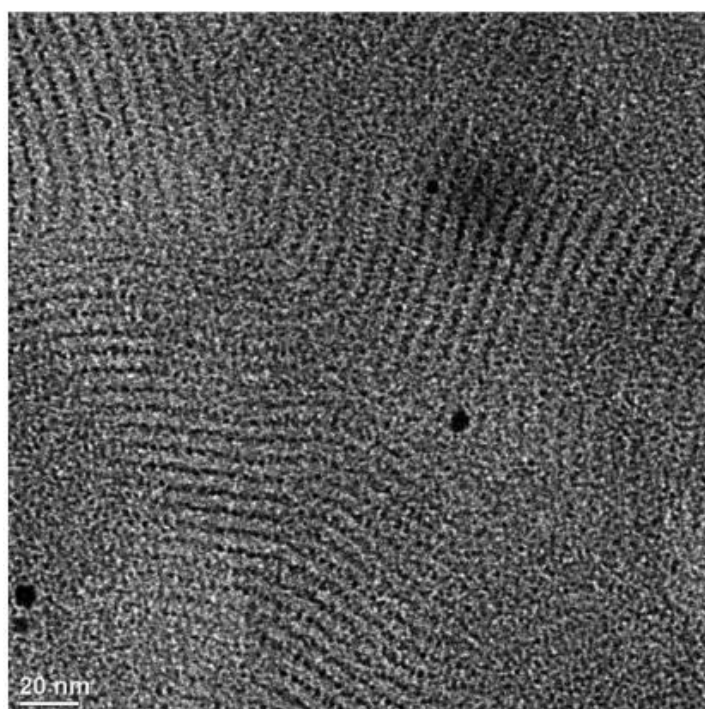
Niezwykle ważnym parametrem wpływającym na właściwości mieszanin nanocząstek i ciekłych kryształów jest funkcjonalizacja powierzchni nanocząstki. Dzięki doborowi odpowiednich substancji można wpływać na parametry elektrooptyczne, orientację względem molekuł ciekłego kryształu, temperaturę przejść fazowych czy jakość mieszania z ciekłymi kryształami. Odpowiednio dobrana kompozycja ligandów przeciwdziała również tworzeniu agregatów nanocząstek [58].

Jednym ze sposobów funkcjonalizacji jest przy użyciu związków alifatycznych, czyli węglowodorów i innych związków organicznych, tj. alkany, alkeny, alkiny. Ligandy tego typu nie muszą mieć struktury podobnej do ciekłego kryształu, aby były one z nim chemicznie kompatybilne [76]. Pokrycia dodekanotiolowe wykazują tendencję do obniżania temperatury przejścia fazowego wraz ze wzrastającą koncentracją nanocząstek [61,73–75,77]. Ten sam efekt wykazują pokrycia mieszane, jak np. połączenie heksanotiolu z dodekanotiolem [78]. Przyczyną takiego zachowania jest lokalne zaburzenie ułożenia molekuł ciekłego kryształu przez łańcuchy alifatyczne [62]. Schematycznie jest to zilustrowane na Rys. 16, gdzie ciemniejszy kolor oznacza większe zaburzenie uporządkowania molekuł.



Rys. 16. Zaburzający wpływ nanocząstki pokrytej ligandami alifatycznymi na uporządkowanie molekuł ciekłego kryształu

Drugą metodą funkcjonalizacji jest ligandami mezogenicznymi, tzn. o strukturze ciekłokrystalicznej. Co ciekawe, materiały te mogą same formować fazę ciekłokrystaliczną [79,80]. Pokrycia te zwykle prowadzą do formowania przez nanocząstki różnych struktur (uporządkowania przestrzennego) [81–83].

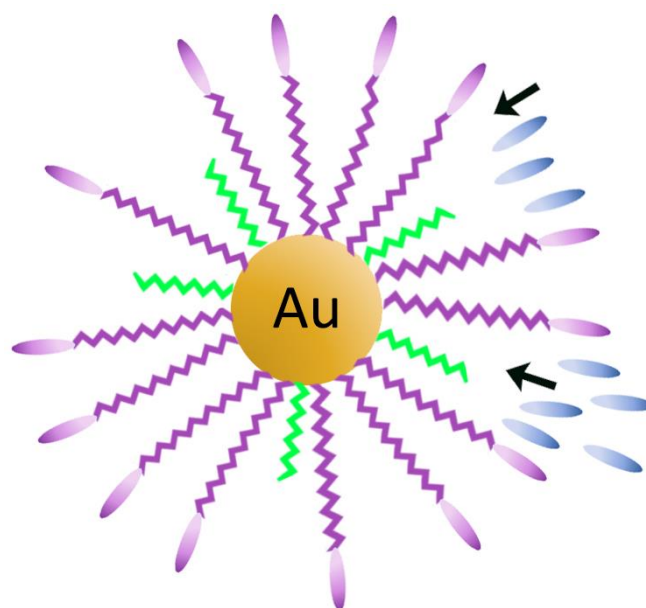


Rys. Przykład formowania struktury przez nanocząstki z ligandami mezogenicznymi [83]

Mezogeniczna struktura udekorowania nanocząstki w teorii powinna być dobrze dopasowana do materiału goszczącego zarówno chemicznie jak i mechanicznie, co powinno znacznie

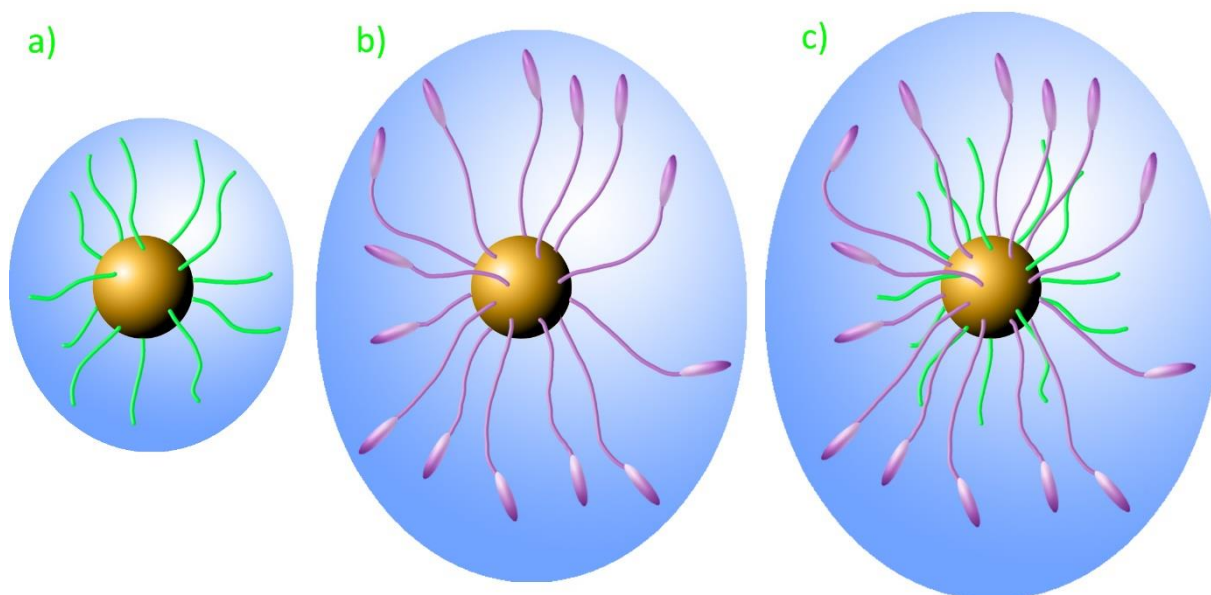
ułatwić wymieszanie tych materiałów [84]. Jednakże często okazuje się, że przygotowane pokrycie ligandowe nie gwarantuje dobrego mieszania z ciekłym kryształem i w efekcie dochodzi do agregacji lub sedimentacji nanocząstek [78]. Jest to zapewne też powód, dla którego w literaturze nie pojawiają się informacje o wpływie takich ligandów na temperaturę przejścia fazowego.

Praktyką wykorzystywaną przy przygotowaniu nanocząstek, które dobrze mieszają się z ciekłym kryształem jest tworzenie hybrydowej struktury pokrycia powierzchni, tj. przy użyciu zarówno ligandów alifatycznych, jak i mezogenicznych. Autorzy pracy [85] wyjaśniają, że mieszalność nanocząstek w ciekłym kryształe jest ściśle związana z ich rozmiarem oraz rodzajem i długością łańcuchów ligandowych. Wyniki tych badań pokazały, że aby dyspersja nanocząstek w ciekłym kryształe zaszła z powodzeniem, należy odpowiednio zbalansować wystarczającą ilość ligandów chemicznie dopasowanych do ciekłego kryształu (mezogenicznych) i odpowiednią odległość między tymi łańcuchami zapewnianą przez separatory (ligandy alifatyczne). W takiej sytuacji molekuly ciekłego kryształu mogą wsunąć się w powłokę nanocząstki, co powoduje jej silne sprzężenie z matrycą ciekłokrystaliczną [86] (Rys. 17). Takie podejście cechuje się dużą elastycznością względem rozmiaru nanocząstek, ponieważ przy rosnącym rozmiarze nanocząstki wystarczy jedynie zmieniać stosunek między oboma typami ligandów. Ze względu na bardzo dobre dopasowanie nanocząstek z hybrydową powłoką do matrycy ciekłokrystalicznej obserwowane jest zwiększenie temperatury przejścia fazowego – nanocząstki pełnią rolę ‘kotwic’, które utrudniają zaburzenie uporządkowania molekuł ciekłego kryształu [57,72,87]. Nanocząstki pokryte hybrydową powłoką ligandową również wykazują tendencję do formowania struktur, w tym także samoistnie [88]. Dobierając odpowiednio parametry ligandów, np. ich długość, możliwe jest kontrolowanie ich sposobu samoorganizacji w struktury jedno czy nawet trójwymiarowe [89].



Rys. 17. Schemat dopasowania hybrydowej powłoki nanocząstek do ciekłego kryształu – ligandy alifatyczne (zielone) rozdzielają ligandy mezogeniczne (fioletowe), dzięki czemu molekuly ciekłego kryształu mogą wsunąć się w powłokę ligandową nanocząstki

Możliwość tworzenia takich struktur wynika z ze zmian organizacji ligandów na powierzchni nanocząstki. Jest to rezultat elastyczności molekuł mezogenicznych, który przejawia się w deformacji nanocząstki (przy czym rdzeń z atomów złota i pokrycie ligandowe są traktowane tutaj jako całość) [90]. Deformacja nanocząstki widoczna jest dla wszystkich typów pokryć ligandowych i wynika z oddziaływań anizotropowych z ciekłym kryształem. W efekcie nanocząstka przejawia anizotropowy kształt, gdzie większość molekuł znajduje się na ‘biegunach’, a molekuly w pobliżu ‘równika’ są odchylane (Rys. 18) [84]. W przypadku pokryć alifatycznych efekt ten nie jest tak wyraźny, gdyż molekuly te nie mają przeważnie dużych wymiarów. W przypadku molekuł mezogenicznych, których wymiary mogą być zbliżone do wymiarów nanocząstki, tego rodzaju odchylenie i gromadzenie na ‘biegunach’ będzie o wiele mocniejsze, w rezultacie nadając nanocząstce silnie anizotropowe właściwości. Największą deformację wykazują pokrycia hybrydowe, ze względu na dodatkowe rozdzielanie (zwiększanie objętości) ligandów mezogenicznych przez alifatyczne separatory (Rys. 18c).

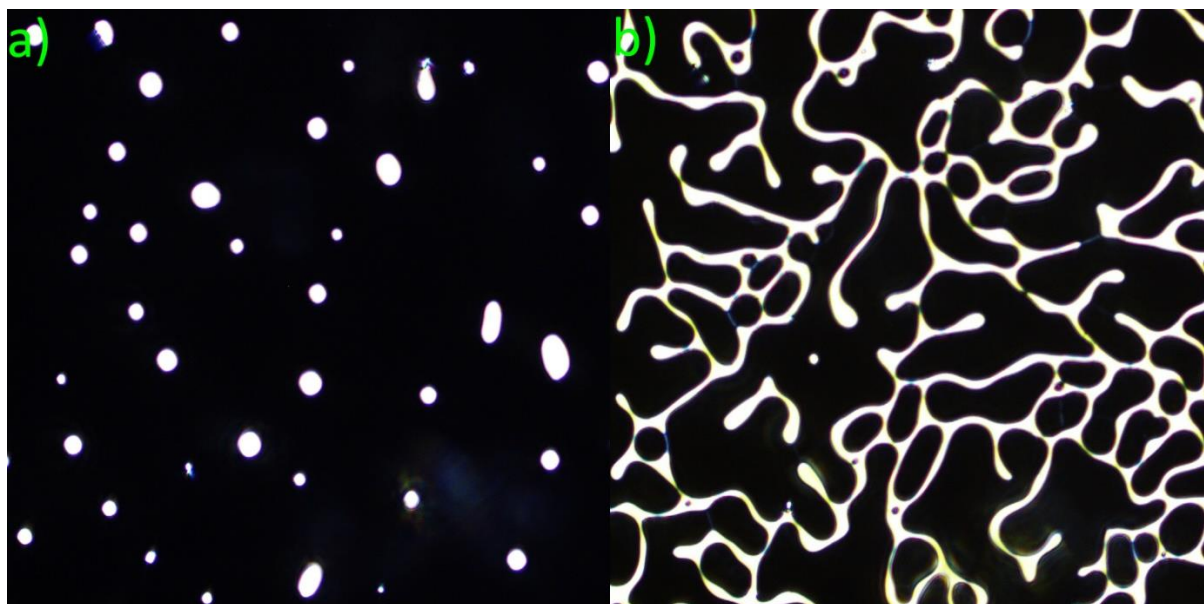


Rys. 18. Deformacja nanocząstki pokrytej ligandami a) alifatycznymi, b) mezogenicznymi, c) hybrydowymi

### 3.4 Separacja fazy

Analiza przejść fazowych ciekłych kryształów pomiędzy fazą nematiczną a izotropową wykazuje, że jest to złożony proces. Podczas przejścia w materiałach tych dochodzi do zjawiska nazywanego separacją fazy. Jest to proces, w którym z jednorodnej mieszaniny powstają dwie (lub więcej) oddzielne, koegzystujące fazy [91]. Technika ta jest często używana w celu odseparowania składników mieszaniny, ponieważ w przeciwieństwie do metod takich jak wirowanie, nie wprowadza niepożądanych zmian w materiale [92]. Taka zmiana stanu może być osiągnięta poprzez zmienianie parametru stanu mieszaniny - ciśnienia, objętości lub temperatury. Temperaturowo wyindukowana separacja fazy (TIPS, z ang. *temperature induced phase separation* [92]) jest techniką dzięki której można przeprowadzić m.in. w ciekłych kryształach separację faz nematicznej i izotropowej, szczególnie gdy wymieszane są one z rozpuszczalnikami [93] czy polimerami [94]. Najpopularniejsza teoria mówi, że w materiałach homogenicznych zmiany fazowe mogą zaistnieć na skutek dwóch różnych mechanizmów fluktuacji statystycznych: homofazy lub heterofazy. Fluktuacje homofazy zachodzą w składzie lub gęstości (związane są z jedną fazą), natomiast heterofazy związane są z interfejsami między różnymi fazami i zmianami w energii swobodnej układu [95]. Na skutek fluktuacji heterofazy powstają małe obszary ciekłego kryształu o niższej temperaturze w fazie izotropowej, gdy temperatura zbliża się do temperatury klarowania od góry (tzn. w trakcie chłodzenia) [96]. Analogicznie podczas podgrzewania mieszaniny powstają obszary fazy izotropowej o wyższej

temperaturze w fazie nematycznej. Obszary te początkowo formują odseparowane od siebie „wyspy”, które następnie mogą się ze sobą połączyć w nieregularne sieci (Rys. 19). Zjawisko to jest opisane przez nieliniowe równanie Cahn-Hilliarda, którego rozwiązanie numeryczne opisuje kształt formowanych struktur [91].



Rys. 19. Formowanie a) „wysp”, a następnie b) sieci w nematycznym ciekłym kryształach podczas przejścia fazowego

Natomiast w roztworach koloidalnych może dojść do różnych rodzajów separacji, między innymi typu ciecz-ciecz, w której faza ‘bogata’ oraz faza ‘uboga’ w dany koloid nie mieszają się, lecz zajmują wspólnie jedną przestrzeń [97]. W przypadkach niektórych materiałów może w ten sposób dojść do formowania struktur, np. łańcuchów [98] czy sieci krystalicznych [99].

## 4. Charakteryzacja użytych mieszanin nanocząstek złota i ciekłych kryształów

### 4.1 Podstawowy opis mieszanin

W pracy wykorzystano dwa rodzaje ciekłych kryształów o różnych temperaturach przejścia z fazy nematycznej do izotropowej (podanej w nawiasie): 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, 5CB (~35°C) i 1-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-4-isothiocyantobenzene, 6CHBT (~43°C).

Dodatkowo w części badań w światłowodach fonicznych ciekły kryształ 6CHBT został zmodyfikowany związkiem ciekłokrystalicznym 4-[4-(4-Pentylcyclohexyl) cyclohexyl] benzonitrile, oznaczony skrótem 5BCHBN, w koncentracji 3%. Badania te były kontynuacją eksperymentów przeprowadzonych w pracy [73], a celem zastosowanej domieszki było podniesienie temperatury przejścia fazowego, aby rozszerzyć zakres pracy temperaturowej skonstruowanych czujników.

W pracy wykorzystano dwa rodzaje nanocząstek złota o różnych średnicach i pokryciach ligandowych. Dla uproszczenia „nanocząstki złota” będą dalej oznaczone skrótem AuNPs. W części pomiarów w geometriach dwu oraz jednowymiarowych nanocząstki o średnicy ok. 2.5 nm wytworzone przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego były pokryte ligandem mezogenicznymi (N,N-dioctyl-4-[(4'-(10-mercaptodecyloxy)-biphenyl-4-ylo)xymethyl] benzamide, 2NC8). Dla uproszczenia nanocząstki te będą oznaczone skrótem AuNP@L1 (ligand nr 1). Wytworzenie tych nanocząstek odbyło się w toluenie, a dokładny opis jest zawarty w artykule [65].

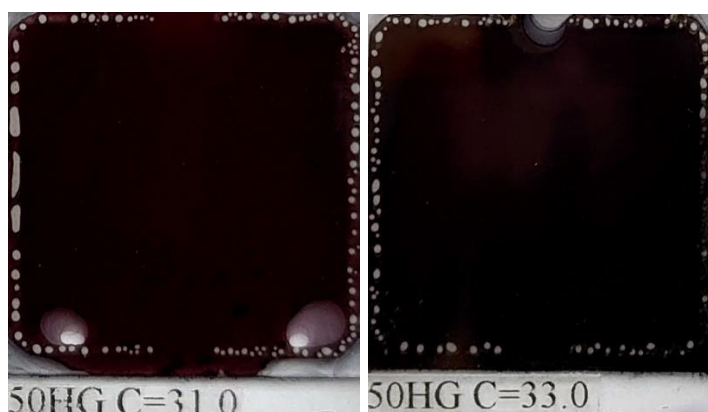
Natomiast do badań w światłowodach wykorzystane nanocząstki o średnicy średnio 2 nm pokryte dodekaniolem wytworzone zostały przez Instytut Optoelektroniki Warszawskiej Akademii Technicznej. Dla tych nanocząstek stosowane będzie oznaczenie AuNP@L2 (ligand nr 2). Nanocząstki te zostały wytworzone w chloroformie za pomocą szeroko używanej metody Brust-Schiffrina [100]. Dokładny opis przygotowania tych nanocząstek znajduje się w pracy [75].

Zestawienie przygotowanych mieszanin z ciekłymi kryształami 5CB, 6CHBT oraz 6CHBT modyfikowanym 5BCHBN znajduje się w Tab. 2. Koncentracja jest podana w procentach wagowych (oznaczanych symbolem %).

Tab. 2. Zestawienie mieszanin ciekłych kryształów i AuNPs

Ciekły kryształ	Rodzaj AuNPs	Koncentracja AuNPs
5CB	AuNP@L1	0.1%, 0.2%, 0.3%
6CHBT	AuNP@L1	0.3%
6CHBT+5BCHBN	AuNP@L2	0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%

Do badań w geometrii dwuwymiarowej wykorzystano komórki ciekłokrystaliczne o orientacji planarnej i szerokości przerwy 50  $\mu\text{m}$ , wykonane przez Wojskową Akademię Techniczną. Rys. 20 przedstawia zdjęcia komórek z mieszaninami AuNP@L1 z 5CB oraz z 6CHBT.

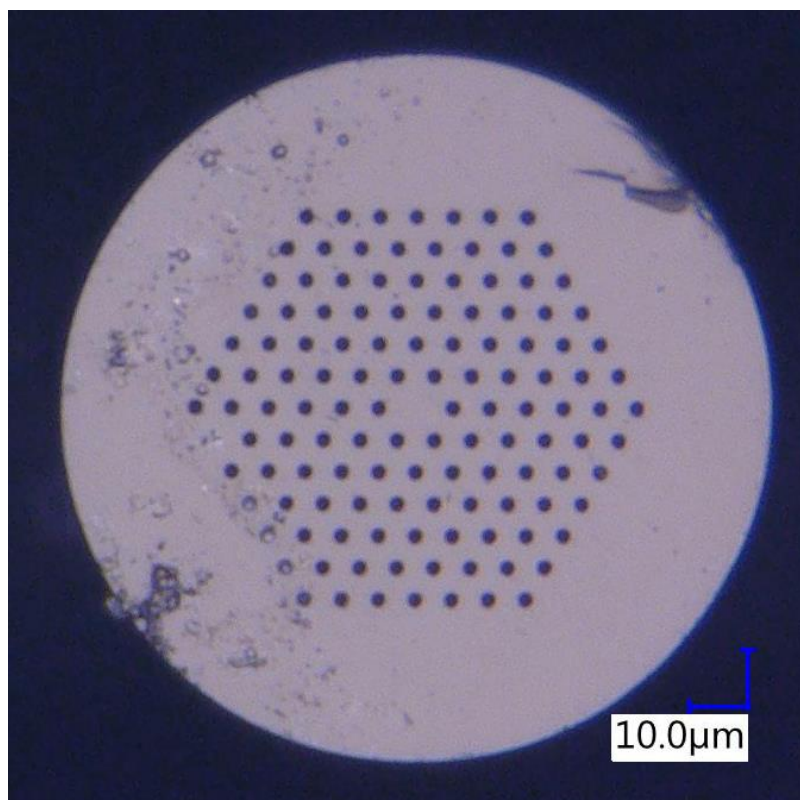


Rys. 20. Zdjęcia komórek ciekłokrystalicznych z AuNP@L1 z 5CB (po lewej) oraz z 6CHBT (po prawej)

Kapilary krzemionkowe użyte do badań w geometrii jednowymiarowej wykonane zostały na Uniwersytecie Marii Skłodowskiej Curie. Wewnętrzne średnice kapilar użytych w badaniach z AuNP@L1 wynosiły (w  $\mu\text{m}$ ): 6, 12, 20, 60. Rozmiary te były podyktowane dostępnością w laboratorium. Natomiast przy badaniach AuNP@L2 użyto kapilar o średnicy 45  $\mu\text{m}$ . Kapilary wypełniane były mieszaninami przy pomocy sił kapilarnych.

W badaniach w światłowodach fonicznych wykorzystano komercyjnie dostępny krzemionkowy światłowód LMA-10 firmy NKT Photonics. Światłowód ten posiada rdzeń stały o średnicy 10  $\mu\text{m}$  i średnicy mikrootworów ok. 2.5  $\mu\text{m}$ . Zdjęcie tego światłowodu przedstawia Rys. 21. Wypełnianie światłowodów również odbywało się poprzez siły kapilarne, tak jak w przypadku kapilar. Dodatkowo wprowadzone zostało źródło światła, które pozwalało monitorować długość wypełnionego odcinka (Rys. 22).





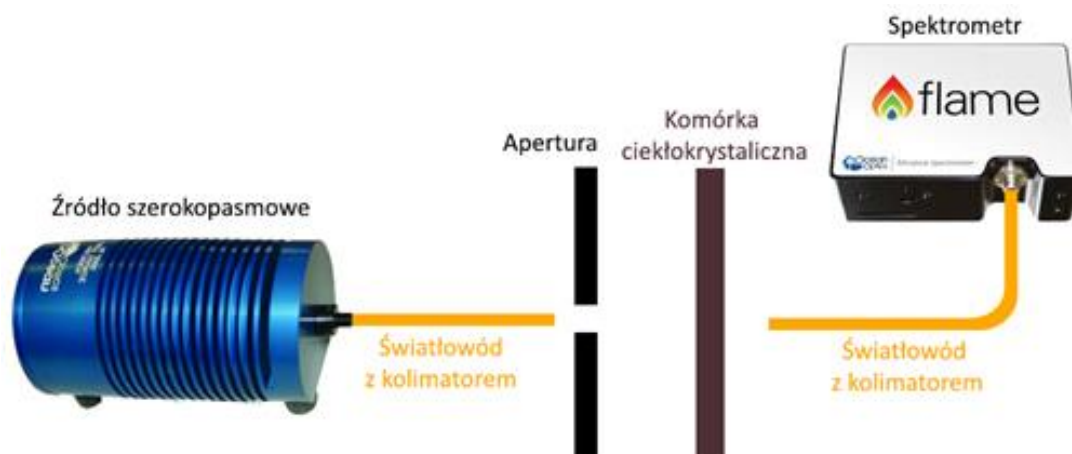
Rys. 21. Zdjęcie światłowodu fonicznego LMA-10



Rys. 22. Wypełnianie światłowodu fonicznego przygotowanymi mieszaninami z oświetlonym wypełnionym odcinkiem

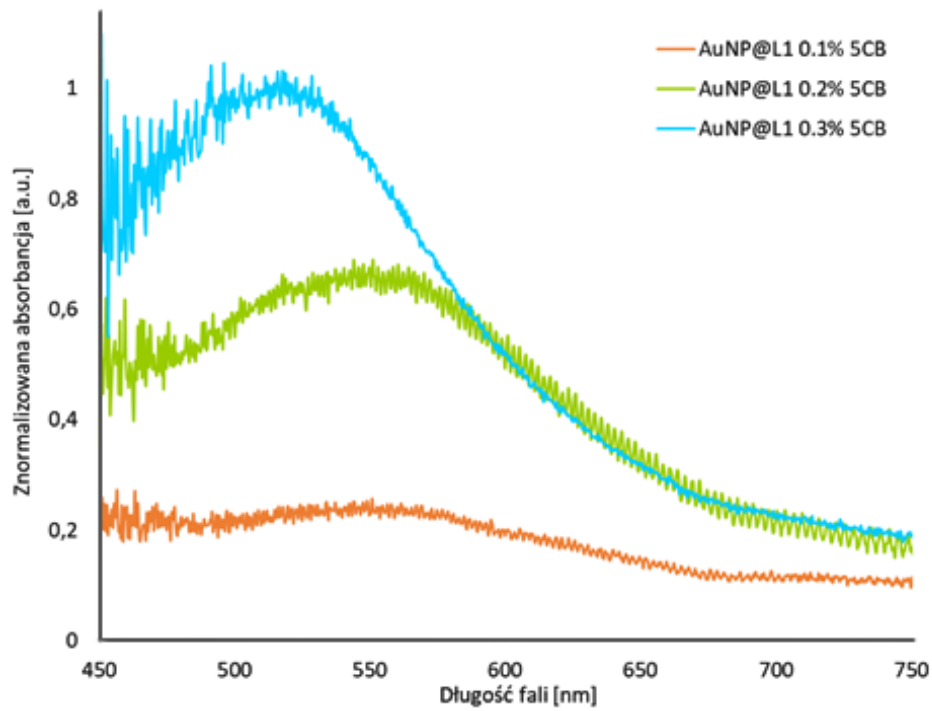
## 4.2 Pomiar widma absorpcji (UV-VIS)

W pierwszej kolejności przebadane zostały widma absorpcji próbek w układzie schematycznie przedstawionym na Rys. 23. Układ do pomiaru widma absorpcji (UV-VIS). Próbka oświetlana była szerokopasmowym źródłem światła, a widmo wyjściowe zbierane było przez polaryzator. Badania te miały na celu sprawdzenie położenia pików rezonansu plazmonowego i zweryfikowanie jednorodności próbek (badania w kilku punktach komórki ciekłokrystalicznej).

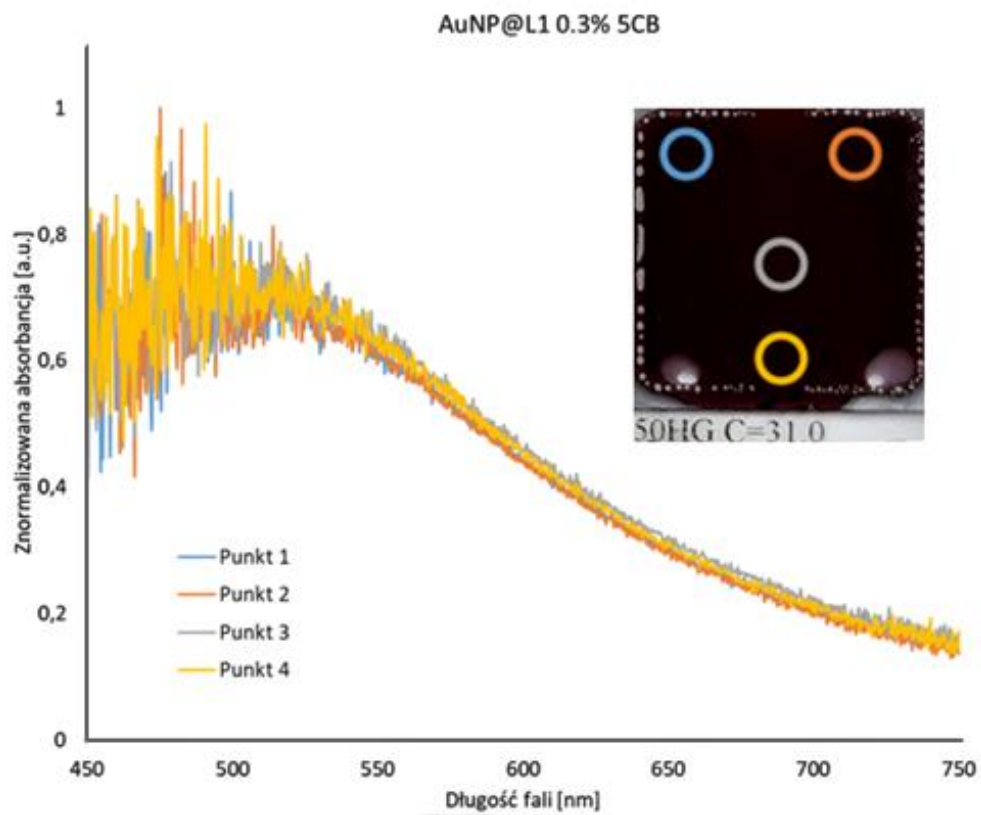


Rys. 23. Układ do pomiaru widma absorpcji (UV-VIS)

Rys. 24 przedstawia widma otrzymane dla mieszanin z 5CB. Widać na nich, że pik SPR znajduje się w przedziale 500-550 nm (obszar z największą absorpcją). Natomiast Rys. 25 przedstawia widma zebrane w różnych miejscach komórki – widać, że wszystkie przebiegi są takie same, więc mieszanina była jednorodna. Obserwacja ta dotyczyła wszystkich przygotowanych próbek.



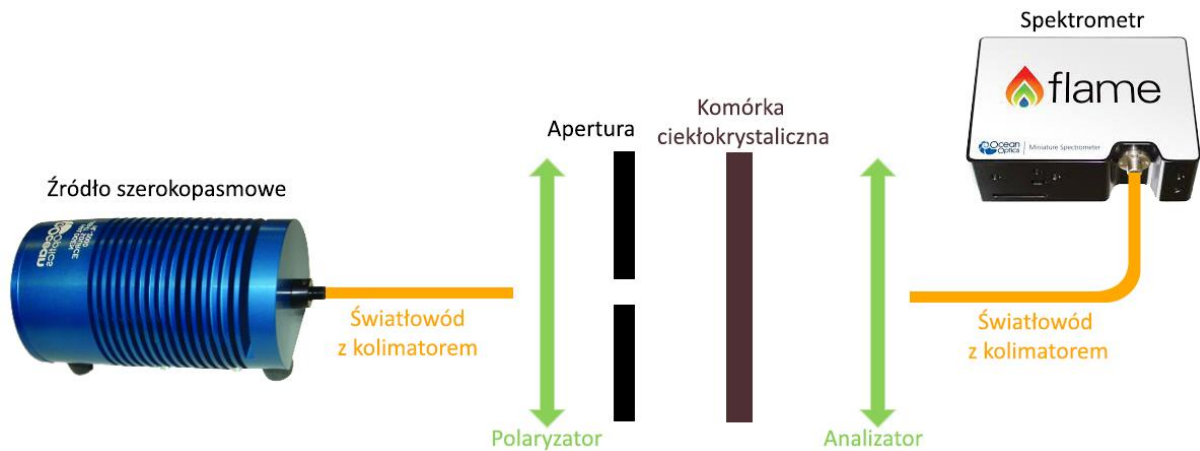
Rys. 24. Widma absorpcji dla mieszanin AuNP@L1 z 5CB



Rys. 25. Widma absorpcji dla mieszaniny AuNP@L1 0.3% z 5CB w różnych punktach komórki, zaznaczonych na wstawionym zdjęciu

### 4.3 Wpływ domieszkowania na dwójłomność ciekłego kryształu

W celu sprawdzenia wpływu AuNPs na dwójłomność ciekłego kryształu przeprowadzone zostały badania dwójłomności w komórkach ciekłokrystalicznych w układzie skrzyżowanych polaryzatorów, zaprezentowanym schematycznie na Rys. 26. Światło z szerokopasmowego źródła pada na próbkę po przejściu przez polaryzator ustawiony pod kątem  $0^\circ$  do osi x układu. Próbka ustawiona jest pod kątem  $45^\circ$  do osi polaryzatora. Za próbką znajduje się analizator ustawiony pod kątem  $0^\circ$  w odniesieniu do osi polaryzatora. Widmo wyjściowe zbierane jest przez spektrometr podłączony do komputera.



Rys. 26. Układ skrzyżowanych polaryzatorów do badania dwójłomności

W celu obliczenia teoretycznego przebiegu widma transmisyjnego dla powyższego układu można wykorzystać formalizm macierzowy Jonesa [101]. Podejście to bazuje na analizie zmian wejściowego wektora Jonesa  $J_{in}$  po przejściu przez płytkę falową (komórkę ciekłokrystaliczną, LC(45)) i wektora wyjściowego  $J_{out}$  po przejściu przez analizator ( $A(0)$ ):

$$J_{out} = A(0)LC(45)J_{in} \quad (9)$$

Gdzie macierz LC(45) wynosi:

$$LC(45) = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta nd\right) & -i\sin\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta nd\right) \\ -i\sin\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta nd\right) & \cos\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta nd\right) \end{bmatrix} \quad (10)$$

$\lambda$  oznacza długość fali,  $d$  – grubość komórki, a  $\Delta n$  to dwójłomność.

Wartości dwójłomności obliczane są na podstawie rozszerzonego modelu Cauchy'ego w temperaturze pokojowej [102], w którym współczynniki załamania  $n_e$  i  $n_o$  wynoszą:

$$n_e = A_e + \frac{B_e}{\lambda^2} + \frac{C_e}{\lambda^4} \quad (11)$$

$$n_o = A_o + \frac{B_o}{\lambda^2} + \frac{C_o}{\lambda^4} \quad (12)$$

Gdzie  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  to współczynniki Cauchy'ego. Wartości tych współczynników dla ciekłego kryształu 5CB w temperaturze pokojowej znajdują się w Tab. 3.

Tab. 3. Wartości współczynników Cauchy'ego dla 5CB w temperaturze pokojowej

Współczynnik	$A_e$	$B_e$	$C_e$	$A_o$	$B_o$	$C_o$
Wartość	1,6795	0,0048	0,0027	1,5187	0,0016	0,0011

Następnie wyliczane jest opóźnienie  $\Gamma$  ze wzoru:

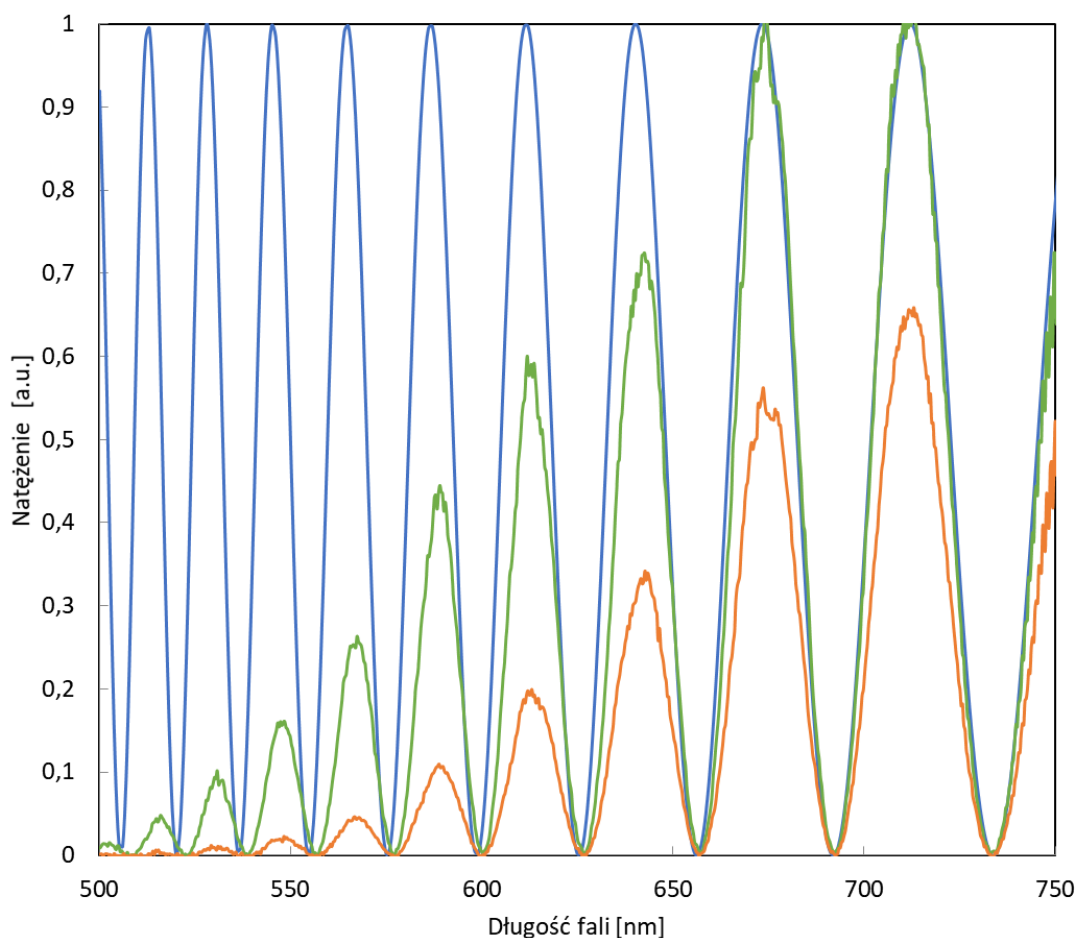
$$\Gamma = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (13)$$

Natomiast natężenie wyjściowe może zostać otrzymane z wyliczenia macierzy:

$$J_{out} = \begin{pmatrix} \cos^2 \varphi & \sin \varphi \cos \varphi \\ \sin \varphi \cos \varphi & \sin^2 \varphi \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \Gamma/2 \pm i \sin(\pm 2\Delta\theta) \sin(\Gamma/2) \\ -i \cos(\pm 2\Delta\theta) \sin(\Gamma/2) \end{pmatrix} \quad (14)$$

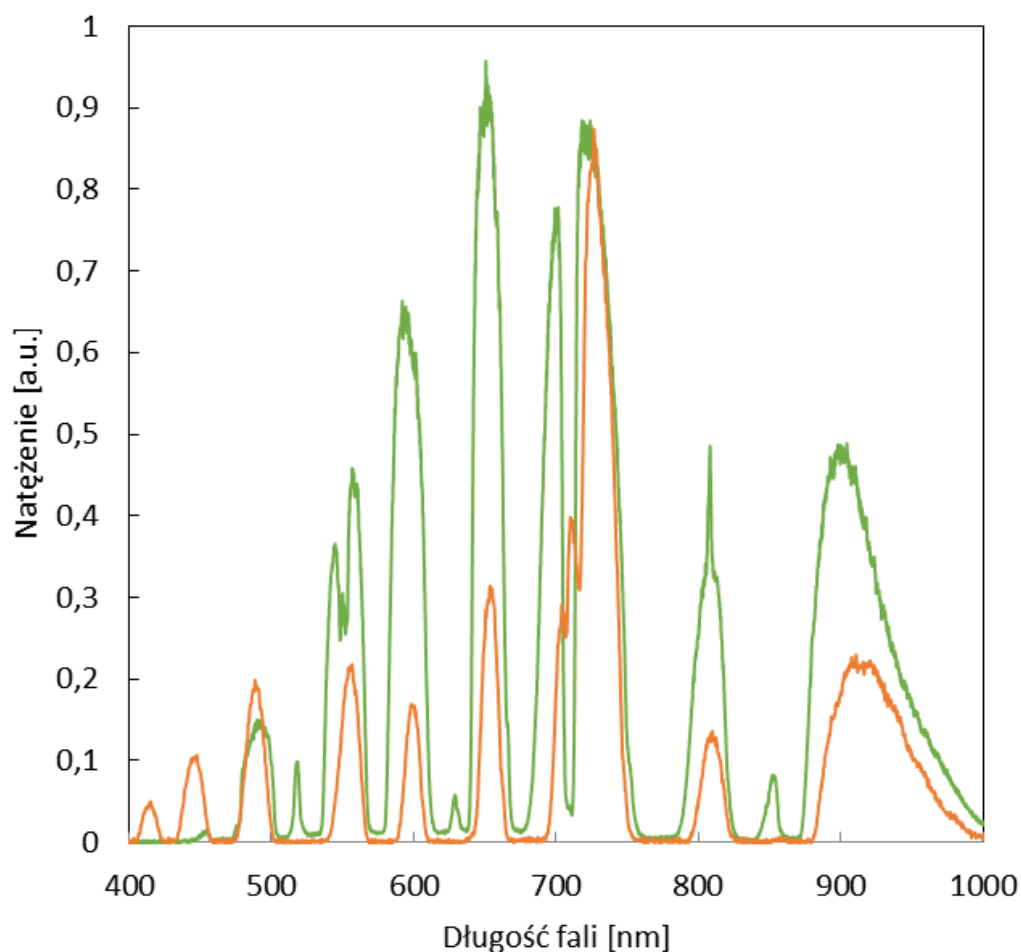
Gdzie  $\varphi$  to kąt analizatora.

Wyniki przeprowadzonej analizy oraz zebranych danych pomiarowych dla czystego ciekłego kryształu 5CB i 5CB domieszkowanego AuNP@L1 przedstawione są na Rys. 27. Można zaobserwować, że dwójłomność po domieszkowaniu nie ulega zmianie w widoczny sposób. Oznacza to, że AuNPs z mezogeniczną powłoką ligandową są dobrze dopasowane do matrycy ciekłokrystalicznej (nie zaburzają ułożenia molekuł). Możliwe, że koncentracja nanocząstek była zbyt niska, aby wpłynąć znacznie na dwójłomność ciekłego kryształu.



Rys. 27. Dwójłomność teoretyczna (niebieska linia), czystego 5CB (zielona linia), 5CB domieszkowanego 0.3% AuNP@L1 (pomarańczowa linia) [103]

Analogiczne badania zostały przeprowadzone w światłowodach fonicznych. Rys. 28 przedstawia porównanie widma światłowodu LMA-10 wypełnionego czystym ciekłym kryształem 5CB z widmem światłowodu z 5CB domieszkowanym AuNP@L1. Obydwa przebiegi zostały unormowane, gdyż natężenie nie miało znaczenia przy tym badaniu. Pod uwagę brana była tylko zmiana dwójłomności. Dostępne w literaturze wyniki badań przeprowadzonych na ciekłokrystalicznych światłowodach fonicznych wykazały, że podczas zmian dwójłomności ciekłego kryształu zachodzi przesuwanie przerw w kierunku fal krótszych lub dłuższych [25]. Na uzyskanym wykresie widać, że domieszkowanie nie powoduje przesuwania widma, a więc nie zmienia się dwójłomność mieszaniny. Zmianie ulega jedynie natężenie.



Rys. 28. Widma światłowodów LMA-10 wypełnionych: czystym 5CB (zielona linia) oraz 5CB domieszkowanym 0.3% AuNP@L1 (pomarańczowa linia)

Podsumowując powyższe badania można stwierdzić, że przeprowadzone domieszkowanie ciekłych kryształów nanocząstkami charakteryzuje się dużą jednorodnością i brakiem wpływu na dwójłomność. Być może efekt ten byłby obserwowany przy użyciu większych koncentracji nanocząstek. Próba przygotowania takich mieszanin zakończyła się w tym przypadku niepowodzeniem, gdyż większe koncentracje powodowały bardzo duży spadek transmisji (komórka ciekłokrystaliczna stawała się nieprzezroczysta). Dodatkowo pojawiały się trudności z wypełnianiem mikrokapilar takimi mieszaninami, dlatego też badanie ich zostało zarzucone.

## 5. Badania termooptyczne

### 5.1 Badania w komórkach ciekłokrystalicznych i kapilarach

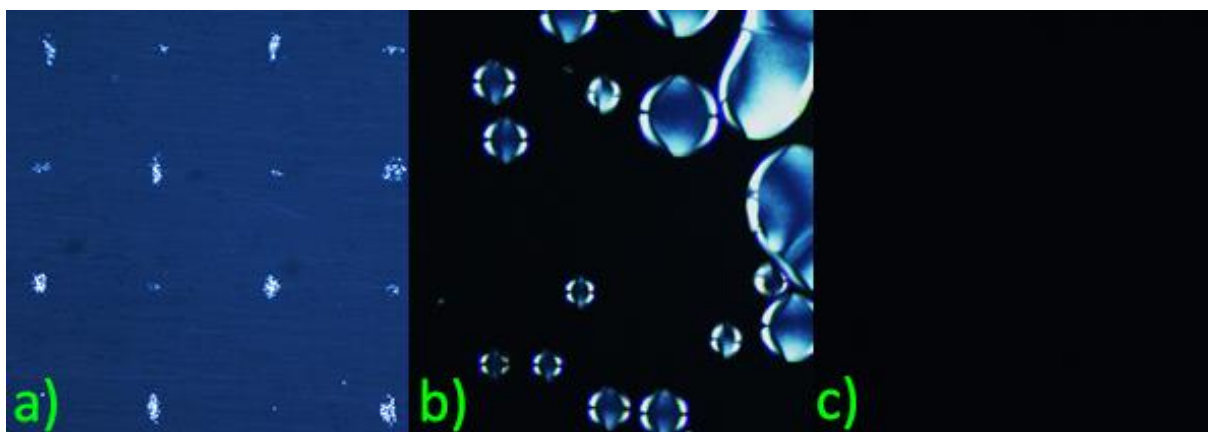
Wszystkie pomiary temperaturowe w komórkach ciekłokrystalicznych oraz kapilarach przeprowadzone zostały pod mikroskopem polaryzacyjnym. W skład stanowiska, na którym wykonane zostały poniżej opisane prace wchodził mikroskop Nikon Eclipse Ts2R ze skrzyżowanymi polaryzatorami oraz stolik grzewczo-chłodzący Linkam THMS600 o dokładności  $0.01^{\circ}\text{C}$ . Zdjęcie stanowiska znajduje się na Rys. 29. Dzięki podłączeniu mikroskopu do komputera możliwe jest zapisywanie uzyskanych obrazów. Ze względu na użycie skrzyżowanych polaryzatorów faza nematyczna jest obserwowana jako jasne obszary, natomiast faza izotropowa – jako ciemne.



Rys. 29. Zdjęcie układu mikroskopu polaryzacyjnego ze stolikiem grzewczym

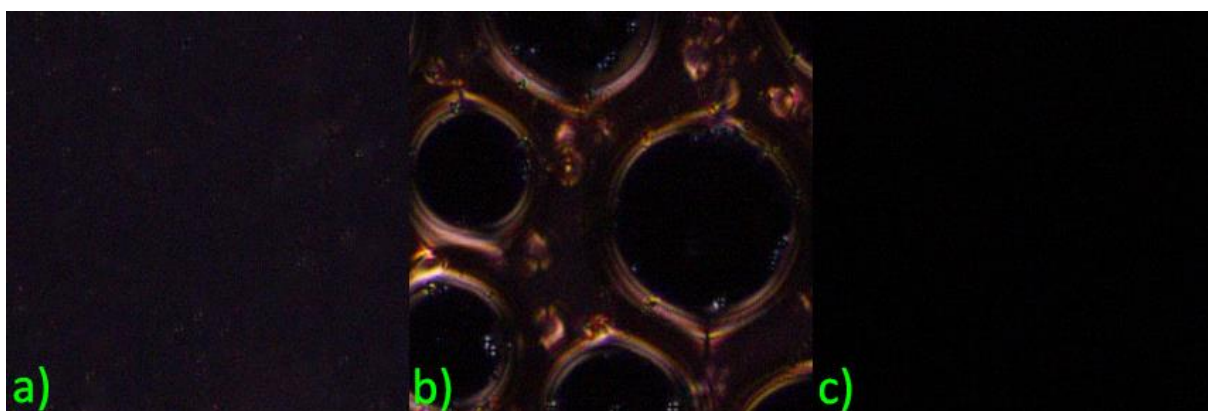
Wyznaczanie zakresu temperatury przejścia fazowego N-I odbywało się na zasadzie obserwacji zmian zachodzących w obrazie badanej próbki. Poniżej znajduje się przykład dla czystego 5CB w komórce ciekłokrystalicznej (Rys. 30). Tuż przy początku przejścia fazowego dochodzi do gwałtownej fluktuacji molekuł, widocznej na podglądzie jako migotanie. Po osiągnięciu temperatury początku przejścia fazowego N-I ( $35^{\circ}\text{C}$ ) zaczynają pojawiać się ciemne obszary fazy izotropowej i dochodzi do współlistnienia dwóch faz (separacja). Proces ten trwa do momentu aż całkowicie znikną jasne obszary fazy nematycznej, czyli po osiągnięciu temperatury końca przejścia fazowego ( $35.1^{\circ}\text{C}$ ). Dla 6CHBT zakres ten wyniósł  $42,8-43^{\circ}\text{C}$ .





Rys. 30. Przejście fazowe w ciekłym kryształ 5CB, a) faza nematyczna, b) separacja faz nematycznej i izotropowej, c) faza izotropowa

Na Rys. 31 znajduje się analogiczny proces dla mieszaniny AuNP@L1 z ciekłym kryształem 5CB o koncentracji 0.3%. Przy samym początku przejścia fazowego można wyraźnie zaobserwować fluktuacje fazy nematycznej, objawiające się w migotaniu obrazu. Podczas przejścia fazowego dokładnie widoczna jest separacja faz nematycznej i izotropowej, aż do wyklarowania mieszaniny. Dokładny opis zjawiska separacji fazy opisany jest w Rozdziale 6.



Rys. 31. Przejście fazowe w ciekłym kryształ 5CB domieszkowanym 0.3% AuNPs, a) faza nematyczna, b) separacja faz nematycznej i izotropowej, c) faza izotropowa

Przy badaniu przygotowanych mieszanin ciekłych kryształów domieszkowanych AuNP@L1 zaobserwowane zostało zwiększenie temperatury przejścia fazowego N-I. Temperatura ta rośnie wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek. Dodatkowo można zauważyć znaczne poszerzenie tego zakresu – dla czystego ciekłego kryształu wynosił on zaledwie  $0.1^{\circ}\text{C}$ , przy domieszce 0.1% AuNPs w 5CB zwiększa się do  $0.4^{\circ}\text{C}$ , natomiast dla koncentracji 0.3% AuNPs, zarówno w przypadku 5CB jak i 6CHBT, wzrasta do  $0.6^{\circ}\text{C}$ . Powyższe obserwacje

weryfikują teorię o dobrym dopasowaniu ligandów mezogenicznych do matrycy ciekłokrystalicznej, na skutek czego potrzebne jest więcej energii (wyższa temperatura) do przeorientowania molekuł. Uzyskane wyniki podsumowane są w Tab. 4.

Tab. 4. Wartości temperatury przejścia fazowego dla ciekłych kryształów z AuNP@L1 w komórkach ciekłokrystalicznych

Ciekły kryształ	Koncentracja AuNP@L1 [%]	Początek T <sub>NI</sub> [°C]	Koniec T <sub>NI</sub> [°C]
5CB	0	35.0	35.1
5CB	0.1	35.2	35.6
5CB	0.2	35.5	36.0
5CB	0.3	35.7	36.3
6CHBT	0	42.8	43.0
6CHBT	0.3	43.4	44.0

Podczas wypełniania kapilar mieszaninami 5CB oraz 6CHBT z AuNP@L1 o koncentracji 0.3% poprzez siły kapilarne powstawała orientacja planarna, która wzmacniana była dodatkowo dzięki porządkującemu wpływowi nanocząstek. Wyniki pomiarów temperatury przejścia fazowego w kapilarach zebrane są w Tab. 5. Zaobserwować można wzrost T<sub>NI</sub> wraz ze wzrostem średnicy kapilary, co, ponownie, jest zgodne z postulatem o wpływie nanocząstek na uporządkowanie molekuł ciekłego kryształu.

Tab. 5. Temperatry przejść fazowych w kapilarach

Średnica kapilary [μm]	5CB, początek T <sub>NI</sub> [°C]	5CB, koniec T <sub>NI</sub> [°C]	6CHBT, początek T <sub>NI</sub> [°C]	6CHBT, koniec T <sub>NI</sub> [°C]
3	33.8	34.6	43.0	43.4
6	34.6	35.2	43.0	43.4
12	35.0	35.4	43.2	43.6
20	35.1	35.7	43.3	43.8
60	35.3	36.0	43.6	44.0

W następnej kolejności przebadany został wpływ domieszki 5BCHBN na mieszaninę 6CHBT z AuNP@L2. Kapilary o średnicy 45  $\mu\text{m}$  zostały wypełnione przygotowanymi mieszaninami i dokładnie przebadane pod mikroskopem polaryzacyjnym. Wyniki zebrane są w Tab. 6.

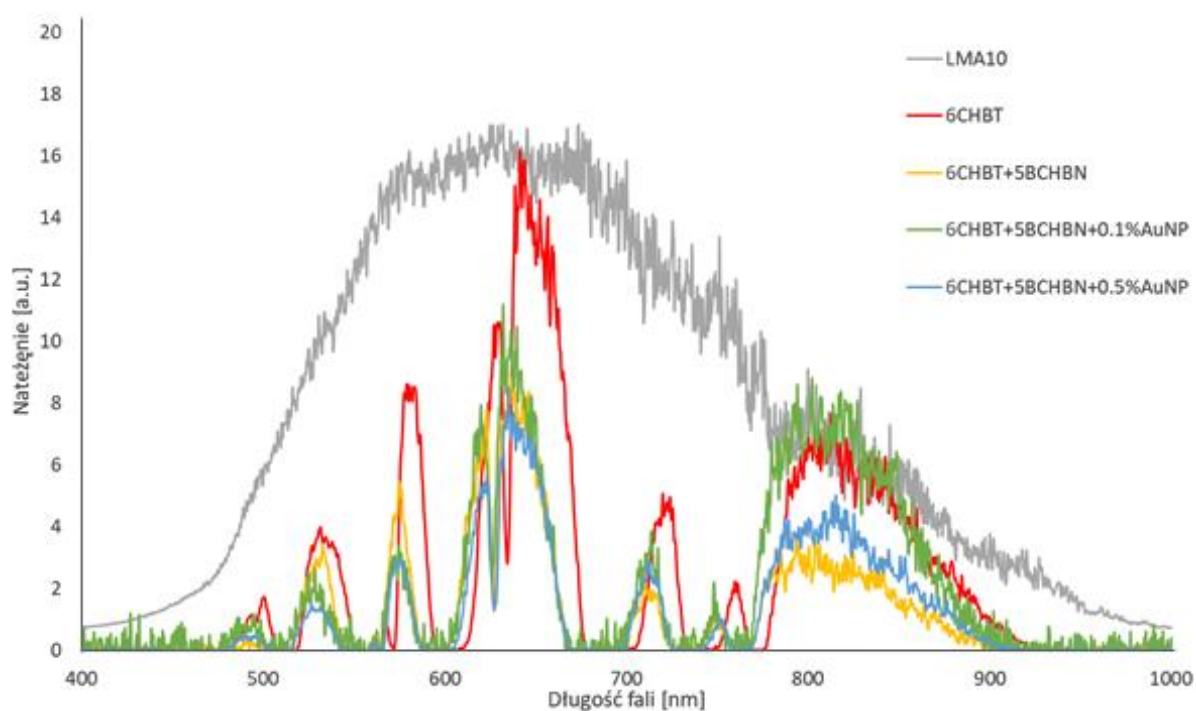
Tab. 6. Zmierzone temperatury przejść fazowych mieszanin w kapilarze o średnicy 45  $\mu\text{m}$

Materiał	Temperatura początku przejścia fazowego [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Temperatura końca przejścia fazowego [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Czyste 6CHBT	43.8	44.0
6CHBT+5BCHBN	49.4	50.3
6CHBT+5BCHBN+0.1% AuNPs	49.0	50.1
6CHBT+5BCHBN+0.2% AuNPs	48.9	50.1
6CHBT+5BCHBN+0.3% AuNPs	48.7	50.0
6CHBT+5BCHBN+0.5% AuNPs	48.6	50.0

Pierwszym widocznym wpływem związku 5BCHBN jest podniesienie temperatury przejścia fazowego w odniesieniu do czystego ciekłego kryształu. Zatem wydaje się, że związek ten wzmacnia uporządkowanie molekuł ciekłokrystalicznych. Po domieszkowaniu AuNPs zauważyć można obniżanie temperatur przejścia fazowego, które maleją wraz ze wzrostem koncentracji AuNPs. Sugeruje to więc, że uzyskane wyniki są zgodne z teorią o zaburzeniu lokalnego ułożenia molekuł przez łańcuchy alifatyczne (dodekanotiolu) [62] – im więcej nanocząstek znajduje się w ciekłym kryształ, tym bardziej zaburzone jest uporządkowanie fazy nematycznej. Dodatkowo w wynikach zauważyć można poszerzenie zakresu temperatur, pomiędzy którymi trwa separacja faz. Dla czystego 6CHBT jest to zaledwie  $0.2^{\circ}\text{C}$ . Wartość ta wzrasta do  $0.9^{\circ}\text{C}$  przy dodatku 5BCHBN, natomiast przy najwyższej koncentracji AuNPs osiąga  $1.4^{\circ}\text{C}$ . Można więc zapostulować, że użyty dodatek 5BCHBN wzmacnia wpływ nanocząstek na uporządkowanie ciekłego kryształu.

## 5.2 Badania w światłowodach fotonicznych

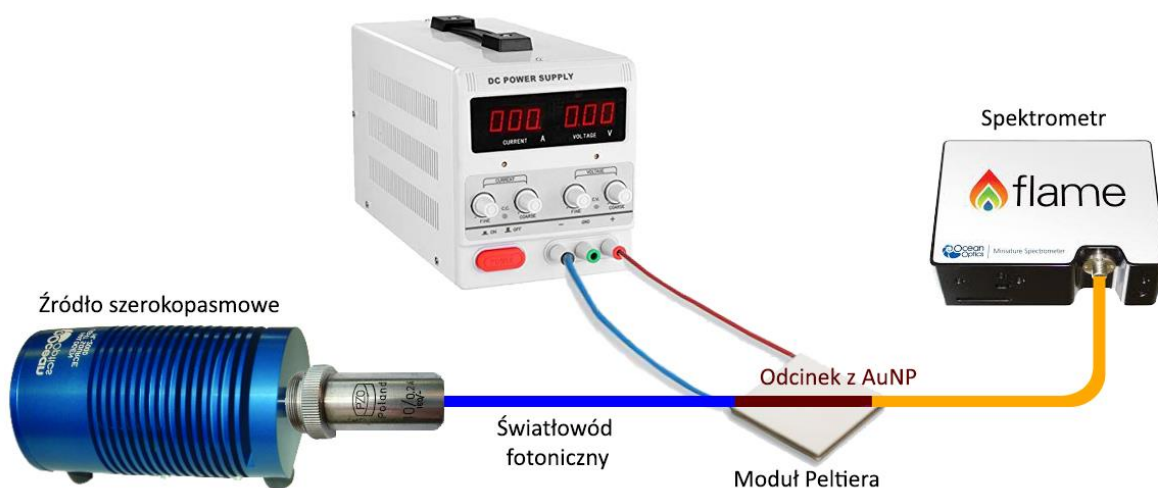
Następnie badania zostały przeprowadzone w światłowodzie fotonicznym LMA-10. Najpierw przebadane zostało widmo wszystkich próbek światłowodów w temperaturze pokojowej (Rys. 32). Ze względu na duże podobieństwo charakterystyk na Rys. 32 pomiary dla koncentracji 0.2% oraz 0.3% zostały usunięte dla poprawienia przejrzystości wykresu.



Rys. 32. Widma badanych światłowodów oraz widmo pustego światłowodu

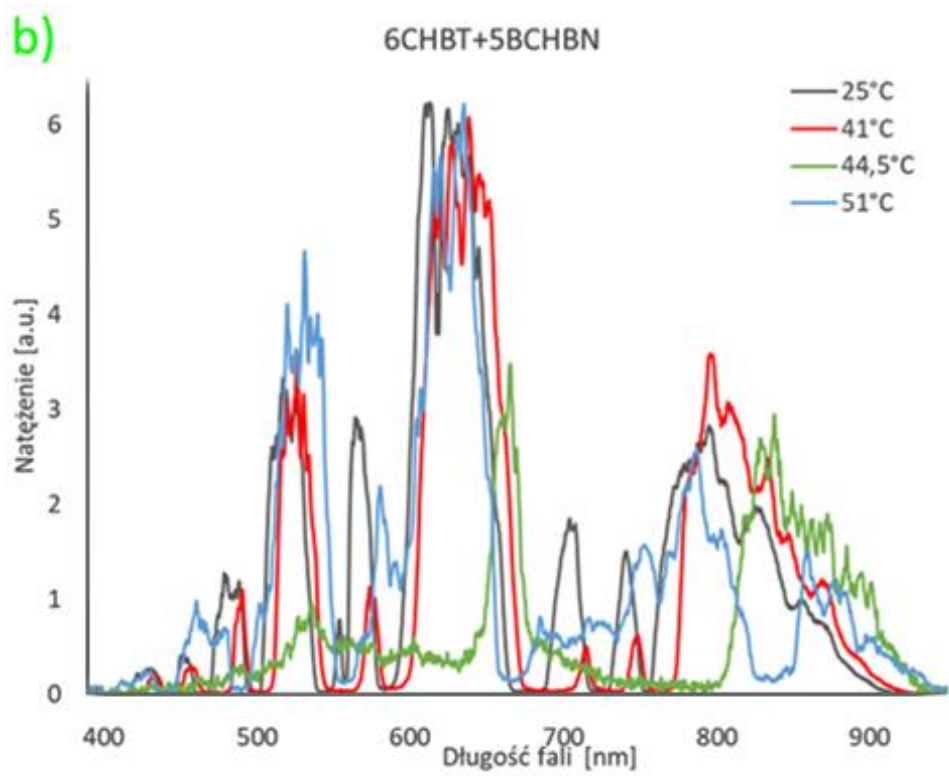
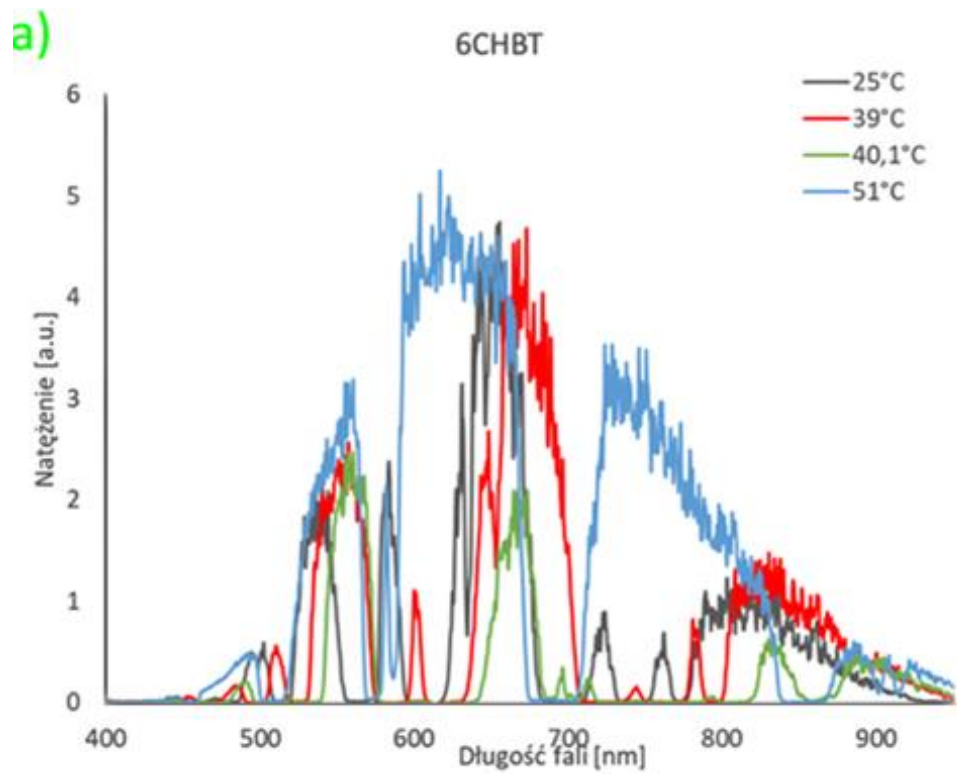
Na uzyskanych widmach można zaobserwować, że dodatek związku 5BCHBN powoduje przesunięcie widma w stronę fali krótszych, tzw. blueshift, ze względu na wzrost wartości współczynników załamania mieszaniny. Domieszkowanie wzrastającą koncentracją AuNPs zmienia jedynie natężenie światła.

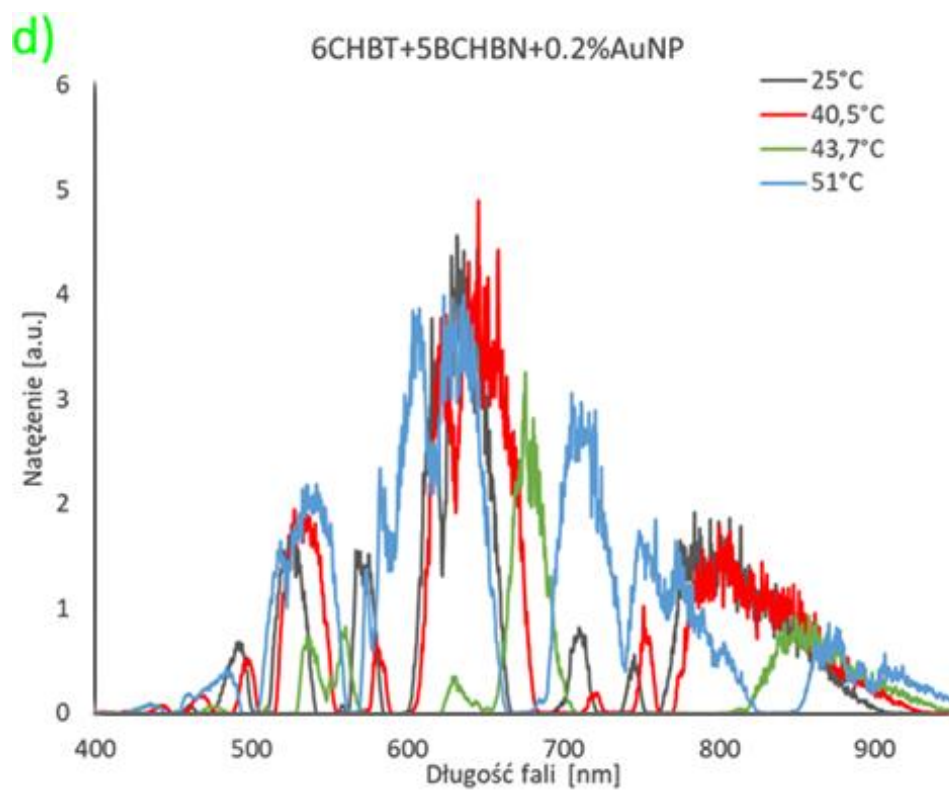
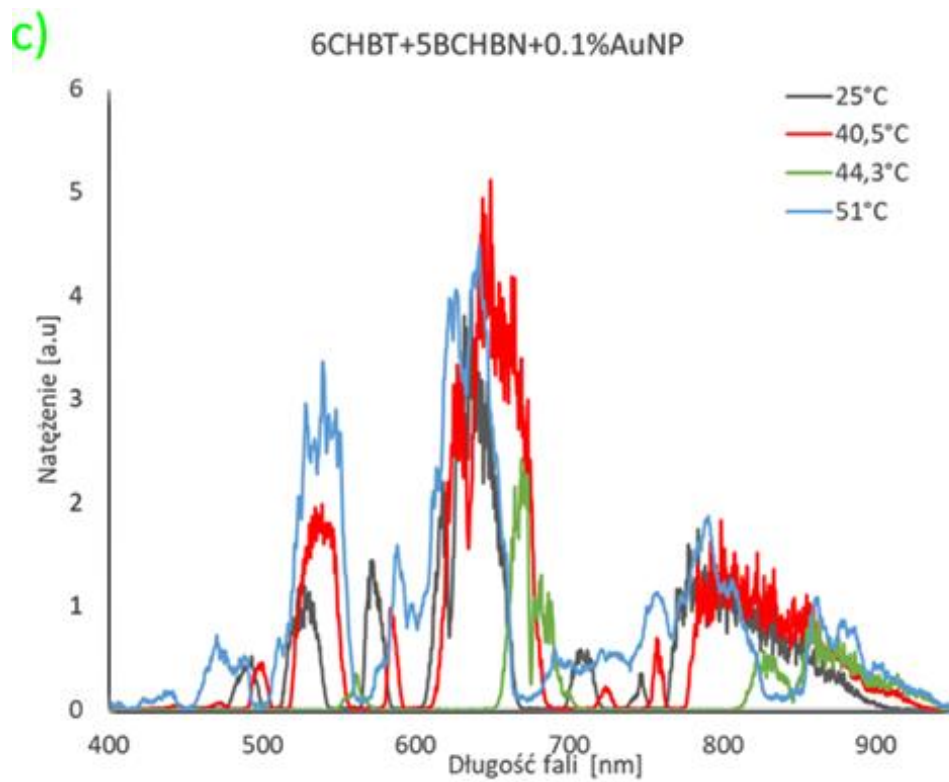
W celu zbadania temperatur przejść fazowych próbek zbudowany został układ z użyciem szerokopasmowego źródła światła, modułu Peltiera oraz spektrometru podłączonego do komputera, schematycznie przedstawiony na Rys. 33. Odcinek światłowodu został wypełniony na taką odległość, aby nie wykraczał on poza obszar modułu. W przeciwnym przypadku mogłoby dochodzić do nierównomiernego ogrzewania mieszanin ciekłokrystalicznych, co skutkowałoby zaburzeniem wyników pomiarowych.

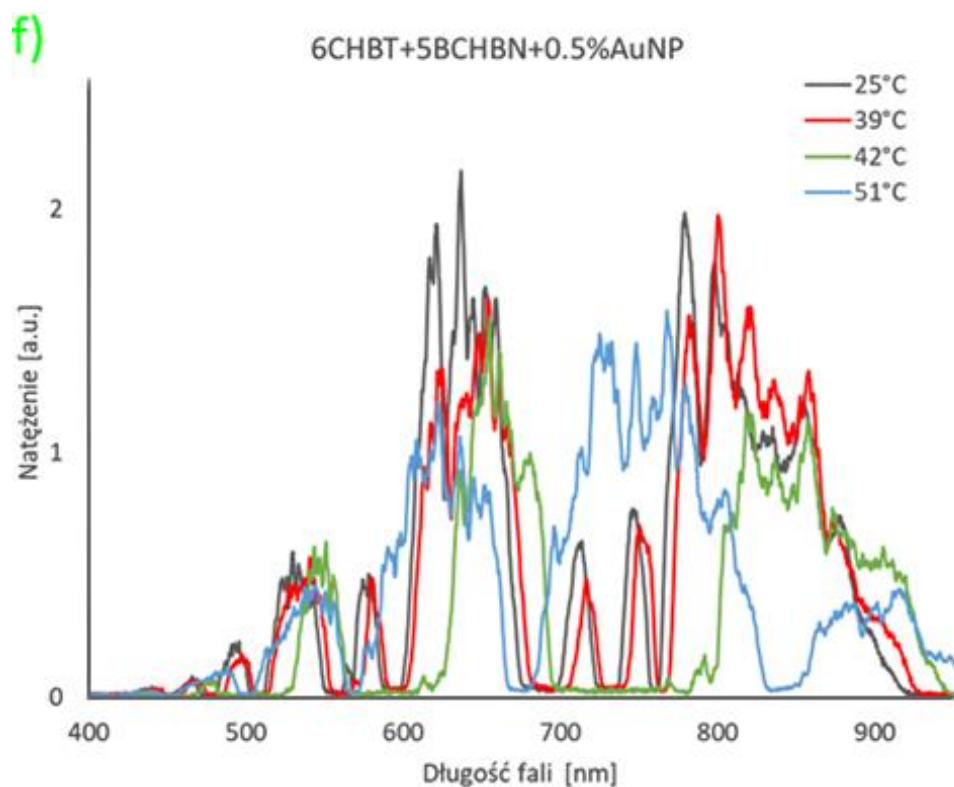
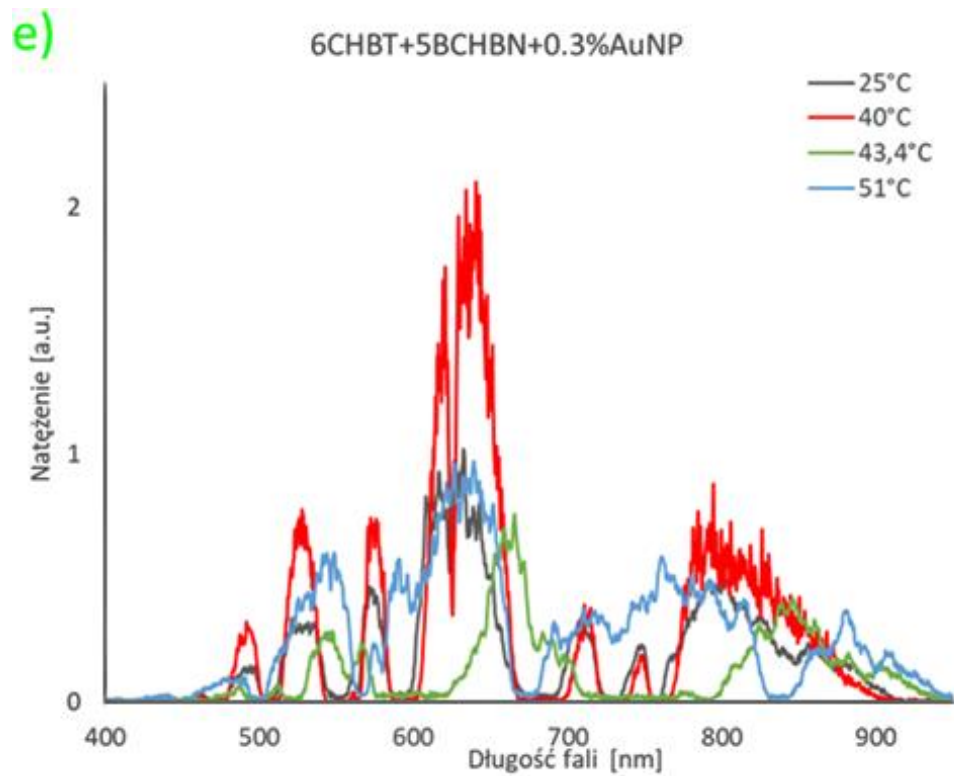


Rys. 33. Układ do badania temperatury przejścia fazowego w światłowodach fonicznych wypełnionych przygotowanymi mieszaninami

Na Rys. 34 przedstawione są widma zebrane w trakcie przejścia fazowego dla czystego 6CHBT (Rys. 34a), 6CHBT z dodatkiem 5BCHBN (Rys. 34b) oraz dla wzrastającej koncentracji nanocząstek (linia zielona na Rys. 34c-f). Linia szarą zaznaczone są przebiegi w temperaturze pokojowej, wynoszącej 25°C. Linia czerwona oznacza przebiegi tuż przed początkiem przejścia fazowego, natomiast linia zielona w początkowym momencie przejścia. Można zaobserwować, że tuż przed przejściem fazowym widmo przesuwają się w stronę fal dłuższych (tzw. redshift) na skutek zmian we współczynnikach załamania ciekłego kryształu wraz z temperaturą. Dla wyników przy początku przejścia można zauważyć, że temperatura przejścia fazowego maleje wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek. W trakcie przejścia fazowego część przerw fonicznych zanika, a pozostałe ulegają dalszemu przesuwaniu. Linia niebieską zaznaczone są przebiegi w fazie izotropowej, tj. po osiągnięciu 51°C. Na wykresach widać, że w fazie izotropowej pojawiają się nowe przerwy foniczne.







Rys. 34. Widma otrzymane w trakcie przejść fazowych w przygotowanych światłowodach wypełnionych: a) czystym 6CHBT, b) 6CHBT z dodatkiem 5BCHBN, c) 6CHBT+5BCHBN z 0.1% AuNPs, d) 6CHBT+5BCHBN z 0.2% AuNPs, e) 6CHBT+5BCHBN z 0.3% AuNPs, f) 6CHBT+5BCHBN z 0.5% AuNPs



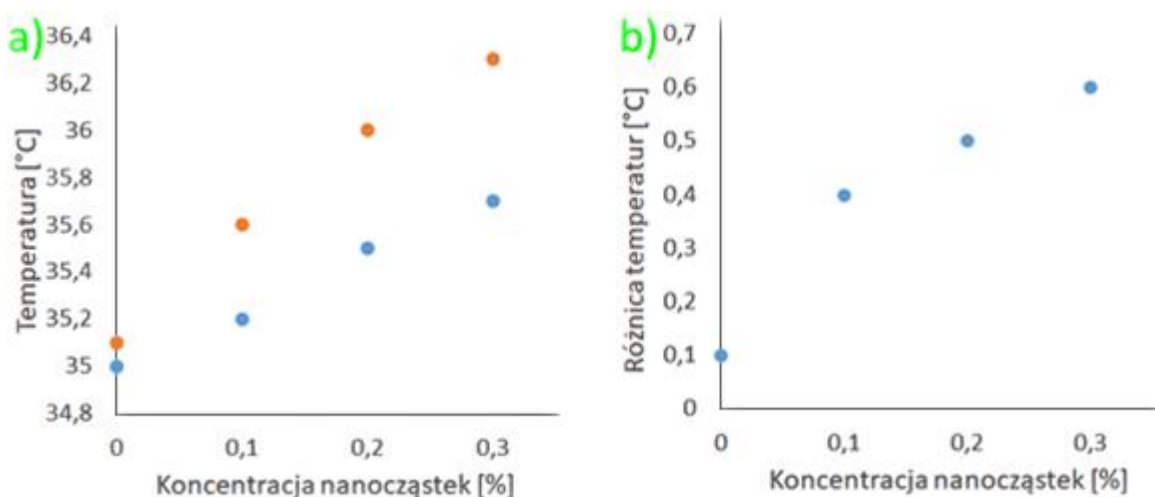
Tak jak w przypadku kapilar, dla światłowodów obserwowany jest wzrost temperatury przejścia fazowego dla dodatku 5BCHBN oraz następnie obniżanie przy wzrastającej koncentracji AuNPs. Jednakże nawet dla najwyższej koncentracji AuNPs początek przejścia fazowego ma wartość wyższą o 1.9°C niż w przypadku czystego 6CHBT. Zakres przejścia również ulega wydłużeniu – z 0.5°C dla czystego 6CHBT, do 2.3°C dla najwyższej koncentracji AuNPs. Można więc stwierdzić, że na skutek dodania związku 5BCHBN nastąpił wzrost zakresu pracy temperaturowej przygotowanych światłowodów. Różnica pomiędzy wartościami otrzymanymi w kapilarach i światłowodach wynika zapewne z różnicy w średnicach (45 µm dla kapilar oraz ok. 2.5 µm dla mikrootworów światłowodu). Uzyskane wyniki zestawione są w Tab. 7.

Tab. 7. Zmierzone temperatury przejść fazowych mieszanin w światłowodzie LMA-10

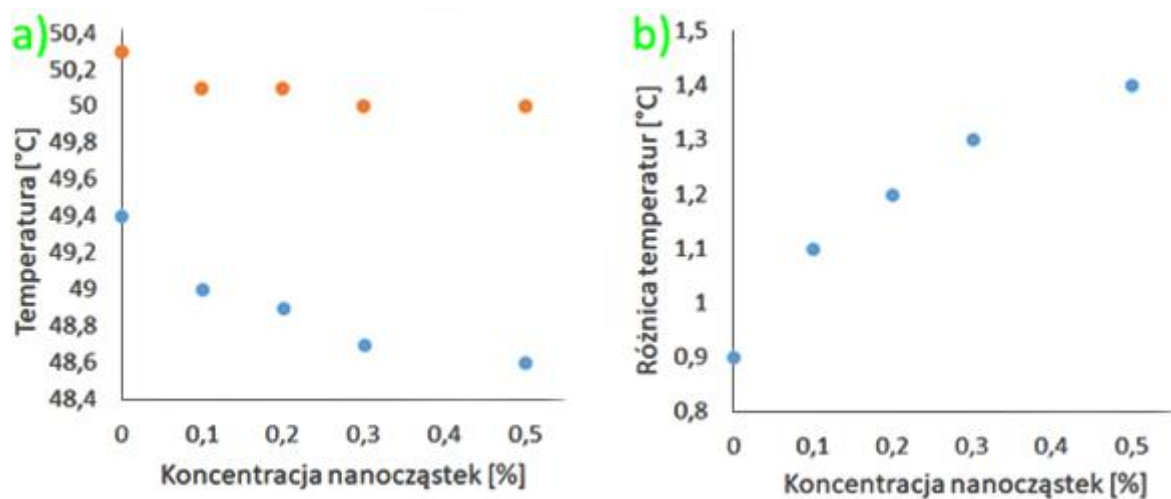
Material	Temperatura początku przejścia fazowego [°C]	Temperatura końca przejścia fazowego [°C]
Czyste 6CHBT	40.1	40.6
6CHBT+5BCHBN	44.5	45.8
6CHBT+5BCHBN+0.1% AuNPs	44.3	45.6
6CHBT+5BCHBN+0.2% AuNPs	43.7	45.3
6CHBT+5BCHBN+0.3% AuNPs	43.4	44.5
6CHBT+5BCHBN+0.5% AuNPs	42.0	44.3

### 5.3 Podsumowanie wyników badań termooptycznych

Reasumując wyniki powyższych badań, wykazano możliwość zmiany parametrów termooptycznych ciekłego kryształu poprzez domieszkowanie nanocząstkami o odpowiednim rodzaju pokrycia ligandowego. Na skutek wprowadzania zmian w parametrze uporządkowania ciekłego kryształu przez powłokę ligandową, następuje lokalna zmiana wartości temperatury krytycznej (klarowania), co jest zgodne z teorią Landau-de Gennesa (równania 4 i 5). Ze względu na dobre dopasowanie molekuł ciekłego kryształu i nanocząstek z pokryciem mezogenicznymi dochodzi do zwiększenia oddziaływań międzymolekularnych wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek, a więc trudniej jest zaburzyć uporządkowanie molekuł nematyka. Efekt ten przejawia się w zwiększeniu temperatury początku i końca przejścia fazowego (Rys. 35a) oraz zakresów przejść fazowych z fazy nematycznej do izotropowej (Rys. 35b). Widać, że temperatura końca przejścia fazowego zmienia się silniej wraz ze wzrostem koncentracji AuNPs niż temperatura początku przejścia. W przypadku nanocząstek z ligandami alifatycznymi obserwowana jest przeciwna tendencja – wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek temperatury przejść fazowych ulegają obniżeniu, a zmianie silniej ulega temperatura początku przejścia fazowego (Rys. 36a). Jest to wynik zaburzania orientacji molekuł ciekłego kryształu przez łańcuchy alifatyczne, które w przeciwieństwie do mezogenicznych nie dopasowują się dobrze do matrycy ciekłokrystalicznej. Podobnie jak w poprzednim przypadku zakres przejścia fazowego ulega znacznemu poszerzeniu wraz z koncentracją nanocząstek (Rys. 36b).



Rys. 35. Zależność a) temperatury początku (niebieskie punkty) i końca (pomarańczowe punkty) przejścia fazowego oraz b) różnicy między temperaturą końca i początku przejścia fazowego od koncentracji dla mieszanin 5CB z AuNP@L1

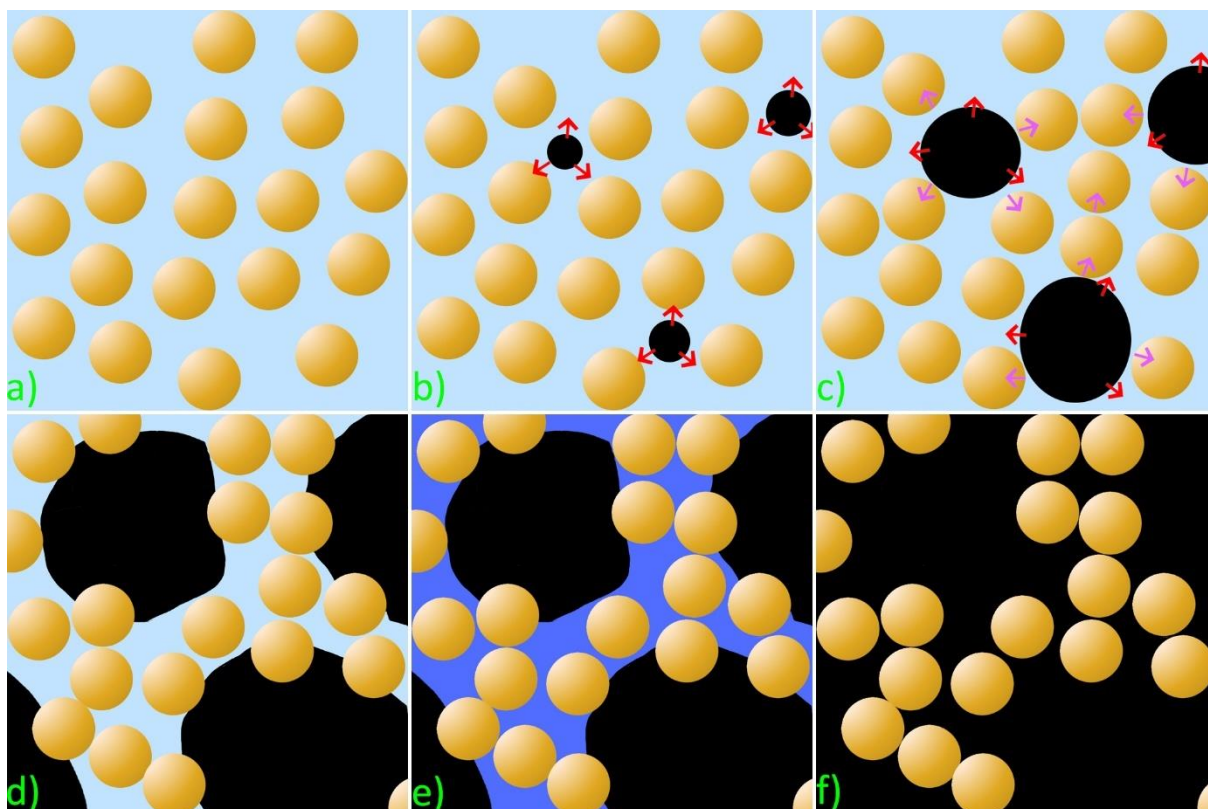


Rys. 36. Zależność a) temperatury początku (niebieskie punkty) i końca (pomarańczowe punkty) przejścia fazowego oraz b) różnicy między temperaturą końca i początku przejścia fazowego od koncentracji dla mieszanin 6CHBT+5BCHBN z AuNP@L2

## 6. Badania separacji fazy

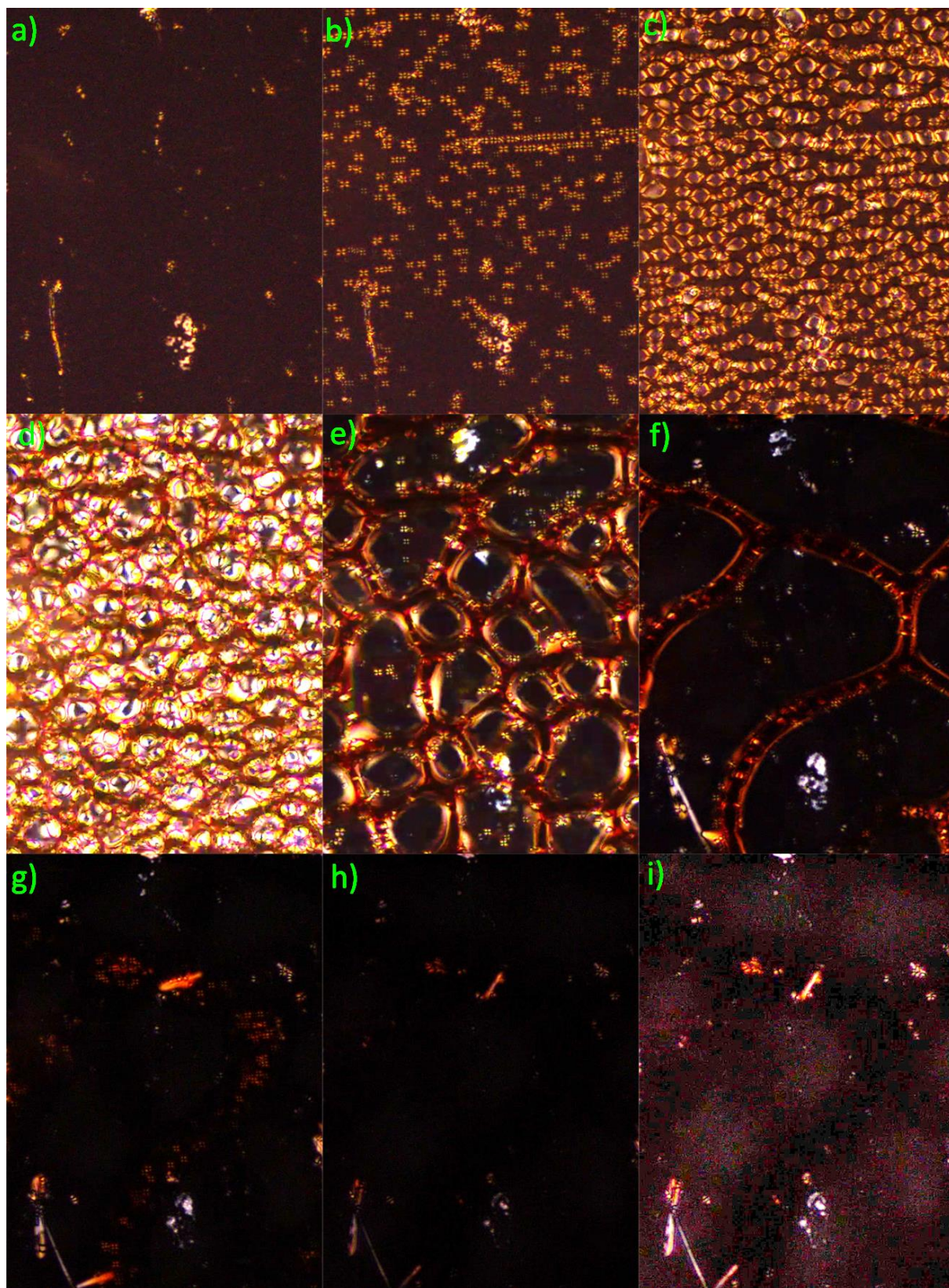
### 6.1 Badania w komórkach ciekłokrystalicznych

Rys. 37 przedstawia schematycznie proces separacji fazy, obserwowany wcześniej na Rys. 31. Przed przejściem fazowym mieszanina ciekłego kryształu z AuNPs znajduje się całkowicie w fazie nematycznej, z relatywnie jednolitym rozkładem AuNPs (Rys. 37a). Po osiągnięciu temperatury początku przejścia fazowego w miejscach o niskiej koncentracji nanocząstek zaczynają pojawiać się domeny fazy nematycznej (Rys. 37b). Przy dalszym zwiększaniu temperatury domeny te zaczynają zwiększać swoje rozmiary, czym powodują przesuwanie AuNPs tak, że większość z nich pozostaje w fazie nematycznej (Rys. 37c) [65]. Na skutek zwiększania koncentracji AuNPs w tych obszarach temperatura potrzebna do przeorientowania molekuł zwiększa się - tak jak zostało opisane wcześniej, mezogeniczna powłoka ligandowa zwiększa uporządkowanie molekuł. W ten sposób w trakcie przejścia dochodzi do wyraźnego odseparowania faz – ‘ubogiej’ w AuNPs izotropowej (na schemacie zostało to zaprezentowane jako brak AuNPs dla zwiększenia czytelności) i ‘bogatej’ w AuNPs nematycznej (Rys. 37d). Na tym etapie pojawia się uporządkowanie AuNPs w struktury. Dalsze podgrzewanie mieszaniny powoduje przejście pozostałych domen fazy nematycznej do fazy izotropowej (Rys. 37e), aż nastąpi całkowite wyklarowanie mieszaniny (Rys. 37f).



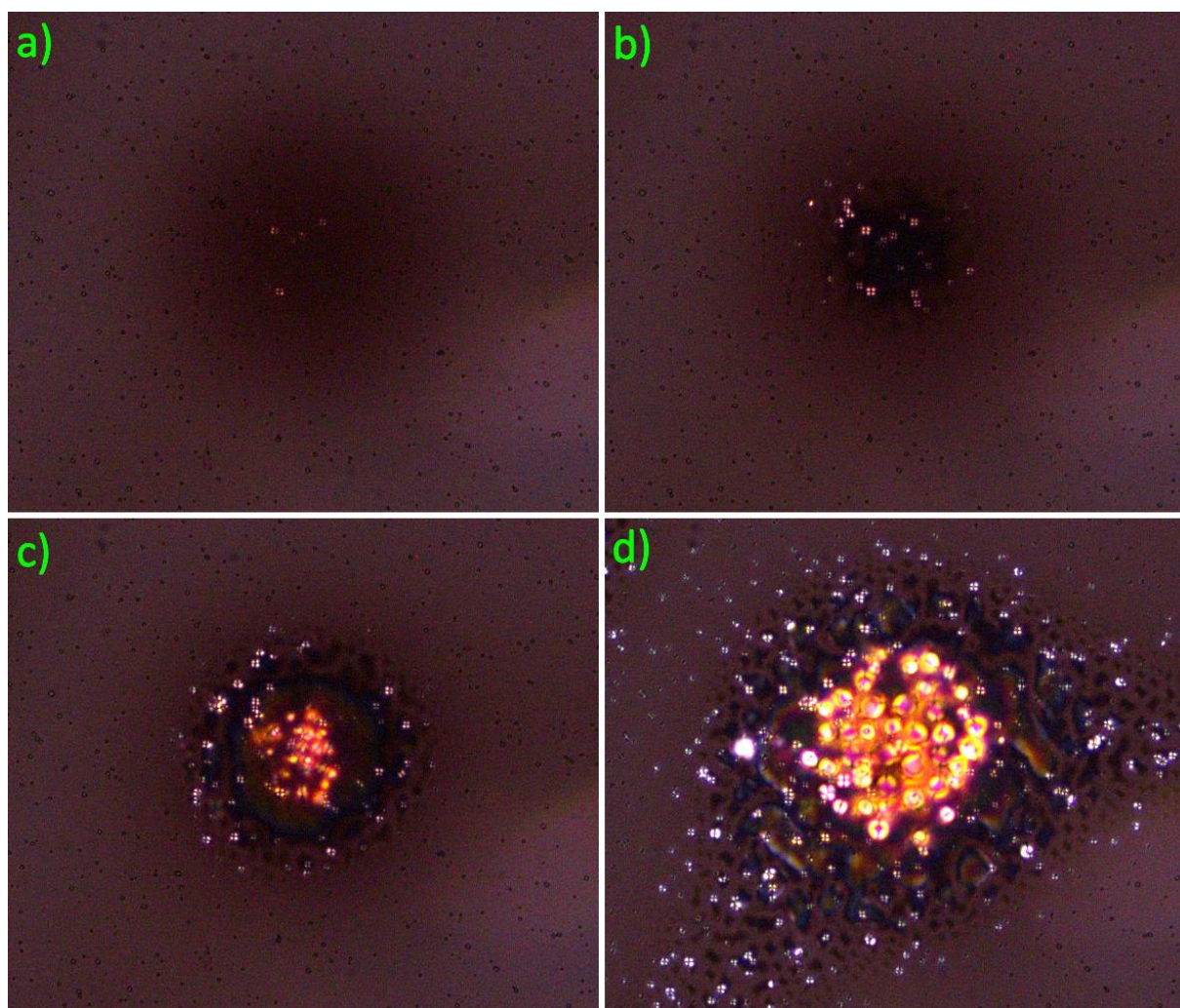
Rys. 37. Schematyczne przedstawienie procesu separacji faz w mieszaninie ciekłego kryształu z AuNPs, a) stan nematiczny, b) początek przejścia fazowego – pojawiają się pierwsze domeny fazy izotropowej, c) rozrastanie faz izotropowych, d) separacja faz z uformowaną strukturą, e) klarowanie pozostałych domen fazy nematicznej, f) całkowite wyklarowanie mieszaniny

Na Rys. 38 znajdują się zdjęcia komórki z mieszaniną AuNP@L1 z 5CB – ujęcia wykonane w kolejnych charakterystycznych momentach przejścia fazowego N-I. Na Rys. 38a mieszanina znajduje się w fazie nematicznej, natomiast na Rys. 38b rozpoczyna się zmiana orientacji molekuł na skutek zwiększającej się temperatury [65]. Na Rys. 38c-e można zaobserwować separację faz nematicznej i izotropowej. Rosnące domeny fazy izotropowej wypychają z siebie większość nanocząstek, które grupują się w pozostałej fazie nematicznej. W ten sposób przyczyniają się one do coraz większej różnicy w uporządkowaniu molekuł ciekłego kryształu, a tym samym do coraz większej różnicy temperatur przejść fazowych między fazą nematiczną, a izotropową, powodując coraz silniejszą separację faz (Rys. 38e). Rys. 38f-g pokazują dalsze klarowanie się mieszaniny przy osiągnięciu wystarczająco wysokiej temperatury, aż do uzyskania jedynie fazy nematicznej (Rys. 38h). Rys. 38i jest modyfikacją Rys. 38h w taki sposób, aby uwidocznić jasne oraz ciemne obszary. Porównując Rys. 38f oraz Rys. 38i można zaobserwować, że są to obszary ‘bogate’ oraz ‘ubogie’ w nanocząstki, uformowane w pewien rodzaj sieci podczas separacji fazy.



Rys. 38. a)-h) Ujęcia z przejścia fazowego w 5CB z AuNP@L1 z fazy nematycznej do izotropowej, zdjęcie i) jest modyfikacją zdjęcia h) z dużym zwiększeniem kontrastu i jasności

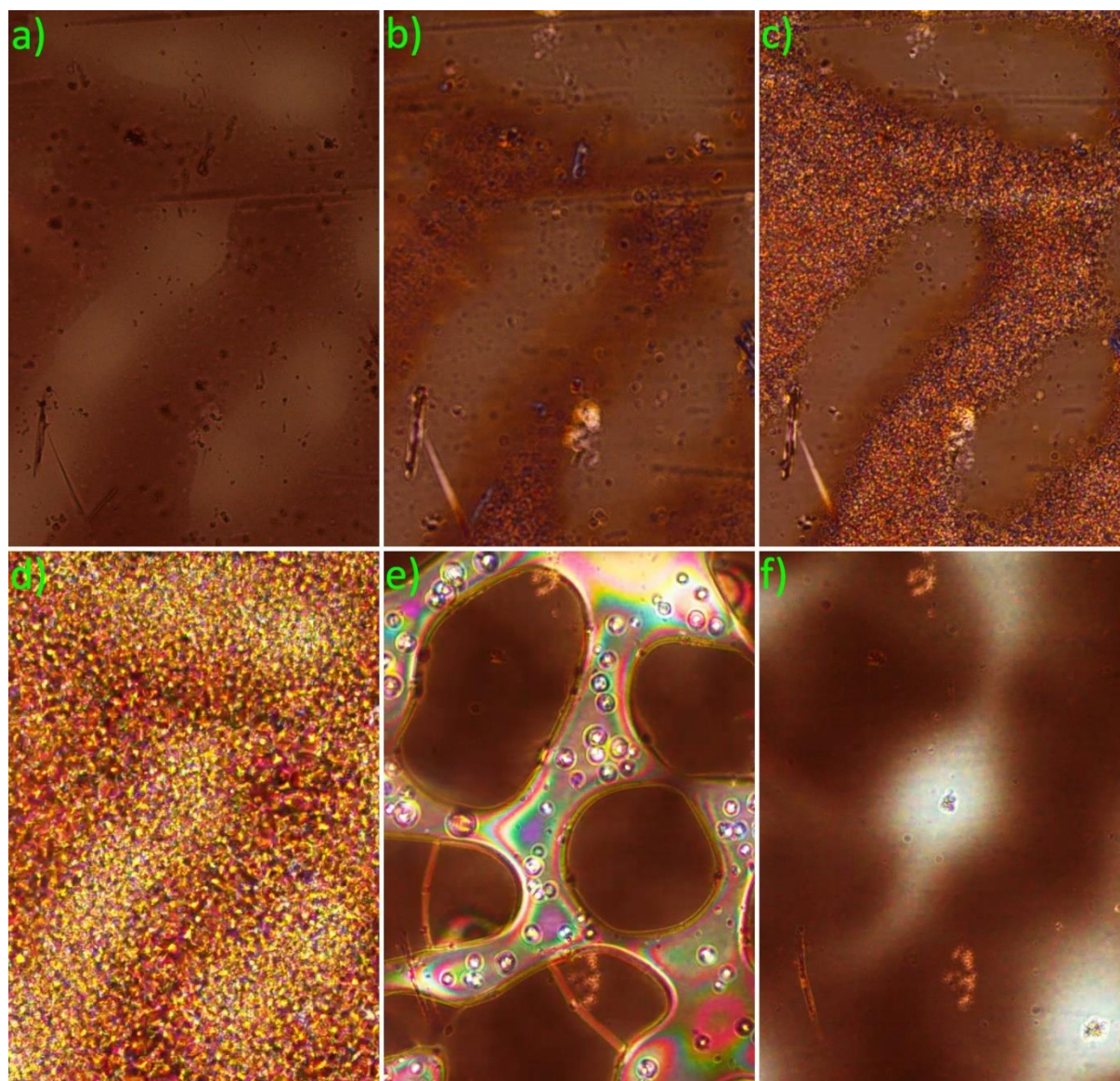
Dalsze potwierdzenie porządkującego wpływu AuNP@L1 na ciekły kryształ obserwowane jest podczas chłodzenia z fazy izotropowej do nematycznej (przejście fazowe I-N). Podczas obniżania temperatury fazy izotropowej można zaobserwować, że pierwsze domeny fazy nematycznej pojawiają się w obszarach z dużą koncentracją AuNPs (Rys. 39b). Przy dalszym obniżaniu temperatury faza nematyczna zaczyna pojawiać się w obszarach z niską koncentracją AuNPs, podczas gdy reszta mieszaniny jest już o wiele bardziej uporządkowana (Rys. 39d). Jest to zjawisko zgodne z teorią nukleacji [104], według której zarodki nowej fazy powstają na skutek fluktuacji gęstości substancji (nukleacja homogeniczna) lub poprzez istnienie zanieczyszczeń w substancji (nukleacja heterogeniczna).



Rys. 39. Nukleacja fazy nematycznej w obszarach z dużą koncentracją AuNPs, a) faza izotropowa, b)-d) nukleacja fazy nematycznej

Rys. 40 przedstawia ten sam proces na dużym obszarze. Polaryzator mikroskopu został odkręcony o pewien kąt podczas badań, aby różnica między obszarami z dużą i małą

koncentracją AuNPs była dobrze widoczna. Można tu dokładnie zaobserwować, że cała uformowana struktura inicjuje przejście z fazy izotropowej do nematicznej.

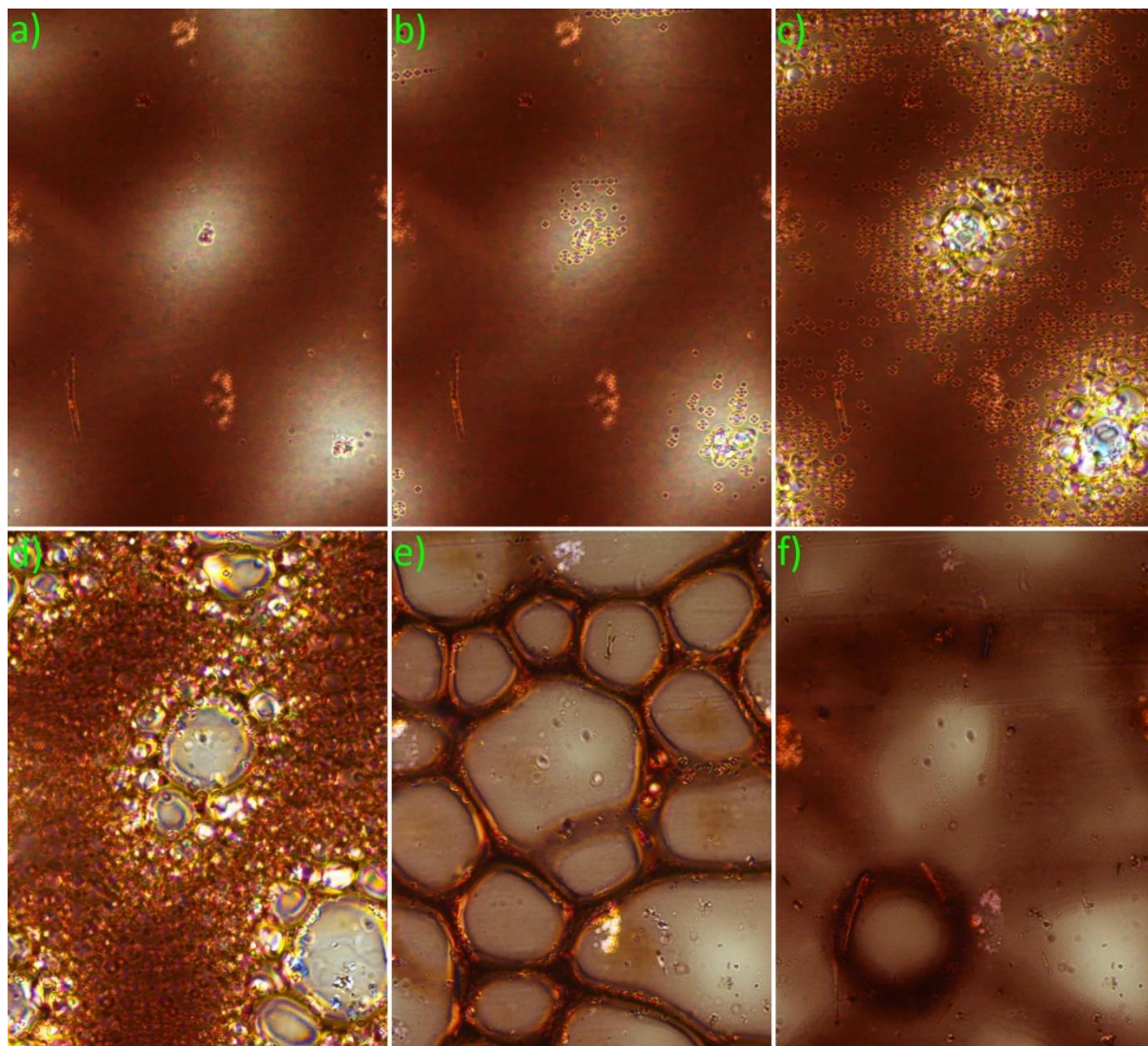


Rys. 40. Nukleacja fazy nematicznej w strukturze o dużej koncentracji AuNPs, a) faza izotropowa, b)-d) nukleacja fazy nematicznej w strukturze, e) separacja faz, f) faza nematiczna

Uformowana struktura z obszarów o dużej i małej koncentracji AuNPs nie zanika natychmiastowo. Szybkość dyfuzji AuNPs jest dość niska; dla obserwowanych komórek minęła doba, zanim AuNPs wróciły do rozproszonego stanu. W celu sprawdzenia jak uformowana struktura z obszarów o dużej koncentracji AuNPs wpływa na proces przejścia fazowego podczas kolejnego cyklu grzania przeprowadzone zostały badania tej samej komórki, tuż po pierwszym cyklu.

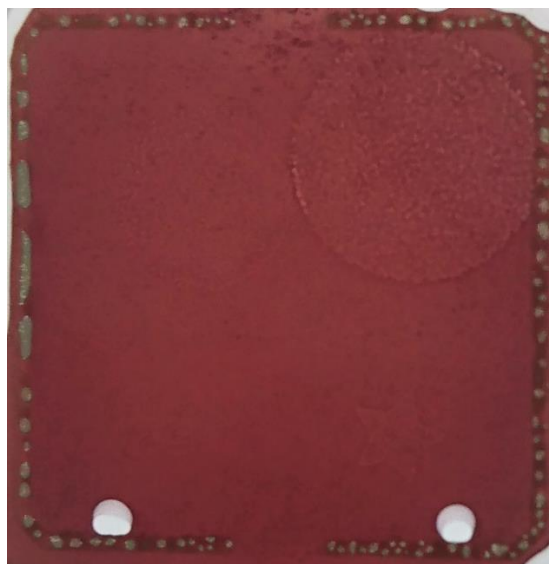


Ze względu na zwiększoną temperaturę  $T_{NI}$  w obszarach o dużej koncentracji AuNPs na Rys. 41 (również z odkręconym polaryzatorem) widać, że pierwsze domeny fazy izotropowej pojawiają się w obszarach z małą koncentracją AuNPs (Rys. 41b). Dopiero po osiągnięciu odpowiednio wysokiej temperatury w obszarach z dużą koncentracją AuNPs rozpoczyna się przejście fazowe (Rys. 41c-d). W procesie tym dochodzi do zmiany kształtu uformowanej struktury (Rys. 41e), ale struktura ta do pewnego stopnia wciąż przypomina tą pierwotną, tzn. uformowaną podczas pierwszego przejścia fazowego (Rys. 41f).



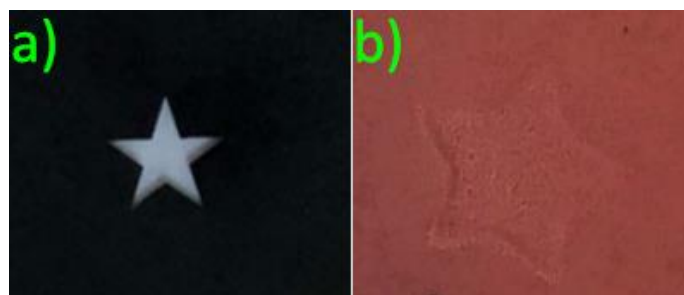
Rys. 41. Przejście fazowe w komórce z uprzednio uformowaną strukturą, a) struktura pierwotna w fazie nematycznej, b)-c) nukleacja fazy izotropowej w obszarach o małej koncentracji AuNPs, d) nukleacja fazy izotropowej w obszarach o dużej koncentracji AuNPs w odpowiednio wysokiej temperaturze, e) separacja faz, f) faza izotropowa z utworzoną nową strukturą

Podczas badań opisanych powyżej zauważony został wpływ natężenia lampy mikroskopu na temperaturę mieszaniny. Podczas gdy niska jasność lampy nie wpływała na pomiary, ustawienie dużego natężenia przy temperaturze stolika bliskiej temperaturze  $T_{NI}$  spowodowało lokalne przejście fazowe w oświetlonym obszarze na skutek rezonansu plazmonowego w nanocząstkach (lokalne zwiększenie temperatury na skutek absorpcji) (Rys. 42).



Rys. 42. Zdjęcie komórki ciekłokrystalicznej z widocznym obszarem, w którym uzyskane zostało lokalne przejście fazowe na skutek zwiększenia temperatury lampą mikroskopu (górny prawy róg)

Obserwacja tego zjawiska pociągnęła za sobą pytanie, czy możliwa jest kontrola tego procesu, tj. czy możliwe byłoby ‘zapisanie’ wybranego kształtu w ciekłym kryształcie domieszkowanym AuNPs. Efekt ten byłby bardzo interesujący np. dla tworzenia pewnego rodzaju pamięci optycznej. W celu przebadania tej teorii użyta została maska amplitudowa z kształtem pięcioramiennej gwiazdy (Rys. 43a). Maskę tę została umieszczona bezpośrednio na komórce ciekłokrystalicznej w stoliku grzewczym. Następnie temperatura została podniesiona do  $34.3^{\circ}\text{C}$ , tzn. temperatury niewiele poniżej  $T_{NI}$  dla badanej próbki ( $35.7^{\circ}\text{C}$ ). W kolejnym kroku lampa mikroskopu została wyłączona, ustawiono duże natężenie, po czym lampa została włączona na czas około 0.5 sekundy. W efekcie przejście fazowe odbyło się tylko na odsłoniętym obszarze i uzyskano obraz gwiazdy (Rys. 43b).



Rys. 43. Zdjęcie a) użytej maski amplitudowej oraz b) obrazu tej maski uzyskanego w komórce ciekłokrystalicznej

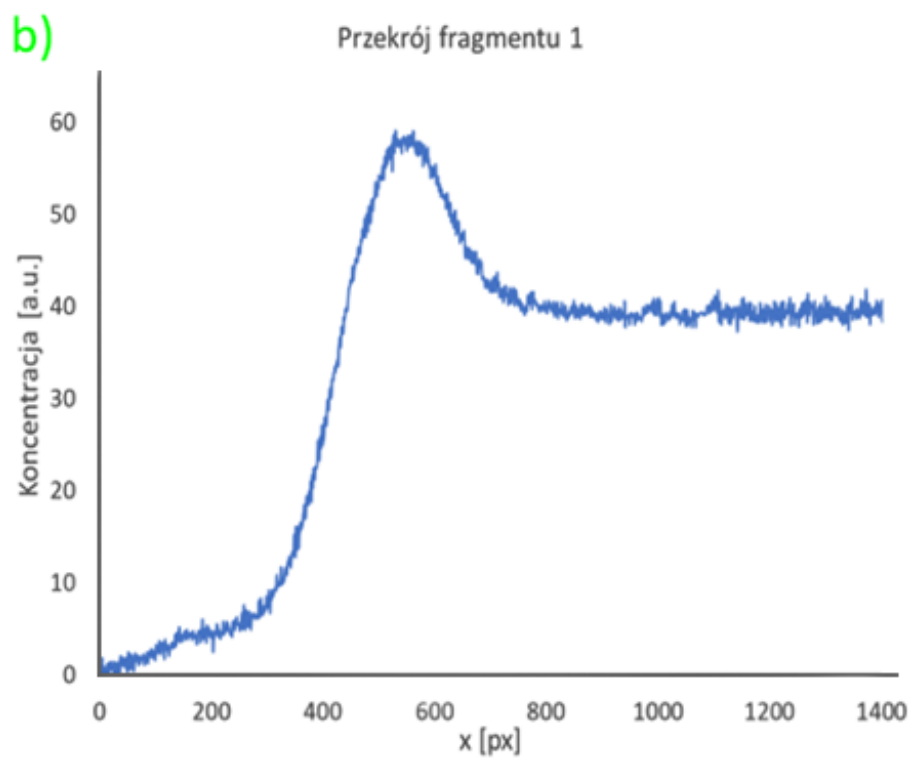
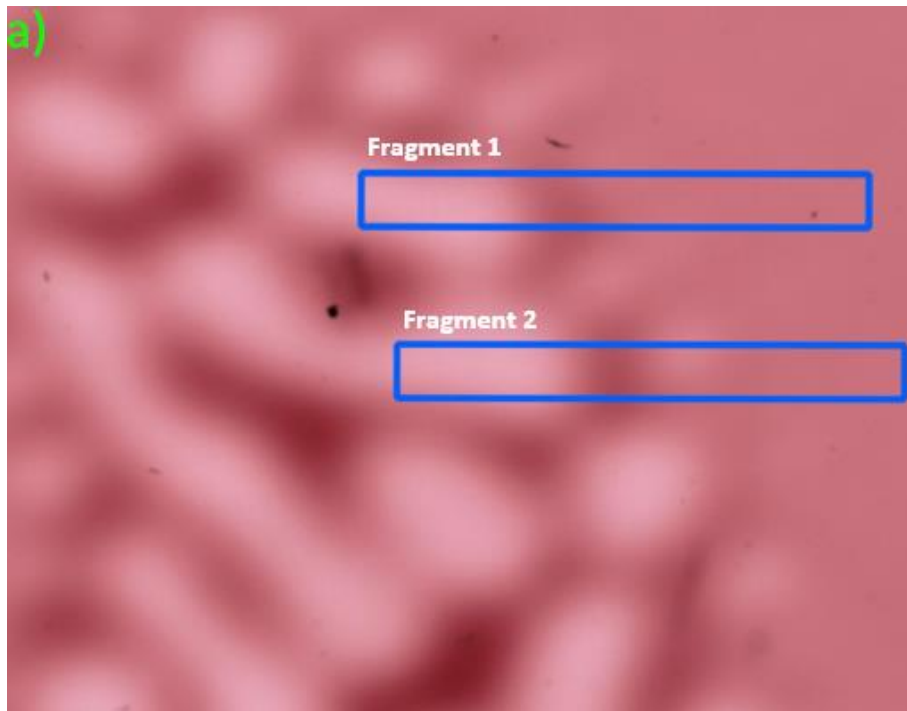
Na uzyskanym zdjęciu można zaobserwować, że obrazowanie to nie jest idealne, tzn. kształt gwiazdy nie jest wiernie oddany. Wynika to z dobrania zbyt długiego czasu naświetlania – temperatura ‘wniknęła’ w obszar zakryty maską. Efekt ten jest dobrze zilustrowany na Rys. 44, gdzie zbyt długie naświetlanie spowodowało całkowite zaburzenie obrazowanego kształtu.

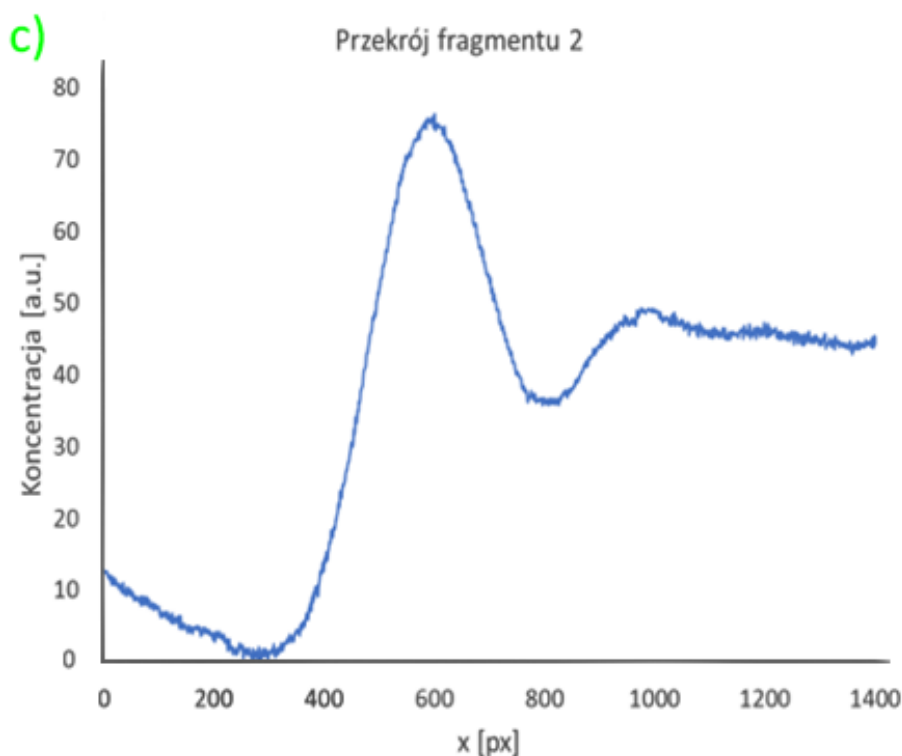


Rys. 44. Zaburzenie obrazowanego kształtu gwiazdy w wyniku zbyt długiego czasu naświetlania

Szczegółowa analiza odpowiedniego doboru czasu naświetlania i temperatury, oraz jakości zapisu obrazów została dokonana w pracy inżynierskiej, przeprowadzonej pod opieką autorki niniejszej pracy [105]. Warto tutaj zaznaczyć, że dzięki dyspersji nanocząstek w ciekłym kryształach proces ten jest całkowicie odwracalny.

Analizując struktury złożone z obszarów o dużej (ciemniejszy kolor) i małej (jaśniejszy kolor) koncentracji AuNPs (Rys. 45 u góry) można zaobserwować pewien stopień periodyczności. Ze względu na tę obserwację dokonano analizy profilu przekrojów małych odcinków obrazu (Rys. 45 na dole).





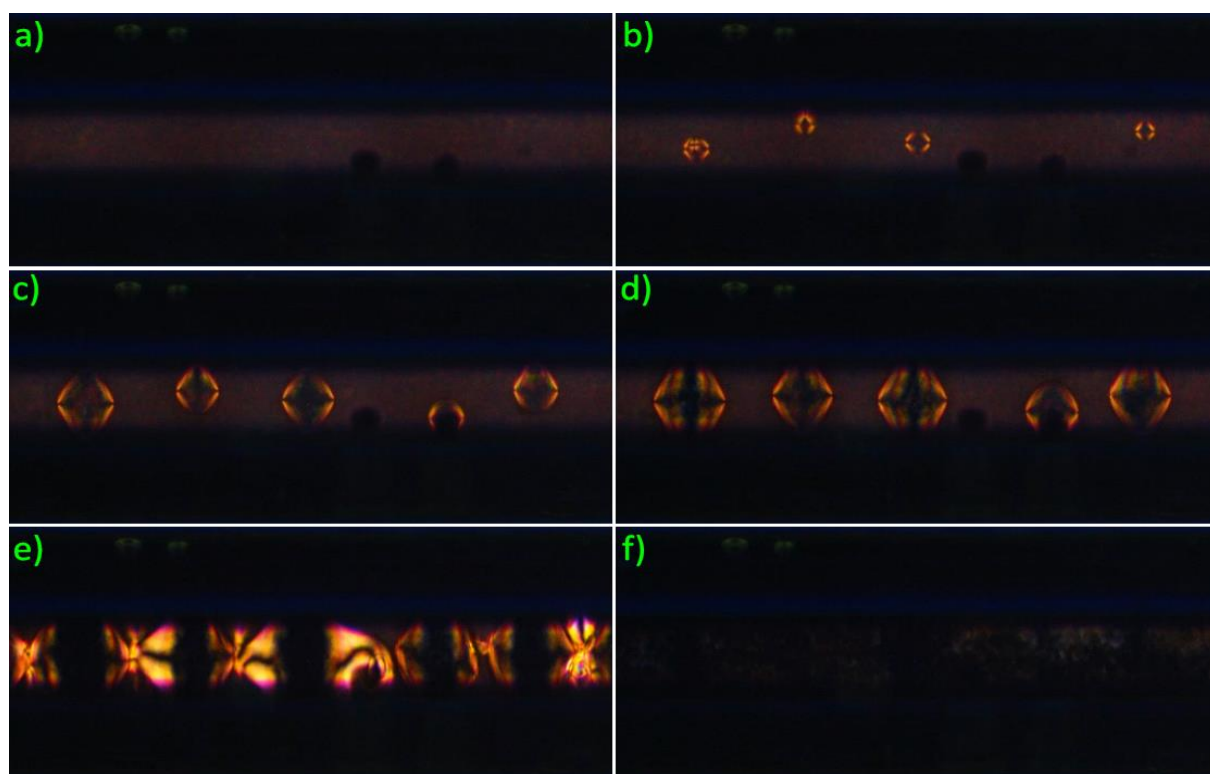
Rys. 45. a) Obraz uformowanej struktury z obszarów o dużej i małej koncentracji AuNPs z zaznaczonymi obszarami, z których wykonana została analiza (b-c)

Na uzyskanych wykresach można zaobserwować, że w okolicy obszarów, w których koncentracja nanocząstek jest zwiększona nie pojawiają się kolejne domeny bogate w nanocząstki. Jest to niemożliwe właśnie ze względu na dużą koncentrację AuNPs – temperatura przejścia fazowego jest w nich na tyle wysoka, że bez znacznego wzrostu (w temperaturze) kolejne domeny izotropowe mogą powstać tylko w obszarach z mniejszą koncentracją. Powoduje to powstawanie naprzemiennych obszarów z dużą i małą koncentracją AuNPs, które na skutek braku ograniczenia w dwóch wymiarach nie tworzą regularnych sieci. Ze względu na tę obserwację w kolejnym kroku badań postanowiono przebadać formowanie się struktur gdy narzucone zostanie im ograniczenie w postaci kapilary - geometrii jednowymiarowej.

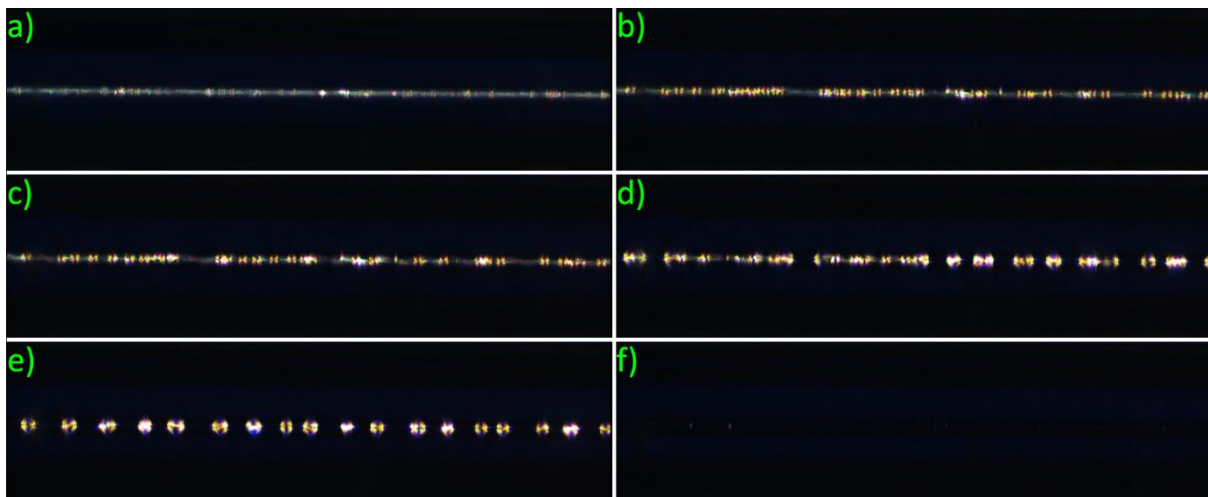
## 6.2 Badania w kapilarach o ustalonej średnicy

Rys. 46 przedstawia przebieg procesu separacji fazy w kapilarze 5CB o średnicy 60  $\mu\text{m}$ . W początkowej fazie formowanie struktury w kapilarze przypomina proces obserwowany w komórkach ciekłokrystalicznych. Domeny fazy izotropowej początkowo pojawiają się w dowolnych miejscach, podobnie jak w komórkach (Rys. 46b). Ich rozrastanie jest natomiast ograniczane przez średnicę kapilary (Rys. 46c-d). Kolejne domeny pojawiają się w obszarach

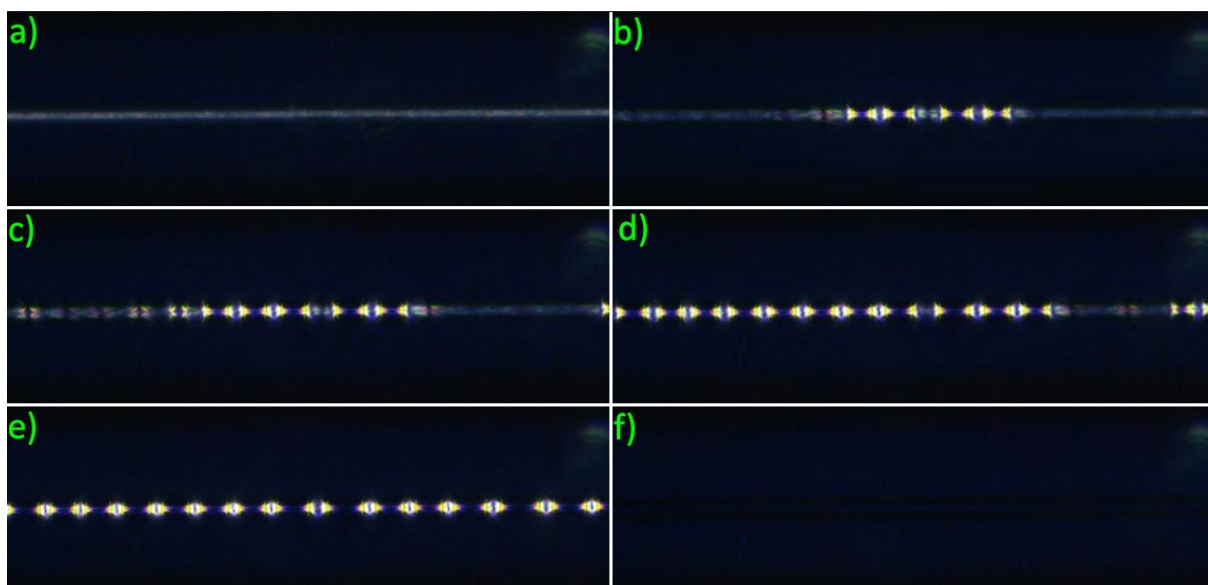
o zmniejszonej koncentracji AuNPs, tj. pomiędzy tymi, które były już wcześniej utworzone (Rys. 46c). W przypadku gdy różne domeny fazy izotropowej pojawią się w małej odległości od siebie dochodzi do ich połączenia. Jak było omawiane wcześniej, podczas rozrastania się fazy izotropowej nanocząstki są wypychane w taki sposób, że zostają one skoncentrowane w pozostającej fazie nematycznej. Z tego względu największa koncentracja AuNPs będzie znajdowała się na granicach faz. W obszarach o zwiększonej koncentracji AuNPs temperatura przejścia fazowego znacznie wzrasta, dlatego też pojawianie się kolejnych domen fazy izotropowej doprowadza do naprzemiennego sortowania faz nematycznej i izotropowej, tworząc periodyczną strukturę (Rys. 46e). Struktura ta nie ma idealnego okresu, ponieważ w niektórych przypadkach fluktuacja koncentracji nanocząstek powoduje powstanie kilku domen w małej odległości od siebie. Jednakże takie lokalne zaburzenia nie powodują znacznej zmiany okresu całej struktury. Efekt ten można dokładniej zaobserwować dla separacji fazy w kapilarach o mniejszych średnicach (Rys. 47 - Rys. 50).



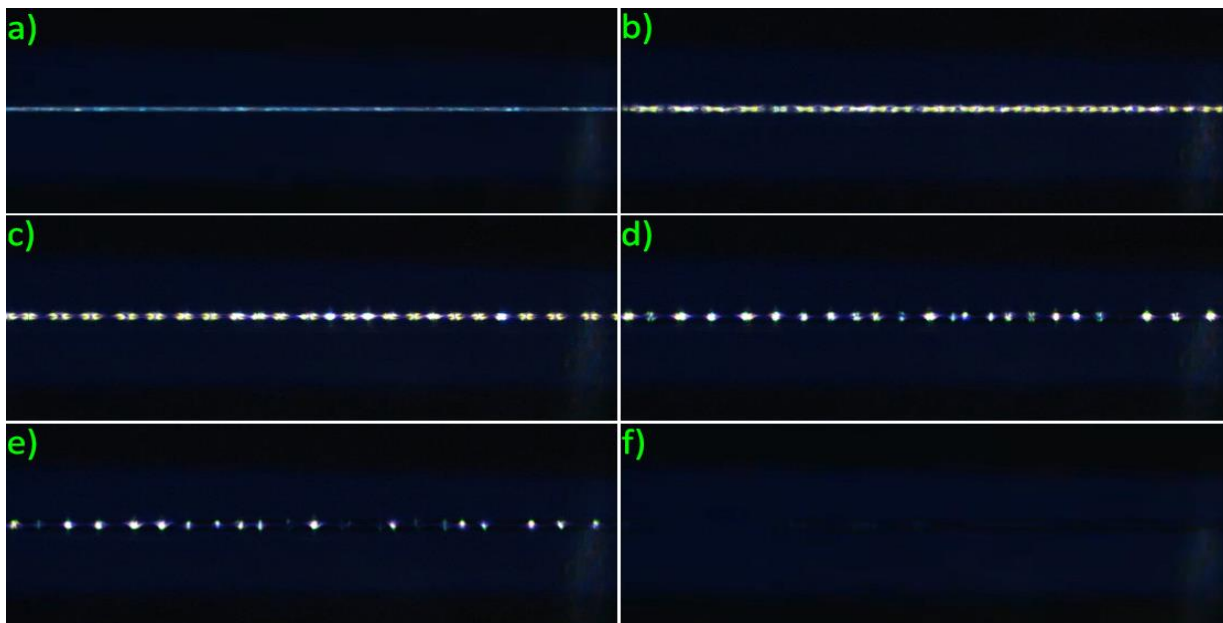
Rys. 46. Przejście fazowe w kapilarze o średnicy 60  $\mu\text{m}$ : a) faza nematyczna, b) pojawianie się pierwszych domen fazy izotropowej, c) rozrastanie domen fazy izotropowej, d) zatrzymanie rozrastania domen przez średnicę kapilary, e) separacja faz, f) faza izotropowa



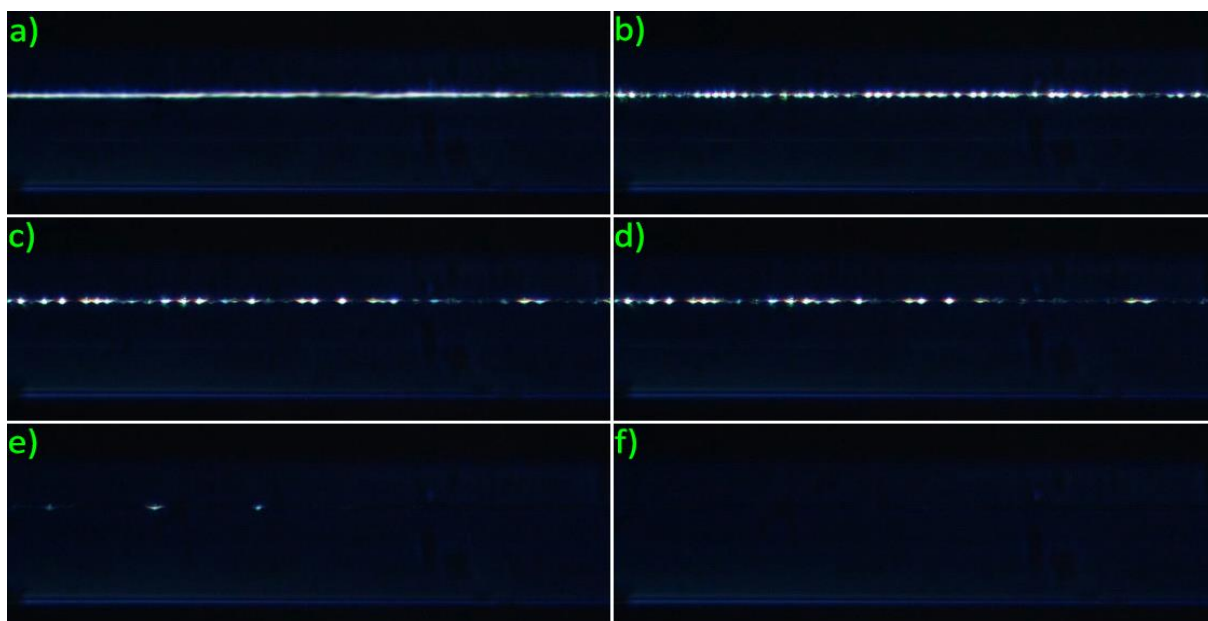
Rys. 47. Przejście fazowe w kapilarze o średnicy 20  $\mu\text{m}$ : a) faza nematyczna, b) pojawianie się pierwszych domen fazy izotropowej, c) rozrastanie domen fazy izotropowej, d) zatrzymanie rozrastania domen przez średnicę kapilary, e) separacja faz, f) faza izotropowa



Rys. 48. Przejście fazowe w kapilarze o średnicy 12  $\mu\text{m}$ : a) faza nematyczna, b) pojawianie się pierwszych domen fazy izotropowej, c) rozrastanie domen fazy izotropowej, d) zatrzymanie rozrastania domen przez średnicę kapilary, e) separacja faz, f) faza izotropowa



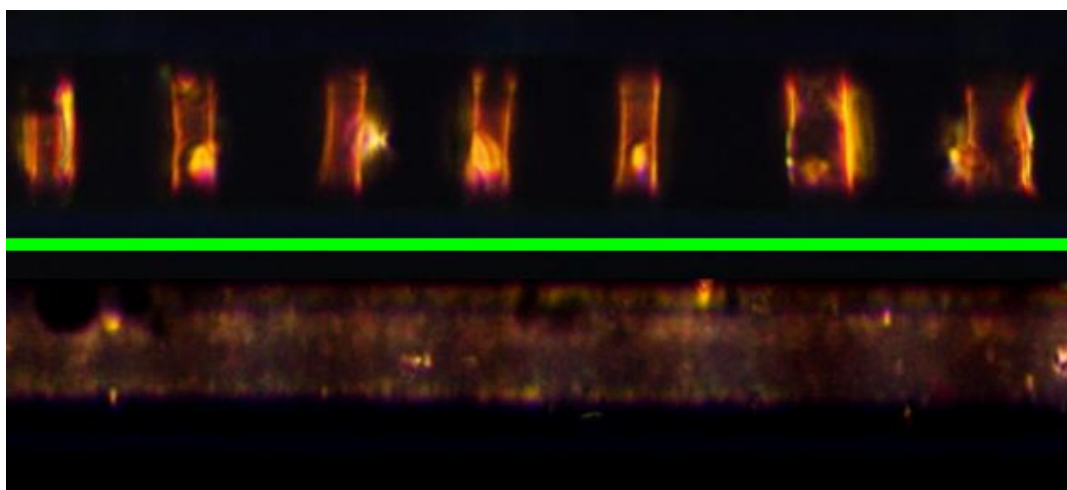
Rys. 49. Przejście fazowe w kapilarze o średnicy 6  $\mu\text{m}$ : a) faza nematyczna, b) pojawianie się pierwszych domen fazy izotropowej, c) rozrastanie domen fazy izotropowej aż do zatrzymania przez średnicę kapilary, d) separacja faz, e) przejście w pozostałych domenach fazy nematycznej f) faza izotropowa



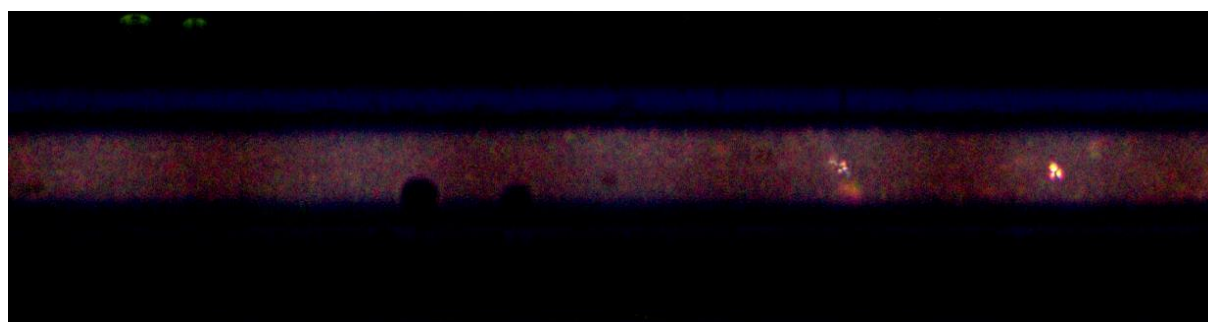
Rys. 50. Przejście fazowe w kapilarze o średnicy 3  $\mu\text{m}$ : a) faza nematyczna, b) pojawianie się pierwszych domen fazy izotropowej, c) rozrastanie domen fazy izotropowej aż do zatrzymania przez średnicę kapilary, d) separacja faz, e) przejście w pozostałych domenach fazy nematycznej f) faza izotropowa



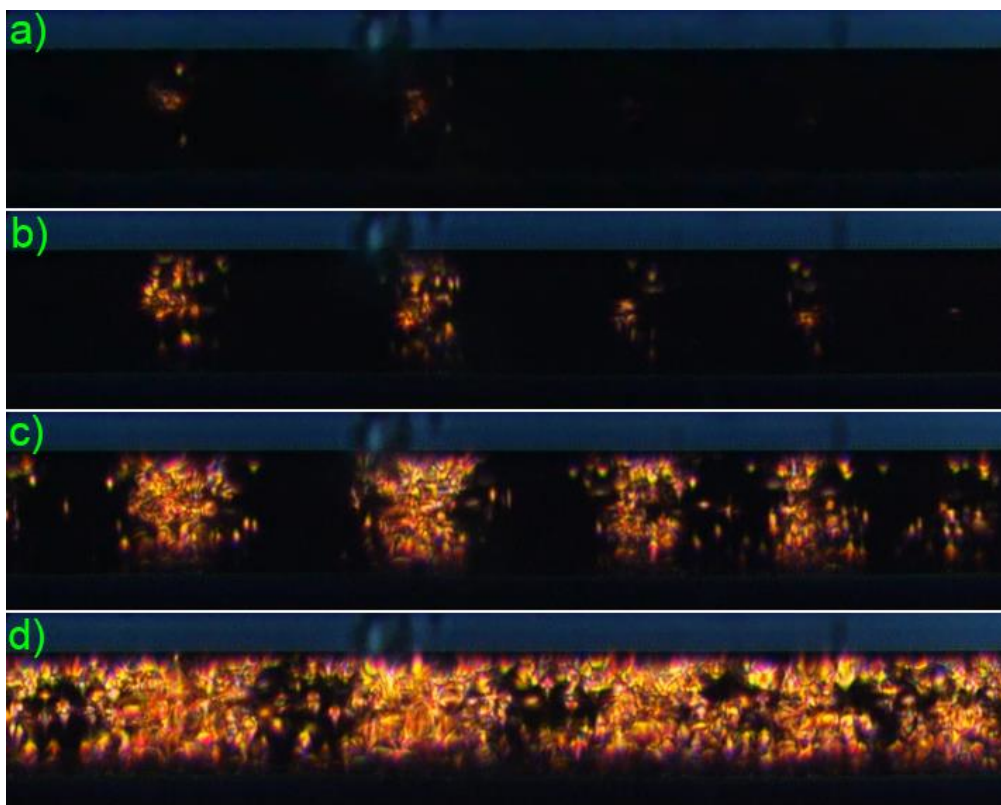
Opisany powyżej efekt zwiększania koncentracji AuNPs w domenach fazy nematycznej, która najdłużej przechodziła przez przejście fazowe został zaobserwowany po całkowitym ochłodzeniu mieszaniny z fazy izotropowej do fazy nematycznej. Na Rys. 51 znajduje się porównanie obrazu wytworzonej struktury oraz ochłodzonej kapilary w tym samym miejscu. Zwiększenie koncentracji AuNPs jest wyraźnie obserwowane w miejscach, gdzie najdłużej utrzymywała się faza nematyczna. Na Rys. 52 kontrast został zmieniony w taki sposób, aby wytworzona struktura z fluktuacji koncentracji AuNPs była dobrze widoczna (ciemniejszy kolor oznacza większą koncentrację). Zaobserwowany został również proces nukleacji fazy nematycznej podczas chłodzenia mieszaniny (Rys. 53). Na zdjęciu tym widać, że nukleacja zachodzi w okresowo rozłożonych obszarach ze zwiększoną koncentracją AuNPs.



Rys. 51. Porównanie obrazów mieszaniny w trakcie separacji fazy (u góry) oraz po całkowitym ochłodzeniu z fazy izotropowej do fazy nematycznej (u dołu)



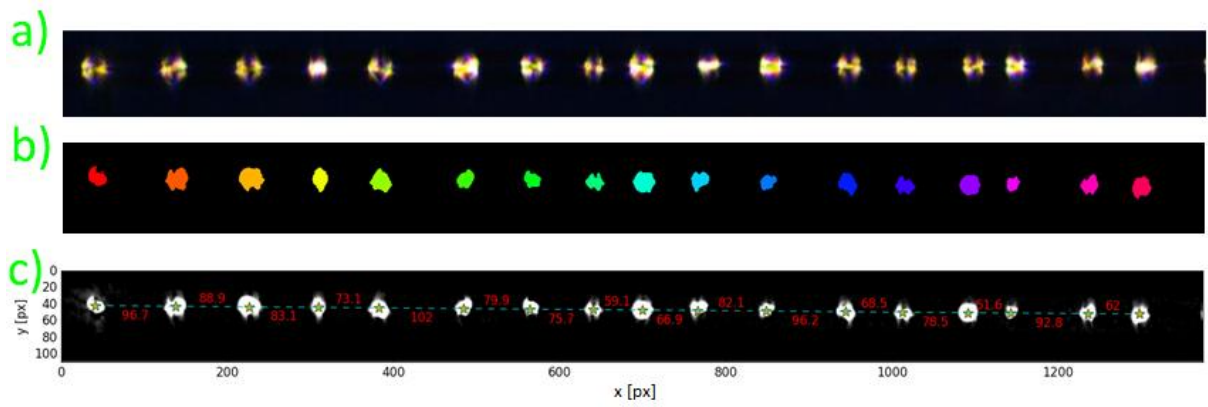
Rys. 52. Wytworzona struktura periodyczna ze zmian koncentracji AuNPs (ciemne obszary odpowiadają większej koncentracji AuNPs)



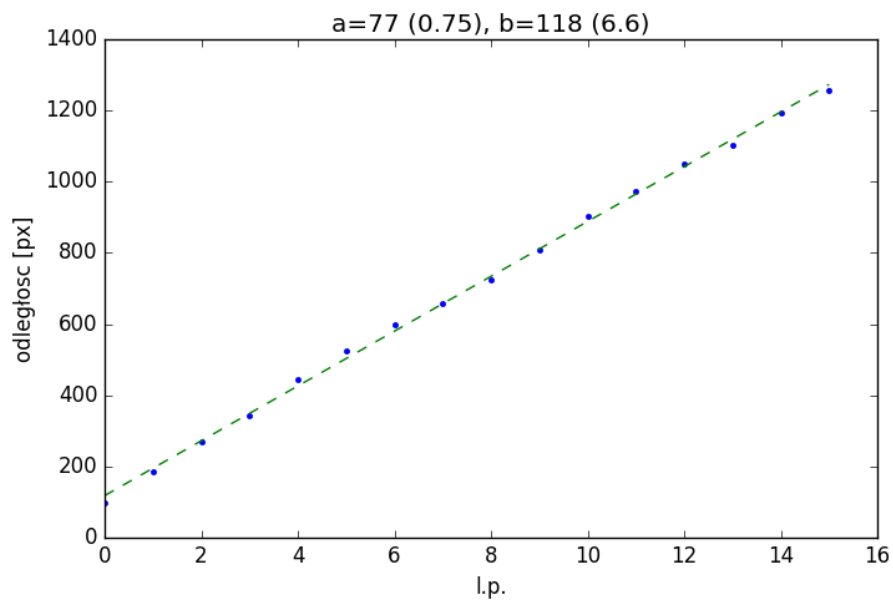
Rys. 53. Nukleacja fazy nematycznej podczas chłodzenia w kapilarze o średnicy 60  $\mu\text{m}$ : a) początek nukleacji fazy nematycznej, b) pojawianie się fazy nematycznej w kolejnych obszarach ze zwiększoną koncentracją AuNPs, c) separacja faz, d) pojawianie się fazy nematycznej w obszarach o niższej koncentracji AuNPs

Wyznaczanie okresu struktur odbywało się poprzez algorytm opisany poniżej, którego działanie zilustrowane jest na Rys. 54 oraz Rys. 55. Wyniki tej analizy przedstawione są w Tab. 8 oraz na Rys. 56 i Rys. 57.

- 1) Operacja progowania obrazu, erozji i dylatacji w celu wyostrenia domen nematycznych
- 2) Wyszukiwanie domen nematycznych poprzez poszukiwanie obszarów złączonych
- 3) Wyszukiwanie środka ciężkości domeny
- 4) Dopasowanie linii trendu (wypoziomowanie obrazu)
- 5) Rzutowanie środków ciężkości domen na linię
- 6) Obliczanie odległości między domenami
- 7) Dopasowanie liniowe  $ax + b$ , gdzie  $a$  to średnia odległość między domenami



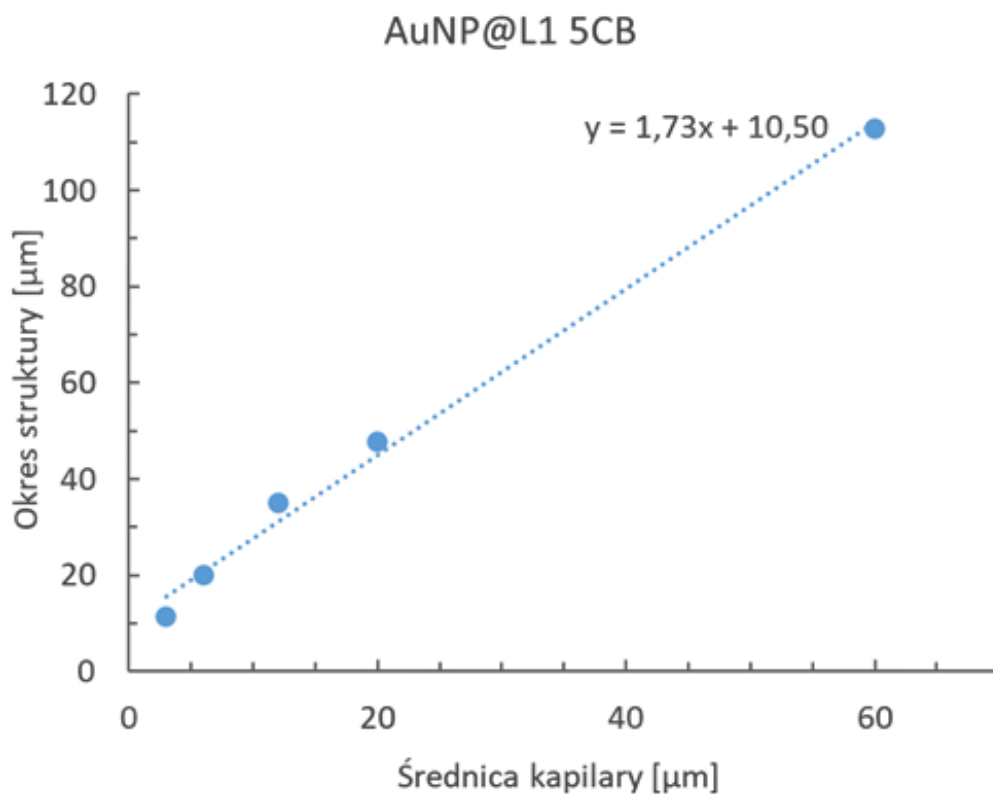
Rys. 54. Kolejne etapy działania algorytmu a) obraz wejściowy, b) obraz po operacjach 1-2, c) obraz po operacjach 3-6



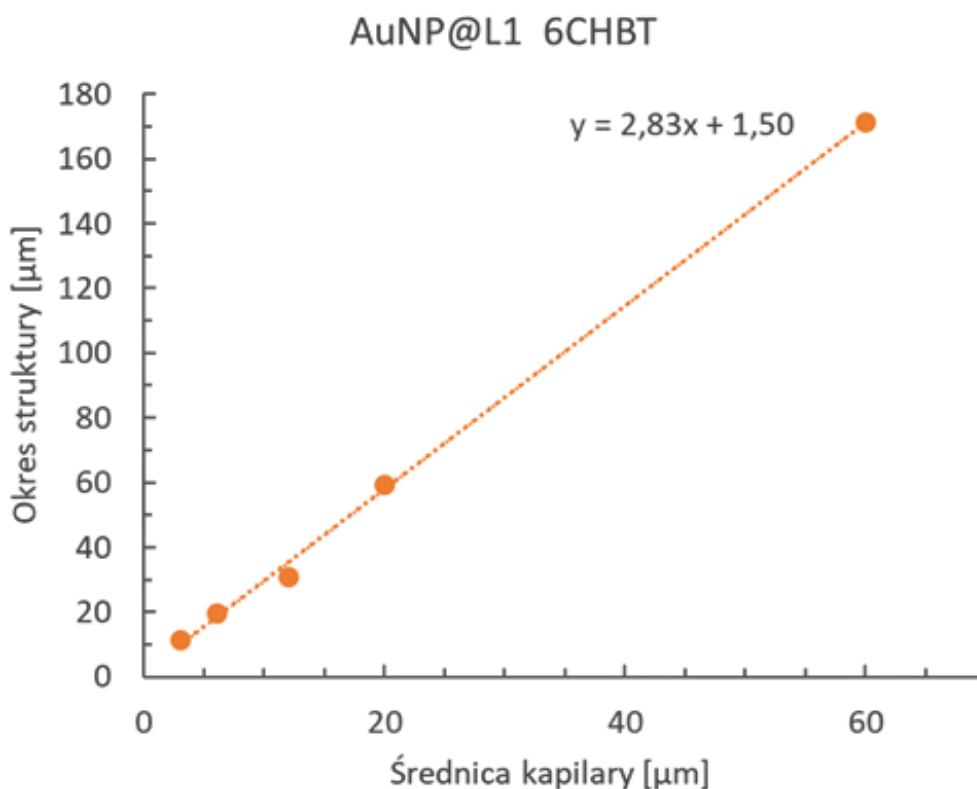
Rys. 55. Przykładowe otrzymane dopasowanie liniowe

Tab. 8. Uzyskane okresy struktur w zależności od średnicy kapilary

Średnica kapilary [μm]	Okres struktury [μm]	
	5CB	6CHBT
3	11,40 (0,09)	11,42 (0,09)
6	20,06 (0,12)	19,79 (0,09)
12	34,95 (0,24)	37,13 (0,48)
20	47,87 (0,44)	59,40 (1,00)
60	112,90 (5,00)	171,40 (4,20)

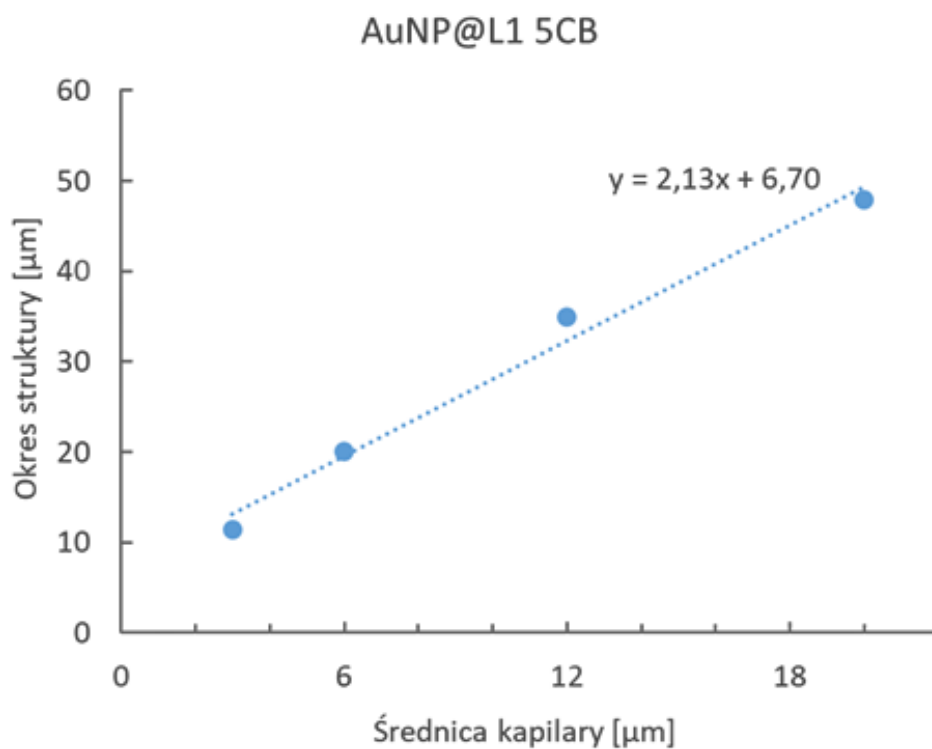


Rys. 56. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla mieszaniny AuNP@L1 z 5CB

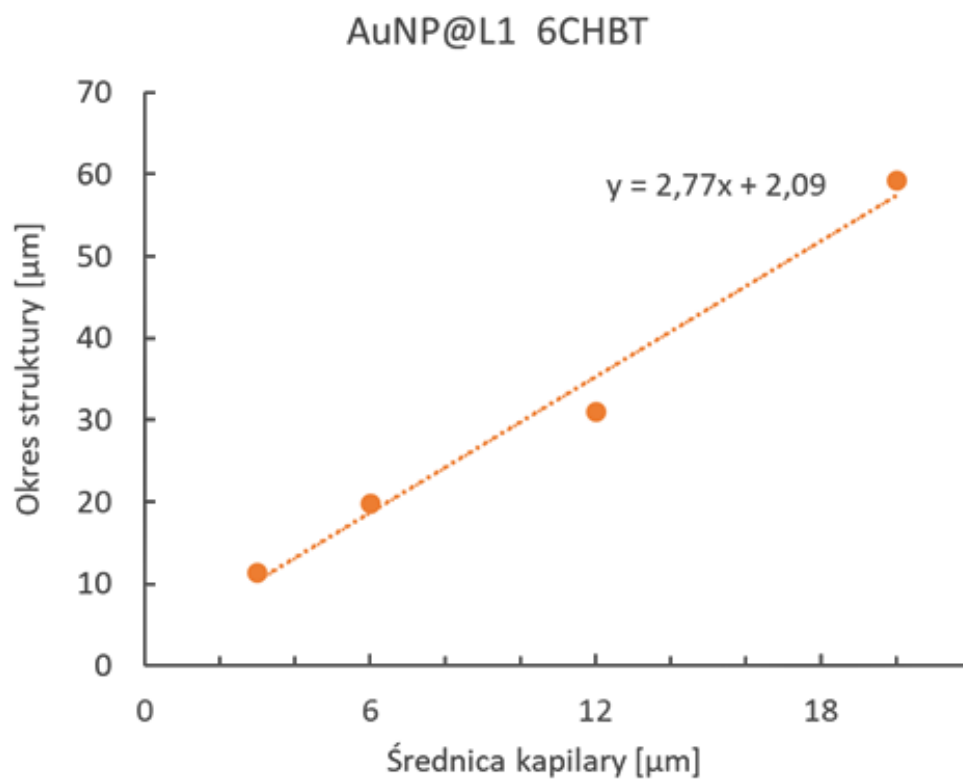


Rys. 57. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla mieszaniny AuNP@L1 z 6CHBT

Analizując otrzymane wyniki można wywnioskować, że zależność okresu wytworzonej struktury od średnicy kapilary jest w przybliżeniu liniowa. Na Rys. 56 można zaobserwować, że pomiar dla średnicy 60  $\mu\text{m}$  powoduje duże odchylenie. Istnieje możliwość, że jest to spowodowane dużą średnicą kapilary, w której mogą zachodzić dodatkowe efekty trójwymiarowe. Przykładem takiego efektu może być np. formowanie chiralnych defektów [106]. Ze względu na ten fakt oraz brak danych dla średnic kapilar z zakresu powyżej 20  $\mu\text{m}$ , a poniżej 60  $\mu\text{m}$  powyższe wykresy zostały ograniczone tylko dla kapilar o małych średnicach (Rys. 58 i Rys. 59). W przypadku mieszaniny AuNP@L1 z 5CB operacja ta powoduje znaczną zmianę nachylenia dopasowania liniowego, które wykazuje w przybliżeniu dwukrotną zmianę okresu struktury wraz ze zmianą średnicy kapilary.

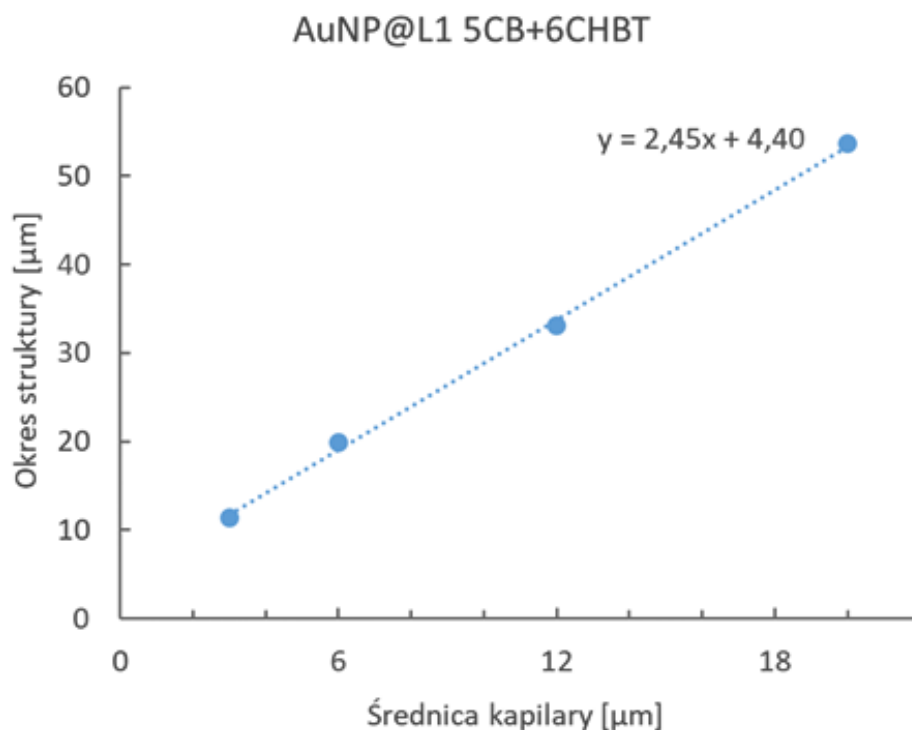


Rys. 58. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla mieszaniny AuNP@L1 z 5CB, zakres 6-20  $\mu\text{m}$



Rys. 59. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla mieszaniny AuNP@L1 z 6CHBT, zakres 6-20  $\mu\text{m}$

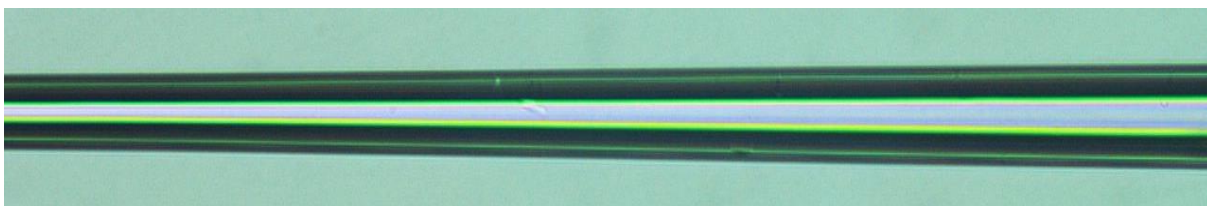
Wyniki uzyskane dla 5CB i 6CHBT wykazują podobne zachowanie (oraz zostały wykonane dla ustalonych średnic kapilar), więc zostały one zsumowane na pojedynczym wykresie (Rys. 60).



Rys. 60. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla mieszanin AuNP@L1 z 5CB i 6CHBT (suma), zakres 6-20  $\mu\text{m}$

### 6.3 Badania w kapilarze o ciągłej zmianie średnicy

Ze względu na zaobserwowaną zależność okresu struktury od średnicy kapilary pojawiła się teoria, że ciągła zmiana średnicy kapilary utworzyłaby ciągłą zmianę okresu struktury. W celu sprawdzenia tej teorii kapilara o średnicy 80  $\mu\text{m}$  została poddana procesowi przewężenia (poprzez rozciąganie horyzontalne). W wyniku otrzymano kapilarę przewężoną (przewężkę) o średnicy zmieniającej się od 6.8  $\mu\text{m}$  do 13.6  $\mu\text{m}$  w sposób ciągły (Rys. 61). Przewężka ta została wypełniona mieszaniną 5CB i AuNP@L1, po czym zostało przeprowadzone przejście fazowe tak samo, jak w kapilarach o ustalonych średnicach. Zdjęcie otrzymanej struktury znajduje się na Rys. 62.



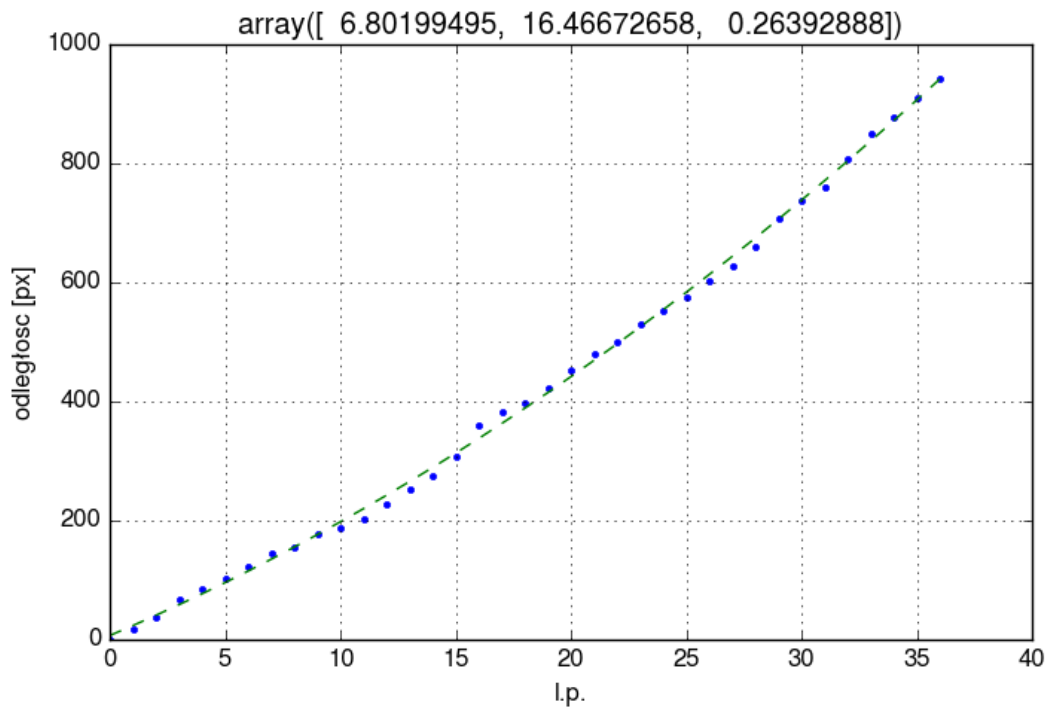
Rys. 61. Kapilara przewężana (przewężka)



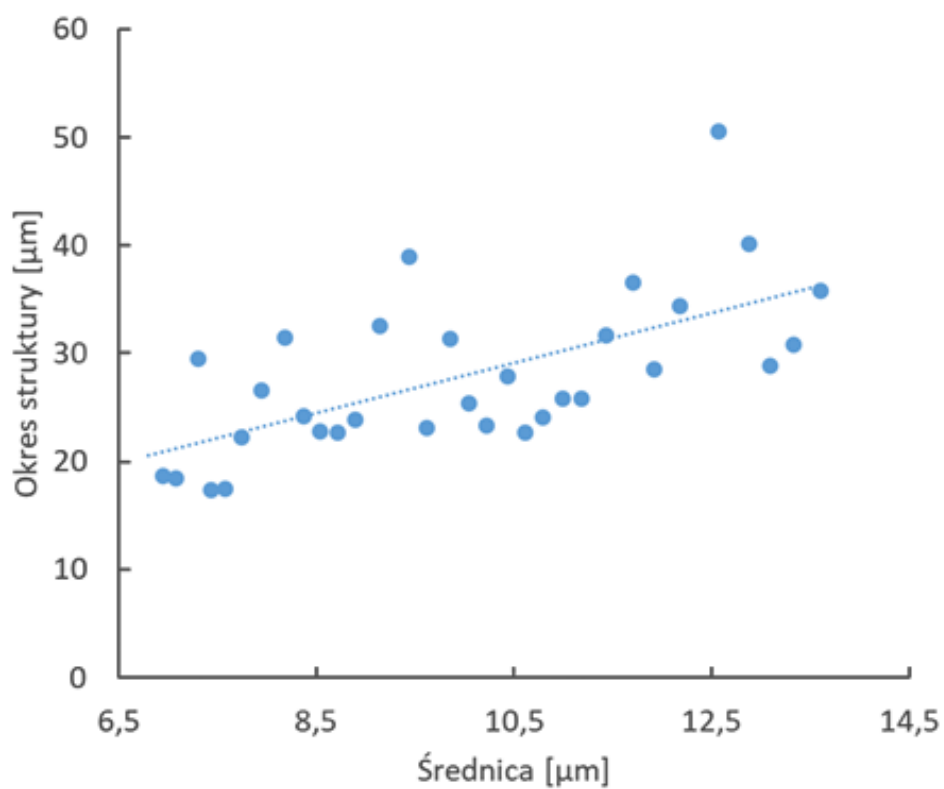
Rys. 62. Kapilara przewężana z mieszaniną w trakcie separacji faz

Struktura ta nie jest idealna, jednakże jak już zostało wspomniane wcześniej, lokalne odchylenia nie wpływają znacząco na całość struktury. Na Rys. 63 znajduje się wykres przedstawiający odległości między domenami nematycznymi. Na wykresie tym można zaobserwować, że zależność ta lekko odbiega od zależności liniowej. Natomiast Rys. 64 przedstawia zależność okresu struktury od średnicy przewężki. Widać pewne fluktuacje tego okresu, lecz widocznie wzrasta on wraz ze średnicą - z tego względu została przeprowadzona linia uśredniająca te wyniki.





Rys. 63. Wykres odległości między kolejnymi domenami fazy nematycznej w przewężce

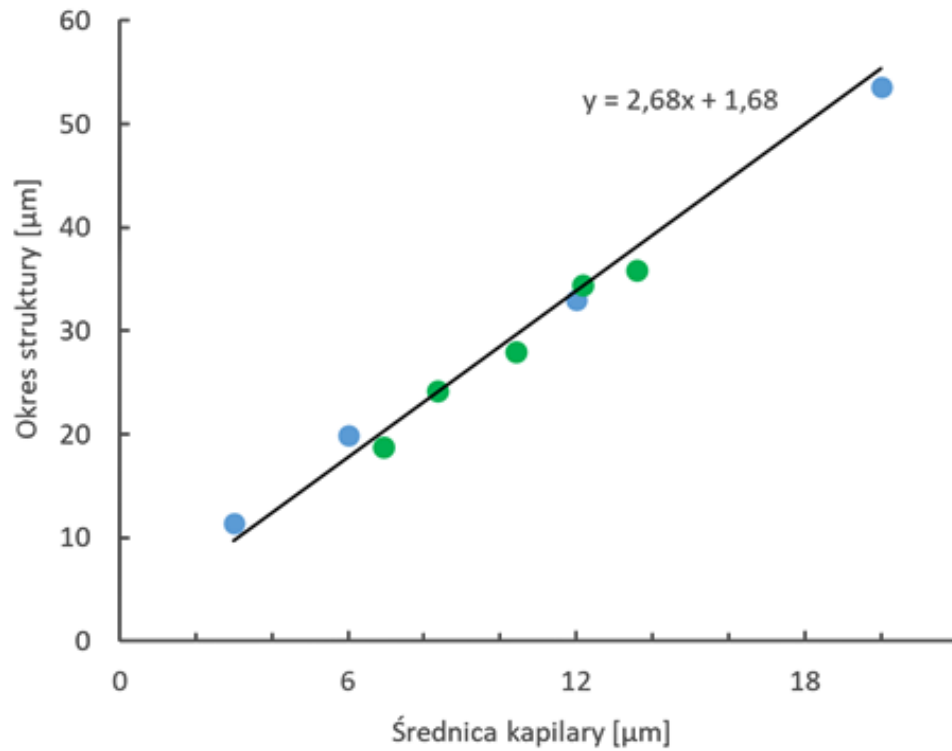


Rys. 64. Zależność okresu struktury od średnicy przewężki wraz z uśrednioną linią

## 6.4 Podsumowanie wyników badań separacji fazy

W przeprowadzonych badaniach udało się uzyskać periodyczną, samoorganizującą się strukturę w mieszaninach nematycznego ciekłego kryształu z nanocząstkami złota. Przedstawiona powyżej szczegółowa analiza zjawiska formowania się takiej struktury w geometrii dwuwymiarowej pozwoliła poczynić założenie o możliwości uzyskania periodycznych struktur, jeżeli mieszaniny zostaną wprowadzone do odpowiedniej geometrii. Założenie to zostało następnie przebadane poprzez umieszczanie domieszkowanych ciekłych kryształów w kapilarach (geometrii jednowymiarowej), co doprowadziło do uzyskania struktury, która ma charakter periodyczny. Następnie wykazana została zależność okresu tej struktury od średnicy kapilary. W zależności od użytej geometrii kapilary uzyskana struktura może mieć stałą lub zmienną długość okresu. Na Rys. 65 znajduje się porównanie zależności okresu struktury od średnicy kapilary dla kapilar o ustalonej średnicy (niebieskie punkty) oraz dla przewężki (zielone punkty). Punkty dla przewężki zostały uśrednione dla kilku przedziałów z Rys. 64 ze względu na ich fluktuacje wokół średniej. Dopasowana prosta jest uśrednieniem dla dopasowania przewężki. Można zaobserwować, że zależności okresu od średnicy dla obu typów kapilar są bardzo zbliżone do siebie – dla stałych średnic uśrednienie wyniosło 2.45, a dla przewężki 2.68.

Ze względu na duży kontrast współczynnika załamania w takiej strukturze istnieje podstawa do stwierdzenia, że jest ona jednowymiarowym kryształem fonicznym. Wyniki tych prac sugerują, że przeprowadzone obserwacje mogą posłużyć do uzyskania selektywnego odbicia Bragga. Możliwe, że uzyskane struktury pozwolą na obserwację w odbitym świetle selektywnych długości fal (kapilary o stałej średnicy) oraz o szerokim paśmie (kapilary o zmiennej średnicy).



Rys. 65. Zależność okresu struktury od średnicy kapilary dla kapilar o ustalonej średnicy (niebieskie punkty) oraz dla przewężki (zielone punkty). Linia oznacza uśrednioną zależność dla przewężki

## 7. Podsumowanie

W niniejszej pracy zaprezentowane zostały wyniki badań eksperymentalnych nad wpływem nanocząstek złota i ich pokrycia ligandowego na właściwości ciekłych kryształów w geometriach dwuwymiarowych i jednowymiarowych. W szczególności w badaniach tych uwzględnione zostało zjawisko separacji fazy i samoorganizacji. Przebadane zostało również polepszanie właściwości termooptycznych mieszanin ciekłego kryształu i nanocząstek w światłowodach fonicznych poprzez dodanie odpowiedniego związku ciekłokrystalicznego.

W pierwszej części pracy scharakteryzowano właściwości optyczne mieszanin ciekłych kryształów z nanocząstkami złota z mezogeniczną powłoką ligandową. Wyniki badań absorpcyjnych (UV-VIS) wykazały zachodzenie rezonansu plazmonowego w użytych nanocząstkach złota, objawiającego się jako silniejsza absorpcja fali świetlnej w przedziale 500-550 nm. W eksperymencie tym potwierdzono również jednorodność mieszanin. Ponadto badania w układzie skrzyżowanych polaryzatorów wykazały brak wpływu nanocząstek na dwójłomność ciekłego kryształu, co stoi w zgodności z teorią o dobrym dopasowaniu ligandów mezogenicznych do matrycy ciekłokrystalicznej.

Następnie zaprezentowane zostały wyniki badań właściwości termicznych mieszanin w komórkach ciekłokrystalicznych. W części tej otrzymano dalsze potwierdzenie porządkującego wpływu ligandów mezogenicznych na molekuly ciekłego kryształu, objawiającego się jako zwiększenie zarówno temperatury początku przejścia fazowego, jak i jego zakresu. Wraz z rosnącą koncentracją temperatura początku przejścia wzrosła z 35°C (czysty ciekły kryształ) o 0.2°C dla koncentracji 0.1% nanocząstek, 0.5°C dla koncentracji 0.2%, oraz o 0.7°C dla koncentracji 0.3%. Dla koncentracji tych zakres przejścia wzrósł z 0.1°C do (odpowiednio) 0.4°C, 0.5°C oraz 0.6°C.

Dalej przeprowadzone zostały eksperymenty nad właściwościami mieszanin ciekłych kryształów z nanocząstkami złota o pokryciach mezogenicznych umieszczonych w szklanych kapilarach. Zanotowany został wzrost temperatury przejścia fazowego wraz ze wzrostem średnicy kapilary, choć zmiany te nie były gwałtowne – różnica dla kapilar 20  $\mu\text{m}$  i 60  $\mu\text{m}$  wyniosła jedynie 0.2°C dla 5CB oraz 0.3°C dla 6CHBT.

Jednocześnie w tej części mieszanina ciekłego kryształu z nanocząstkami złota z alifatycznym pokryciem ligandowym zmodyfikowana została specjalnym materiałem ciekłokrystalicznym 5BCHBN. Materiał ten miał za zadanie rozszerzyć zakres pracy temperaturowej czujnika światłowodowego wypełnionego przygotowanymi mieszaninami, ponieważ ze względu na

użycie alifatycznych pokryć ligandowych dochodzi do obniżania temperatury przejścia fazowego. Na początku zbadane zostały temperatury przejścia fazowego w kapilarach szklanych, które wykazały zarówno wzrost jak i rozszerzenie zakresu przejścia. Sam dodatek 5BCHBN spowodował wzrost temperatury o  $5.6^{\circ}\text{C}$ , a dodatek nanocząstek skutkowało w obniżaniu tej temperatury – w przypadku najwyższej koncentracji nanocząstek było to  $0.8^{\circ}\text{C}$ . Zakres przejścia wzrósł natomiast z  $0.9^{\circ}\text{C}$  tylko dla dodatku 5BCHBN, do  $1.4^{\circ}\text{C}$  dla najwyższej domieszki. Wynik ten prowadził za sobą wniosek, że materiał 5BCHBN wzmacnia wpływ nanocząstek złota na uporządkowanie ciekłego kryształu (wprowadzanie zaburzeń orientacji). Następnie przygotowane mieszaniny przebadane zostały w światłowodach fonicznych. Uzyskane tendencje temperatur przejść fazowych stały w zgodności z wynikami otrzymanymi dla kapilar – temperatura początku przejścia wzrosła z  $40.1^{\circ}\text{C}$  (czysty ciekły kryształ) do  $44.5^{\circ}\text{C}$  dla dodatku 5BCHBN, a następnie spadła do  $42^{\circ}\text{C}$  dla najwyższej domieszki. Zakresy przejścia wyniosły natomiast odpowiednio  $0.5^{\circ}\text{C}$ ,  $1.3^{\circ}\text{C}$  oraz  $2.3^{\circ}\text{C}$ . Pomimo tego spadku temperatura z najwyższą domieszką nanocząstek wciąż była wyższa niż dla czystego ciekłego kryształu, więc założony wpływ materiału 5BCHBN został potwierdzony.

W następnej kolejności przedstawiony został szczegółowo efekt samoorganizacji mieszanin w struktury o dużej i niskiej koncentracji nanocząstek złota w komórkach ciekłokrystalicznych. Wykazano, że takie skupiska nanocząstek na skutek porządkowania molekuł ciekłego kryształu przez ligandy mezogeniczne modyfikują lokalną temperaturę przejścia fazowego, co doprowadza do wyraźnego odseparowania faz izotropowej i nematycznej. Obserwowana była nukleacja fazy nematycznej w obszarach o zwiększonej koncentracji nanocząstek oraz nukleacja fazy izotropowej w obszarach o niskiej koncentracji.

W trakcie opisanych powyżej badań zaobserwowano, że duże natężenie lampy mikroskopu polaryzacyjnego, w układzie którego wykonywane były pomiary może lokalnie zmienić temperaturę mieszaniny, tym samym indukując przejście w oświetlonym obszarze. Ze względu na ten fakt przeprowadzone zostały eksperymenty z użyciem maski amplitudowej, dzięki której udało się ‘zapisać’ w mieszaninie wybrany kształt – tzn. przejście fazowe zostało zapoczątkowane jedynie w nieosłoniętym obszarze poprzez podgrzanie układu do temperatury tuż przed przejściem fazowym, a następnie oświetleniem tego obszaru światłem o wysokim natężeniu. Na uwagę zasługuje fakt całkowitej odwracalności tego zjawiska, ze względu na dyspersję nanocząstek w ciekłym kryształ po upływie pewnego czasu.

Następnie przeprowadzono dla przygotowanych próbek mieszanin w kapilarach przejście fazowe, które w przypadku takiego ograniczenia geometrii do jednego wymiaru spowodowało

periodyczne ułożenie domen nematycznych i izotropowych podczas separacji fazy. Taki przebieg tego zjawiska sprawił, że po wyklarowaniu mieszaniny obserwowana była periodyczna struktura z obszarów o dużej i małej koncentracji nanocząstek, tzn. struktura o dużym kontraście współczynnika załamania światła. W wyniku otrzymano więc jednowymiarowy kryształ fotoniczny. Jednym ze sposobów potwierdzenia tej obserwacji było przeprowadzenie nukleacji fazy nematycznej w fazie izotropowej, która następowała w obszarach o dużej koncentracji nanocząstek. Przeprowadzone zostały pomiary i analiza okresów uzyskanych struktur. Wykazano około 2.5-krotną zależność okresu struktury od średnicy kapilary. Następnie przeprowadzony został analogiczny eksperyment w kapilarze o zmiennej średnicy (przewężce), w której uformowana została struktura o zmieniającym się okresie.

Wyniki przedstawione w pracy potwierdzają słuszność postawionej tezy:

*Możliwe jest uzyskanie samoorganizującej się struktury periodycznej mającej charakter jednowymiarowego kryształu fotonicznego w mieszaninach nanocząstek złota i nematycznego ciekłego kryształu. Zjawisko to zachodzi bez względu na typ nematycznego ciekłego kryształu, a okres tej struktury zależy od średnicy kapilary. Możliwy jest wpływ na właściwości termooptyczne nematycznych ciekłych kryształów poprzez domieszkowanie nanocząstkami złota z odpowiednio przygotowanym pokryciem ligandowym. W zależności od rodzaju tego pokrycia istnieje możliwość zwiększania lub zmniejszania temperatury przejścia fazowego i jego zakresu.*

Kolejnym etapem badań przedstawionych w niniejszej pracy mogłoby być wnikliwe przebadanie wpływu odpowiednio zaprojektowanego hybrydowego pokrycia ligandowego na właściwości mieszanin nanocząstek z ciekłymi kryształami. Pokrycie to mogłoby być zaprojektowane w taki sposób, aby uzyskać jak najlepsze dopasowanie nanocząstek do matrycy ciekłokrystalicznej. Dodatkowo sprawdzony może zostać wpływ na formowanie struktury periodycznej różnego rodzaju nanocząstek, tj. wytworzonych z innego metalu czy o różnych średnicach.

Następnym kierunkiem badań byłaby teoretyczna analiza procesu separacji fazy, która pozwoliłaby na dogłębne zrozumienie tego zjawiska. Analiza ta pomogłaby zapewne w lepszej kontroli nad 'zapisywaniem' kształtów w komórkach ciekłokrystalicznych, co być może przyczyniłoby do powstania pewnego rodzaju pamięci optycznej. Przedstawione w niniejszej pracy badania formowania struktur w przewężkach mogą być wstępem do dokładniejszych

rozważań, w których mogą zostać użyte różne rodzaje ciekłych kryształów, oraz różne koncentracje nanocząstek i różne średnice przewęzek. Dodatkowo wytwarzanie struktur mogłoby zostać przebadane w otworkach światłowodu fotonicznego. Wymienione powyżej badania mogłyby przyczynić się do powstania odwracalnych struktur periodycznych o zmiennym okresie, co otworzyłoby nowe możliwości dla technologii światłowodowych.

## Bibliografia

1. Lehmann, O. On the Flowing Crystals. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **1889**, 4, 462–472.
2. Adamczyk, A. *Niezwykły stan materii. Ciekłe kryształy*; Wiedza Powszechna: Warszawa, 1979; ISBN 83-214-0004-3.
3. Khoo, I.-C. *Liquid Crystals*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007; ISBN 9780470084038.
4. de Gennes, P.G.; Prost, J.; Pelcovits, R. The Physics of Liquid Crystals. *Phys. Today* **1995**, 48, 70–71, doi:10.1063/1.2808028.
5. Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*; Cambridge University Press, 1992; ISBN 9780521417471.
6. Luckhurst, G.R.; Zannoni, C. Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? *Nature* **1977**, 267, 412–414, doi:10.1038/267412b0.
7. Gramsbergen, E.F.; Longa, L.; de Jeu, W.H. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition. *Phys. Rep.* **1986**, 135, 195–257, doi:10.1016/0370-1573(86)90007-4.
8. Chen, R.H. Liquid Crystal Displays: Fundamental Physics and Technology. *Liq. Cryst. Displays Fundam. Phys. Technol.* **2011**, doi:10.1002/9781118084359.
9. Ball, J.M.; Majumdar, A. Nematic Liquid Crystals: From Maier-Saupe to a Continuum Theory. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, 525, 1–11, doi:10.1080/15421401003795555.
10. de Gennes, P.-G.; DES CRISTAUX LIQUIDES, G.D. Dynamics of Fluctuations in Nematic Liquid Crystals. *Simple Views Condens. Matter* **2003**, 70–77, doi:10.1142/9789812564849\_0008.
11. Moses, T.; Reeves, J.; Pirondi, P. Fluctuations near a phase transition in liquid crystals. *Am. J. Phys.* **2007**, 75, 220–225, doi:10.1119/1.2410017.
12. Ratajczyk, F. *Dwójłomność i polaryzacja optyczna*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2000; ISBN 8370854656.
13. Yang, D.K.; Wu, S.T. Fundamentals of Liquid Crystal Devices. *Fundam. Liq. Cryst. Devices* **2006**, 1–378, doi:10.1002/0470032030.
14. Rutkowska, K.A.; Orzechowski, K.; Sierakowski, M. Wedge-cell technique as a simple



- and effective method for chromatic dispersion determination of liquid crystals. *Photonics Lett. Pol.* **2016**, *8*, 51–53, doi:10.4302/plp.2016.2.08.
15. Jones, L.P. Alignment properties of liquid crystals. *Handb. Vis. Disp. Technol.* **2012**, *3*, 1387–1401, doi:10.1007/978-3-540-79567-4\_7.2.2.
  16. Ermakov, S.; Beletskii, A.; Eismont, O.; Nikolaev, V. Brief Review of Liquid Crystals. **2016**, 37–56, doi:10.1007/978-3-319-20349-2\_2.
  17. Dierking, I. Textures of Liquid Crystals. *Textures Liq. Cryst.* **2003**, doi:10.1002/3527602054.
  18. Hoogboom, J.; Rasing, T.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M. LCD alignment layers. Controlling nematic domain properties. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1305–1314, doi:10.1039/b510579j.
  19. Ishihara, S.; Wakemoto, H.; Nakazima, K.; Matsuo, Y. The effect of rubbed polymer films on the liquid crystal alignment. *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 669–675, doi:10.1080/02678298908033202.
  20. Kahn, F.J. Orientation of liquid crystals by surface coupling agents. *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 386–388, doi:10.1063/1.1654684.
  21. Knight, J.C.; Birks, T.A.; Russell, P.S.J.; Atkin, D.M. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1547, doi:10.1364/ol.21.001547.
  22. Buczynski, R. Photonic crystal fibers. *Acta Phys. Pol. A* **2004**, *106*, 141–167, doi:10.12693/APhysPolA.106.141.
  23. Joannopoulos, J.D.; Johnson, S.G.; Winn, J.N.; Meade, R.D. Photonic crystals: Molding the flow of light. *Photonic Cryst. Molding Flow Light (Second Ed.* **2011**.
  24. Poli, F.; Cucinotta, A.; Selleri, S. *Photonic crystal fibers: properties and applications*; Springer Netherlands, 2007; Vol. 470; ISBN 9781402063251.
  25. Woliński, T.R.; Ertman, S.; Lesiak, P.; Domański, A.W.; Czapla, A.; Dąbrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wójcik, J. Photonic liquid crystal fibers - A new challenge for fiber optics and liquid crystals photonics. *Opto-electronics Rev.* **2006**, *14*, 329–334, doi:10.2478/s11772-006-0045-6.
  26. Woliński, T.R.; Szymańska, A.; Nasiłowski, T.; Karpierz, M.A.; Kujawski, A.;

- Dąbrowski, R. Propagation effects in liquid crystal-core optical fiber waveguides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *321*, 113–124, doi:10.1080/10587259808025080.
27. Woliński, T.R.; Szaniawska, K.; Bondarczuk, K.; Lesiak, P.; Domański, A.W.; Dąbrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wójcik, J. Propagation properties of photonic crystal fibers filled with nematic liquid crystals. *Opto-electronics Rev.* **2005**, *13*, 177–182.
28. Wolinski, T.R.; Szaniawska, K.; Ertman, S.; Lesiak, P.; Domanski, A.W.; Dabrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wojcik, J. Influence of temperature and electrical fields on propagation properties of photonic liquid-crystal fibres. *Meas. Sci. Technol.* **2006**, *17*, 985–991, doi:10.1088/0957-0233/17/5/S08.
29. Szaniawska, K.; Wolinski, T.R.; Ertman, S.; Lesiak, P.; Domanski, A.W.; Dabrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wojcik, J. Temperature tuning in photonic liquid crystal fibers. *Liq. Cryst. Opt. Appl.* **2005**, *5947*, 594705, doi:10.1117/12.622279.
30. Nielsen, K.; Noordegraaf, D.; Sørensen, T.; Bjarklev, A.; Hansen, T.P. Selective filling of photonic crystal fibres. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2005**, *7*, L13–L20, doi:10.1088/1464-4258/7/8/102.
31. Green, M.; Madden, S.J. Low loss nematic liquid crystal cored fiber waveguides. *Appl. Opt.* **1989**, *28*, 5202, doi:10.1364/ao.28.005202.
32. Oh, Y.-H.; Kwon, M.-S.; Shin, S.-Y.; Choi, S.; Oh, K. In-line polarization controller that uses a hollow optical fiber filled with a liquid crystal. *Opt. Lett.* **2004**, *29*, 2605, doi:10.1364/ol.29.002605.
33. Ertman, S.; Srivastava, A.K.; Chigrinov, V.G.; Chychłowski, M.S.; Woliński, T.R. Patterned alignment of liquid crystal molecules in silica micro-capillaries. *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 1–6, doi:10.1080/02678292.2012.725869.
34. Lorenz, A.; Kitzrow, H.-S.; Schwuchow, A.; Kobelke, J.; Bartelt, H. Photonic crystal fiber with a dual-frequency addressable liquid crystal: behavior in the visible wavelength range. *Opt. Express* **2008**, *16*, 19375, doi:10.1364/oe.16.019375.
35. Kitzrow, H.S.; Liu, B.; Xu, F.; Crooker, P.P. Effect of chirality on liquid crystals in capillary tubes with parallel and perpendicular anchoring. *Phys. Rev. E - Stat. Physics*,

- Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1996**, *54*, 568–575, doi:10.1103/PhysRevE.54.568.
36. Chychłowski, M.S.; Woliński, T.R. Splay orientation in a capillary. *Photonics Lett. Pol.* **2010**, *2*, 180–182, doi:10.4302/plp.2010.4.13.
37. Chychłowski, M.S.; Ertman, S.; Tefelska, M.M.; Woliński, T.R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Yaroshchuk, O. Photo-induced orientation of nematic liquid crystals in microcapillaries. *Acta Phys. Pol. A* **2010**, *118*, 1100–1103, doi:10.12693/APhysPolA.118.1100.
38. Chychłowski, M.; Yaroshchuk, O.; Kravchuk, R.; Woliński, T. Liquid crystal alignment in cylindrical microcapillaries. *Opto-electronics Rev.* **2012**, *20*, 47–52, doi:10.2478/s11772-012-0002-5.
39. Ertman, S.; Wolinski, T.R.; Szaniawska, K.; Lesiak, P.; Domanski, A.W.; Dabrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wojcik, J. Influence of electrical field on light propagation in microstructured liquid crystal fibers. *Photonic Cryst. Fibers* **2005**, *5950*, 59501D, doi:10.1117/12.622148.
40. Jánossy, I.; Lloyd, A.D.; Wherrett, B.S. Anomalous Optical Freedericksz Transition in an Absorbing Liquid Crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1990**, *179*, 1–12, doi:10.1080/00268949008055354.
41. Jánossy, I. Optical reorientation in dye-doped liquid crystals. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **1999**, *8*, 361–377, doi:10.1142/S0218863599000254.
42. Simoni, F.; Francescangeli, O.; Reznikov, Y.; Slussarenko, S. Dye-doped liquid crystals as high-resolution recording media. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 549, doi:10.1364/ol.22.000549.
43. Rajaram, C. V.; Hudson, S.D.; Chien, L.C. Morphology of Polymer-Stabilized Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2300–2308, doi:10.1021/cm00060a018.
44. Dierking, I. Polymer Network-Stabilized Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 167–181.
45. Stamatoiu, O.; Mirzaei, J.; Feng, X.; Hegmann, T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline nanoparticles. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 331–394, doi:10.1007/128\_2011\_233.

46. Cytodiagnostics Gold Nanoparticles Available online: <https://www.cytodiagnostics.com/pages/gold-nanoparticles>.
47. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 908–931, doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
48. Biswas, A.; Bayer, I.S.; Biris, A.S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170*, 2–27, doi:10.1016/j.cis.2011.11.001.
49. Schmid, G. Metal Nanoparticles, Organization & Applications of. *Encycl. Inorg. Chem.* **2006**, doi:10.1002/0470862106.ia305.
50. Sardar, R.; Funston, A.M.; Mulvaney, P.; Murray, R.W. Gold nanoparticles: Past, present, and future. *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851, doi:10.1021/la9019475.
51. Cytodiagnostics Gold Nanoparticle Properties Available online: <https://www.cytodiagnostics.com/pages/gold-nanoparticle-properties>.
52. Vincenzo, A.; Roberto, P.; Marco, F.; Onofrio, M.M.; Maria Antonia, I.; Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O.M.; Iati, M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 203002, doi:10.1088/1361-648X/aa60f3.
53. Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, V.M. Nanoparticles in liquid crystals: Synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 483–508, doi:10.1007/s10904-007-9140-5.
54. Shivakumar, U.; Mirzaei, J.; Feng, X.; Sharma, A.; Moreira, P.; Hegmann, T. Nanoparticles: Complex and multifaceted additives for liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1495–1514, doi:10.1080/02678292.2011.605477.
55. Pandey, A.S.; Dhar, R.; Kumar, S.; Dabrowski, R. Enhancement of the display parameters of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 115–120, doi:10.1080/02678292.2010.530695.
56. Choudhary, A.; Singh, G.; Biradar, A.M. Advances in gold nanoparticle–liquid crystal composites. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7743–7756, doi:10.1039/C4NR01325E.
57. Khatua, S.; Manna, P.; Chang, W.; Tcherniak, A.; Friedlander, E.; Zubarev, E.R.; Link,

- S. Plasmonic Nanoparticles–Liquid Crystal Composites. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7251–7257, doi:10.1021/jp907923v.
58. Atorf, B.; Funck, T.; Hegmann, T.; Kempter, S.; Liedl, T.; Martens, K.; Mühlenbernd, H.; Zentgraf, T.; Zhang, B.; Kitzerow, H.; et al. Liquid crystals and precious metal: from nanoparticle dispersions to functional plasmonic nanostructures. *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1929–1947, doi:10.1080/02678292.2017.1359692.
59. Orlandi, S.; Benini, E.; Miglioli, I.; Evans, D.R.; Reshetnyak, V.; Zannoni, C. Doping liquid crystals with nanoparticles. A computer simulation of the effects of nanoparticle shape. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 2428–2441, doi:10.1039/c5cp05754j.
60. Bednarska, K.; Oszwa, P.; Bartosewicz, B.; Jankiewicz, B.; Lesiak, P.; Ertman, S.; Woliński, T.R.T.R. Enhancement of thermal and electro-optical properties of photonic crystal fibers infiltrated with a modified 6CHBT nematic liquid crystal doped with gold nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **2019**, *98*, 109419, doi:10.1016/j.optmat.2019.109419.
61. Kopčanský, P.; Tomašovičová, N.; Koneracká, M.; Timko, M.; Mitróová, Z.; Závišová, V.; Éber, N.; Fodor-Csorba, K.; Tóth-Katona, T.; Vajda, A.; et al. Structural phase transition in liquid crystal doped with gold nanoparticles. *Acta Phys. Pol. A* **2010**, *118*, 988–989, doi:10.12693/APhysPolA.118.988.
62. Krishna Prasad, S.; Vijay Kumar, M.; Shilpa, T.; Yelamaggad, C. V. Enhancement of electrical conductivity, dielectric anisotropy and director relaxation frequency in composites of gold nanoparticle and a weakly polar nematic liquid crystal. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 4453–4462, doi:10.1039/c3ra45761c.
63. Anderson, V.J.; Terentjev, E.M.; Meeker, S.P.; Crain, J.; Poon, W.C.K. Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids 1. Phase separation and morphology. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 11–20, doi:10.1007/PL00013680.
64. Copič, M.; Mertelj, A.; Buchnev, O.; Reznikov, Y. Coupled director and polarization fluctuations in suspensions of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2007**, *76*, doi:10.1103/PhysRevE.76.011702.
65. Lesiak, P.; Bednarska, K.; Lewandowski, W.; Wójcik, M.; Polakiewicz, S.; Bagiński, M.; Osuch, T.; Markowski, K.; Orzechowski, K.; Makowski, M.; et al. Self-Organized, One-Dimensional Periodic Structures in a Gold Nanoparticle-Doped Nematic Liquid

- Crystal Composite. *ACS Nano* **2019**, *13*, 10154–10160, doi:10.1021/acsnano.9b03302.
66. Mirzaei, J.; Urbanski, M.; Kitzerow, H.S.; Hegmann, T. Hydrophobic gold nanoparticles via silane conjugation: Chemically and thermally robust nanoparticles as dopants for nematic liquid crystals. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2013**, *371*, doi:10.1098/rsta.2012.0256.
  67. Hakobyan, M.R.; Ghandevosyan, A.A.; Hakobyan, R.S.; Chilingaryan, Y.S. On the stability of homogeneous orientation in the plane-parallel cell of a liquid crystal doped with nanoparticles. *J. Contemp. Phys.* **2014**, *49*, 196–201, doi:10.3103/S1068337214050028.
  68. Bisoyi, H.K.; Kumar, S. Liquid-crystal nanoscience: An emerging avenue of soft self-assembly. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306–319, doi:10.1039/b901793n.
  69. Pratibha, R.; Park, K.; Smalyukh, I.I.; Park, W. Tunable optical metamaterial based on liquid crystal-gold nanosphere composite. *Opt. Express* **2009**, *17*, 19459, doi:10.1364/oe.17.019459.
  70. NanoComposix Gold Nanoparticles: Spheres Available online: <https://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-spheres#target>.
  71. Choudhary, A.; Singh, G.; Biradar, A.M. Advances in gold nanoparticle-liquid crystal composites. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7743–7756, doi:10.1039/c4nr01325e.
  72. Vardanyan, K.K.; Sita, D.M.; Walton, R.D.; Saidel, W.M.; Jones, K.M. Cyanobiphenyl liquid crystal composites with gold nanoparticles. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 259–273, doi:10.1039/c2ra21220j.
  73. Siarkowska, A.; Chychłowski, M.; Budaszewski, D.; Jankiewicz, B.; Bartosewicz, B.; Wolinski, T.R. Thermo- and electro-optical properties of photonic liquid crystal fibers doped with gold nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2790–2801, doi:10.3762/bjnano.8.278.
  74. Budaszewski, D.; Siarkowska, A.; Chychłowski, M.; Jankiewicz, B.; Bartosewicz, B.; Dąbrowski, R.; Woliński, T.R. Nanoparticles-enhanced photonic liquid crystal fibers. *J. Mol. Liq.* **2018**, *267*, 271–278, doi:10.1016/j.molliq.2017.12.080.
  75. Budaszewski, D.; Chychłowski, M.; Budaszewska, A.; Bartosewicz, B.; Jankiewicz, B.; Woliński, T.R. Enhanced efficiency of electric field tunability in photonic liquid crystal

- fibers doped with gold nanoparticles. *Opt. Express* **2019**, *27*, 14260, doi:10.1364/oe.27.014260.
76. Saliba, S.; Mingotaud, C.; Kahn, M.L.; Marty, J.D. Liquid crystalline thermotropic and lyotropic nanohybrids. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6641–6661, doi:10.1039/c3nr01175e.
77. Krishna Prasad, S.; Sandhya, K.L.; Nair, G.G.; Hiremath, U.S.; Yelamaggad, C. V.; Sampath, S. Electrical conductivity and dielectric constant measurements of liquid crystal-gold nanoparticle composites. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1121–1125, doi:10.1080/02678290600930980.
78. Qi, H.; Kinkead, B.; Marx, V.M.; Zhang, H.R.; Hegmann, T. Miscibility and alignment effects of mixed monolayer cyanobiphenyl liquid-crystal-capped gold nanoparticles in nematic cyanobiphenyl liquid crystal hosts. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1211–1218, doi:10.1002/cphc.200800765.
79. Kanayama, N.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A.; Ikeda, T. Distinct thermodynamic behaviour of a mesomorphic gold nanoparticle covered with a liquid-crystalline compound. *Chem. Commun.* **2001**, *1*, 2640–2641, doi:10.1039/b108909a.
80. Lewandowski, W.; Gorecka, E. Liquid crystals from mesogens containing gold nanoparticles. *Liq. Cryst. with Nano Microparticles* **2016**, *2–2*, 571–602, doi:10.1142/9789814619264\_0016.
81. Nealon, G.L.; Greget, R.; Dominguez, C.; Nagy, Z.T.; Guillon, D.; Gallani, J.L.; Donnio, B. Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 349–370, doi:10.3762/bjoc.8.39.
82. Dintinger, J.; Tang, B.J.; Zeng, X.; Liu, F.; Kienzler, T.; Mehl, G.H.; Ungar, G.; Rockstuhl, C.; Scharf, T. A self-organized anisotropic liquid-crystal plasmonic metamaterial. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1999–2004, doi:10.1002/adma.201203965.
83. Communication, P.; Boudon, J.; Vonlanthen, M.; Scharf, T.; Deschenaux, R. Liquid-Crystalline Thiol- and Disulfide-Based Dendrimers for the Functionalization of Gold Nanoparticles. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *91*, 2321–2337.
84. Draper, M.; Saez, I.M.; Cowling, S.J.; Gai, P.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Guillon, D.; Goodby, J.W. Self-assembly and shape morphology of liquid crystalline gold metamaterials. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1260–1278, doi:10.1002/adfm.201001606.

85. Milette, J.; Toader, V.; Reven, L.; Lennox, R.B. Tuning the miscibility of gold nanoparticles dispersed in liquid crystals via the thiol-for-DMAP reaction. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9043–9050, doi:10.1039/c1jm10553a.
86. Milette, J.; Toader, V.; Soulé, E.R.; Lennox, R.B.; Rey, A.D.; Reven, L. A molecular and thermodynamic view of the assembly of gold nanoparticles in nematic liquid crystal. *Langmuir* **2013**, *29*, 1258–1263, doi:10.1021/la304189n.
87. Milette, J.; Cowling, S.J.; Toader, V.; Lavigne, C.; Saez, I.M.; Bruce Lennox, R.; Goodby, J.W.; Reven, L. Reversible long range network formation in gold nanoparticle - Nematic liquid crystal composites. *Soft Matter* **2012**, *8*, 173–179, doi:10.1039/c1sm06604h.
88. Lewandowski, W.; Fruhnert, M.; Mieczkowski, J.; Rockstuhl, C.; Górecka, E. Dynamically self-assembled silver nanoparticles as a thermally tunable metamaterial. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, doi:10.1038/ncomms7590.
89. Lewandowski, W.; Jaczak, K.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J. Control of gold nanoparticle superlattice properties via mesogenic ligand architecture. *Langmuir* **2013**, *29*, 3404–3410, doi:10.1021/la3043236.
90. Lewandowski, W.; Wójcik, M.; Górecka, E. Metal nanoparticles with liquid-crystalline ligands: Controlling nanoparticle superlattice structure and properties. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1283–1295, doi:10.1002/cphc.201301194.
91. Binder, K.; Fratzl, P. Spinodal Decomposition. In *Phase Transformations in Materials*; Kostorz, G., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001; pp. 409–480.
92. Gupta, R.; Mauri, R.; Shinnar, R. Phase separation of liquid mixtures in the presence of surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2418–2424, doi:10.1021/ie9807699.
93. Reyes, C.G.; Baller, J.; Araki, T.; Lagerwall, J.P.F. Isotropic-isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal-solvent mixtures. *Soft Matter* **2019**, *15*, 6044–6054, doi:10.1039/c9sm00921c.
94. West, J.L. Phase Separation of Liquid Crystals in Polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1988**, *157*, 427–441, doi:10.1080/00268948808080247.
95. Machlin, E.S. Heterophase and Homophase Fluctuations. *An Introd. to Asp. Thermodyn. Kinet. Relev. to Mater. Sci.* **2007**, 159–183, doi:10.1016/b978-008046615-6/50021-7.



96. Sheng, P.; Priestley, E.B. The Landau-de Gennes Theory of Liquid Crystal Phase Transitions. In *Introduction to Liquid Crystals*; 1975; pp. 143–201.
97. Matsuyama, A.; Hirashima, R. Phase separations in liquid crystal-colloid mixtures. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, doi:10.1063/1.2823737.
98. Loudet, J.C.; Barois, P.; Auroy, P.; Keller, P.; Richard, H.; Poulin, P. Colloidal structures from bulk demixing in liquid crystals. *Langmuir* **2004**, *20*, 11336–11347, doi:10.1021/la048737f.
99. Muševič, I.; Škarabot, M.; Tkalec, U.; Ravnik, M.; Žumer, S. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects. *Science (80-. )*. **2006**, *313*, 954–958, doi:10.1126/science.1129660.
100. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802, doi:10.1039/C39940000801.
101. Abuleil, M.J.; Abdulhalim, I. Birefringence measurement using rotating analyzer approach and quadrature cross points. *Appl. Opt.* **2014**, *53*, 2097, doi:10.1364/ao.53.002097.
102. Li, J.; Wu, S.T. Extended Cauchy equations for the refractive indices of liquid crystals. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 896–901, doi:10.1063/1.1635971.
103. Lesiak, P.; Budaszewski, D.; Bednarska, K.; Wójcik, M.; Sobotka, P.; Chychłowski, M.; Woliński, T.R. Thermal optical nonlinearity in photonic crystal fibers filled with nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles. *Nonlinear Opt. Appl. X* **2017**, 10228, 102280N, doi:10.1117/12.2263978.
104. Richard, P.S. Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 33101.
105. Sitkiewicz, A. Projekt i budowa układu do zapisu periodycznych struktur w zawiesinie nanocząstek złota w ciekłych kryształach, Politechnika Warszawska, 2020.
106. Jeong, J.; Kang, L.; Davidson, Z.S.; Collings, P.J.; Lubensky, T.C.; Yodh, A.G. Chiral structures from achiral liquid crystals in cylindrical capillaries. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, E1837–E1884, doi:10.1073/pnas.1423220112.

## Lista publikacji autorki

### Publikacje w czasopismach z listy JCR

#### Związane z rozprawą:

1. **Bednarska, K.**; Oszwa, P.; Bartosewicz, B.; Jankiewicz, B.; Lesiak, P.; Ertman, S.; Woliński, T.R.T.R. Enhancement of thermal and electro-optical properties of photonic crystal fibers infiltrated with a modified 6CHBT nematic liquid crystal doped with gold nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **2019**, *98*, 109419, doi:10.1016/j.optmat.2019.109419.

2. Lesiak, P.; **Bednarska, K.**; Lewandowski, W.; Wójcik, M.; Polakiewicz, S.; Bagiński, M.; Osuch, T.; Markowski, K.; Orzechowski, K.; Makowski, M.; et al. Self-Organized, One-Dimensional Periodic Structures in a Gold Nanoparticle-Doped Nematic Liquid Crystal Composite. *ACS Nano* **2019**, *13*, 10154–10160, doi:10.1021/acsnano.9b03302.

#### Niezwiązane z rozprawą:

3. **Bednarska, K.**; Sobotka, P.; Woliński, T.R.; Zakręcka, O.; Pomianek, W.; Nocoń, A.; Lesiak, P. Hybrid Fiber Optic Sensor Systems in Structural Health Monitoring in Aircraft Structures. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 2249, doi:10.3390/ma13102249.

4. Lesiak, P.; **Bednarska, K.**; Małkowski, K.; Kozłowski, Ł.; Wróblewska, A.; Sobotka, P.; Dydek, K.; Boczkowska, A.; Osuch, T.; Anuszkiewicz, A.; et al. UV sensor based on fiber bragg grating covered with graphene oxide embedded in composite materials. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1–10, doi:10.3390/s20195468.

5. Nikoniuk, D.; **Bednarska, K.**; Sienkiewicz, M.; Krzesiński, G.; Olszyna, M.; Dähne, L.; Woliński, T.R.T.R.; Lesiak, P. Polymer Fibers Covered by Soft Multilayered Films for Sensing Applications in Composite Materials. *Sensors (Switzerland)*. **2019**, *19*, 4052, doi:10.3390/s19184052.

## Publikacje spoza listy JCR oraz wystapienia konferencyjne

### Zwiazane z rozprawa:

6. **Bednarska, K.**; Lesiak, P.; Sitkiewicz, A.; Woliński, T.R. Pattern formation in a gold nanoparticles-doped nematic liquid crystal composite by optical methods. In Proceedings of the 15th Conference INTEGRATED OPTICS-Sensors, Sensing Structures and Methods IOS'2020; 2020.

7. Woliński, T.R.; Ertman, S.; Rutkowska, K.; Budaszewski, D.; Sala-Tefelska, M.; Chychłowski, M.; Orzechowski, K.; **Bednarska, K.**; Lesiak, P. Photonic liquid crystal fibers – 15 years of research activities at the Warsaw University of Technology. *Photonics Lett. Pol.* **2019**, *11*, doi:10.4302/plp.v11i2.907.

8. **Bednarska, K.**; Budaszewska, A.; Budaszewski, D.; Chychłowski, M.; Ertman, S.; Lesiak, P.; Oszwa, P.; Bartosewicz, B.; Jankiewicz, B.; Dbrowski, R.; et al. Enhanced electric field sensing with metallic nanoparticles-doped photonic liquid crystal fibers. In Proceedings of the Seventh European Workshop on Optical Fibre Sensors; SPIE, 2019; Vol. 11199, p. 58.

9. **Bednarska, K.**; Lesiak, P.; Orzechowski, K.; Osuch, T.; Markowski, K.; Wójcik, M.; Lewandowski, W.; Woliński, T.R. Self-organizing, one-dimensional periodic structures in 5CB doped with gold nanoparticles. In Proceedings of the 13th Conference INTEGRATED OPTICS-Sensors, Sensing Structures and Methods IOS'2018; 2018.

10. Lesiak, P.; Budaszewski, D.; **Bednarska, K.**; Wójcik, M.; Sobotka, P.; Chychłowski, M.; Woliński, T.R. Thermal optical nonlinearity in photonic crystal fibers filled with nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles. *Nonlinear Opt. Appl. X* **2017**, *10228*, 102280N, doi:10.1117/12.2263978.

### Niezwiązane z rozprawa:

11. Ertman, S.; **Bednarska, K.**; Czapla, A.; Woliński, T.R. Photonic liquid crystal fibers tuning by four electrode system produced with 3D printing technology. *24th Int. Conf. Opt. Fibre Sensors* **2015**, *9634*, 96345F, doi:10.1117/12.2195189.