



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

«Μελέτη Τάξης Προσανατολισμού στον Υγρό
Κρύσταλλο 4 - n - *pentyloxyphenyl*4 - n - *octyloxybenzoate*
και το Υβριδικό του Σύστημα με Κβαντικές Τελείες
CdSe - ZnS μέσω φασματοσκοπίας *Raman* Πολωμένου
Φωτός και Δεδομένων Διπλοθλαστικότητας»

Συγγραφή:
Χριστίνα ΚΥΡΟΥ

Ακαδημαϊκός Εβιβλέπων:
Δρ. Γιάννης ΡΑΪΠΤΗΣ

Ερευνητικός Εβιβλέπων:
Δρ. Ιωάννης ΛΕΛΙΔΗΣ

Αθήνα 2015

Στους γονείς μου ,

Ευχαριστίες

Για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας , τις θερμότερες ευχές μου οφείλω στους επιβλέποντες καθηγητές μου κυρίους Γιάννη Ράπτη και Ιωάννη Λελίδη για την τιμή που μου έκαναν να συνεργαστώ μαζί τους , όσο και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσαν σε όλα τα στάδια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Ιωάννη Λελίδη για την κατασκευή των υδροκρυσταλλικών συστημάτων καθώς και για τη βοήθεια που μου προσέφερε στο πλαίσιο των πειραμάτων μικροσκοπίας πολωμένου φωτός που διεξήχθησαν στο τμήμα Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τις τεράστιες γνώσεις του που μοιράστηκε μαζί μου , καθώς και για τη βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχε , όπως και για την υπομονή με την οποία αντιμετώπισε όλους τους προβληματισμούς μου σε όλα τα στάδια αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Γιάννη Ράπτη για τη μεγάλη βοήθεια που μου προσέφερε στα πλαίσια διεξαγωγής των πειραμάτων φασματοσκοπίας *Raman* με τη διάταξη *micro – Raman* της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου , καθώς και για το μέρος των ατέλευτων γνώσεών του που μου μετέδωσε.

Του χρωστάω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ για όλες τις συζητήσεις μας πάνω σε κάθε απορία μου , καθώς και για την υπομονή και καλή του διάθεση σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισα.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω την κυρία Ζεργιώτη και τον κύριο Κυρίτση για την τιμή που μου κάνουν να αποτελέσουν τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ , οφείλω και στην υποψήφια διδάκτωρ Μαριάνθη Παναγοπούλου για την πολύτιμη βοήθειά της καθώς και για την τεράστια ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχε.

Θα ήθελα επιπλέον , να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη που μου προσέφερε τόσο κατά την προετοιμασία της παρούσας εργασίας , όσο και καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος , οφείλω θερμές ευχαριστίες και στο πρόγραμμα «Θαλής» με κωδικό 380170 , για τη μερική οικονομική ενίσχυση που δέχθηκα για τις ανάγκες αυτής της εργασίας , στα πλαίσια του επιχειρησιακού προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» με τη συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου και του Ελληνικού Δημοσίου.

Περίληψη

Η τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας , αποτελεί μία από τις βασικότερες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους υγρούς κρυστάλλους και η οποία μπορεί να μας δώσει βασικές πληροφορίες όχι μόνο για τα δομικά χαρακτηριστικά τέτοιων συστημάτων , αλλά και για τις ανισοτροπικές μακροσκοπικές τους ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία , παραθέτουμε μετρήσεις της θερμοκρασιακής εξάρτησης των λόγων αποπόλωσης *Raman* , καθώς και πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας στην ισότροπη και νηματική υγροκρυσταλλική φάση του υγρού κρυστάλλου 4-*n*-οκτυλοξυ-βενζοϊκού οξέος του 4-*n*-πεντυλοξυφαινυλεστέρα (4-*n*-*pentyloxyphenyl*4-*n*-*octyloxybenzoate*) , που δομείται από ραβδόμορφα μόρια , με σκοπό να υπολογίσουμε τις παραμέτρους τάξης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η ανάλυση και η κατάλληλη μεταχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων , σε συνδυασμό και με βιβλιογραφικές μεθόδους , μας επέτρεψαν επίσης να προσδιορίσουμε τη μέση μοριακή πολωσιμότητα καθώς και την ανισοτροπία αυτής , για το υπό μελέτη υγροκρυσταλλικό σύστημα.

Τα αποτελέσματά μας ελήφθησαν μέσω πειραμάτων φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός , με διάταξη *micro - Raman* , καθώς και μέσω μετρήσεων διπλοθλαστικότητας από πειράματα πολωτικής μικροσκοπίας.

Τα αποτελέσματα που λάβαμε για τις παραμέτρους τάξης , συγκρίθηκαν επίσης και με τα αντίστοιχα για το υβριδικό σύστημα του υπό μελέτη υγρού κρυστάλλου , με 1,44% κατά βάρος συγγέντρωση ημιαγώγιμων χβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους *CdSe - ZnS* με υδρόφοβη επιφανειοδραστικοποίηση και που φθορίζουν στο κόκκινο , με σκοπό τελικά να μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων στην τάξη προσανατολισμού αλλά και στη μικροδομή του υγρού κρυστάλλου.

Abstract

Orientational order is one of the most significant properties that characterizes the liquid crystalline phases and correlates with the anisotropic behaviour of these substances.

We report measurements of the temperature dependence of the vibrational Raman depolarization ratios and optical birefringence in the Isotropic and Nematic phase of the pure nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-oxyphenyl 4-n-octyloxybenzoate made of rod-like molecules, in order to evaluate the order parameters as a function of temperature.

The analysis and the evaluation of our data, in combination with bibliographic methods, also enabled us to determine the molecular polarizability and the anisotropy of polarizability of the liquid crystalline substance. The measurements have been performed by polarized micro-Raman and polarized light microscopy techniques.

The obtained results for the order parameters were compared with those of a mixture of the liquid crystalline compound with semiconducting quantum-dots nanoparticles CdSe-ZnS of 1,44 % concentration in weight, that were treated to be hydrophobic, in order to determine the impact of the nanoparticles on the orientational order and the microstructure of the sample.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	9
2	Υγροί κρύσταλλοι	12
2.1	Η έννοια του υγρού κρυστάλλου	12
2.2	Ταξινόμηση υγρών κρυστάλλων	14
2.3	Υγροκρυσταλλικές φάσεις	14
2.3.1	Νηματική υγροκρυσταλλική φάση	14
2.3.2	Σμηκτικές υγροκρυσταλλικές φάσεις	16
2.3.3	Χοληστερική υγροκρυσταλλική φάση	18
2.3.4	Υγροκρυσταλλικές φάσεις <i>TGB</i>	18
2.3.5	Μπλε υγροκρυσταλλικές φάσεις	19
3	Παράμετρος τάξης και στατιστικές θεωρίες	21
3.1	Εισαγωγή στην παράμετρο τάξης	21
3.2	Μεσογόνα μόρια - Μοριακή συμμετρία D_∞ ή $D_{\infty h}$	22
3.3	Τανυστής τάξης - Q - <i>Tensor</i>	23
3.4	Στατιστική συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού σε όρους σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων	26
3.5	Στατιστικές θεωρίες για τη μετάβαση Ισότροπη-Νηματική	29
3.5.1	Μεταβάσεις φάσεων και κρίσιμα φαινόμενα	29
3.5.2	Η ιδέα της θεωρίας <i>Landau</i>	30
3.5.3	Θεωρία <i>Landau – de Gennes</i>	31
3.5.4	Θεωρία <i>Maier – Saupe</i>	34
4	Φυσικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων	37
4.1	Τάξη προσανατολισμού και φυσικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων	37
4.2	Βαθμωτές ποσότητες υγρών κρυστάλλων	37
4.3	Ανιστροπικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων	38
4.3.1	Οπτική ανιστροπία	39
4.3.2	Διηλεκτρική ανιστροπία	40
4.3.3	Διαμαγνητική ανιστροπία	41
4.3.4	Ανιστροπία στην πολωσιμότητα	41
4.4	Ανιστροπία και παράμετρος τάξης	43

5	Στοιχεία φασματοσκοπίας Raman	46
5.1	Φαινόμενο Raman	46
5.2	Κλασική περιγραφή φαινομένου Raman	47
5.3	Δονητικοί τρόποι ταλάντωσης πολυατομικών μορίων	48
5.4	Τανυστής πολωσιμότητας Raman – Tensor και κανόνες επιλογής	50
5.5	Φασματοσκοπία Raman ως χημικό «fingerprint»	51
5.6	Φασματοσκοπία Raman πολωμένου φωτός	51
5.7	Πληροφορίες προσανατολισμού	52
5.8	Λόγοι αποπόλωσης (Depolarization Ratios)	53
6	Διατάξεις και όργανα	54
6.1	Διατάξεις και όργανα	54
6.2	Αρχές Μικροσκοπίας Πολωμένου Φωτός-(PLM-Polarized Light Microscopy)	54
6.2.1	Παρατήρηση ανισοτροπικών δειγμάτων με πολωτικό μικροσκόπιο	55
6.2.2	Προσδιορισμός διπλοθλαστικότητας με πολωτικό μικροσκόπιο	58
6.3	Φασματοσκοπία Raman Πολωμένου Φωτός-Διάταξη micro-Raman	62
6.3.1	Βασικά τμήματα διάταξης micro-Raman	62
6.3.2	Πηγή διέγερσης	62
6.3.3	Σύστημα ακτινοβολήσης και συλλογής φωτός	62
6.3.4	Μικροσκόπιο	63
6.3.5	Φασματόμετρο	63
6.3.6	Διάταξη ανίχνευσης CCD	64
6.3.7	Φασματοσκοπία Raman πολωμένου φωτός με διάταξη micro-Raman	64
7	Υγρός Κρύσταλλος 4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate	67
7.1	Μεσογόνο μόριο 4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate	67
7.2	Γεωμετρίες δειγμάτων	69
7.2.1	Ευθυγράμμιση υδροκρυσταλλικών δειγμάτων	69
8	Πειραματικά αποτελέσματα για το υδροκρυσταλλικό δείγμα 4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate	71
8.1	Στόχοι πειράματος	71
8.2	Πειράματα μικροσκοπίας πολωμένου φωτός	72
8.2.1	Παρατήρηση μεταπτώσεων φάσης με πολωτικό μικροσκόπιο	72
8.2.2	Προσδιορισμός διπλοθλαστικότητας	74
8.2.3	Προσδιορισμός δεικτών διάθλασης	76
8.3	Πειράματα φασματοσκοπίας Raman	78
8.3.1	Προσδιορισμός ζωνών Raman για το υλικό 4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate	78
8.3.2	Προσδιορισμός λόγων αποπόλωσης και παραμέτρων τάξης	80
8.4	Πειραματικός προσδιορισμός της βαθμωτής παραμέτρου τάξης $P2$ από δεδομένα διπλοθλαστικότητας	112

8.5	Σύγκριση πειραματικών και ημιεμπειρικών τιμών μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας	115
8.5.1	Η σχέση του $Vuks$ για τη βαθμωτή παράμετρο τάξης	115
8.5.2	Υπολογισμός μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας	117
8.5.3	Υπολογισμός ανισοτροπίας μοριακής πολωσιμότητας από πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας <i>Raman</i>	118
8.5.4	Υπολογισμός μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας από την ημιεμπειρική μέθοδο μοριακών δονήσεων (<i>Molecular Vibration Method</i>)	119
8.6	Πρόβλεψη συντελεστών <i>Landau</i> για τη μετάβαση φάσης Ισότροπη-Νηματική από τα πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας	123
9	Υβριδικό σύστημα υγρού κρυστάλλου 4-<i>n</i>-<i>pentyl</i>oxyphenyl4-<i>n</i> - <i>octyl</i>oxybenzoate - κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους <i>CdSe</i> - <i>ZnS</i>	127
9.1	Νανοσύνθετα υδροκρυσταλλικά συστήματα	127
9.2	Φυσική των κβαντικών τελειών	128
9.2.1	<i>Bulk</i> ημιαγωγικά υλικά	128
9.2.2	Ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες	129
9.3	Κβαντικές τελείες <i>CdSe</i> - <i>ZnS</i>	131
9.4	Σύνθεση υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου 4- <i>n</i> - <i>pentyl</i> oxyphenyl4- <i>n</i> - <i>octyl</i> oxybenzoate - κβαντικών τελειών <i>CdSe</i> - <i>ZnS</i>	133
9.5	Καθορισμός μεταπτώσεων φάσης στο υβριδικό σύστημα υγρού κρυστάλλου κβαντικών τελειών	133
9.6	Προσδιορισμός παραμέτρων τάξης μέσω πειραμάτων φασματοσκοπίας <i>Raman</i>	134
9.7	Επίδραση νανοσωματιδίων στην τάξη των υδροκρυσταλλικών συστημάτων	147
9.7.1	Εκτίμηση μέσης απόστασης νανοσωματιδίων στο υδροκρυσταλλικό σύστημα - Σύγκριση με την εμβέλεια δυνάμεων ελαστικής παραμόρφωσης στους υγρούς κρυστάλλους	148
10	Συμπεράσματα - Εφαρμογές - Μελλοντικοί Στόχοι	152
10.1	Συμπεράσματα-Καινοτομίες	152
10.2	Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων και νανοσύνθετων υβριδικών υδροκρυσταλλικών συστημάτων	154
10.2.1	Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων στις οθόνες	154
10.2.2	Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων στην ιατρική	156
10.2.3	Συνεισφορά υβριδικών συστημάτων υγρών κρυστάλλων-νανοσωματιδίων στο πεδίο των εφαρμογών	156
10.3	Μελλοντικοί στόχοι	158
	Παράρτηματα	158

A' Χαρακτηριστικά Υγρού κρυστάλλου 4- <i>n</i> - <i>pentyloxyphenyl</i> 4- <i>n</i> - <i>octyloxybenzoate</i>	159
B' Εικόνες πολωτικής μικροσκοπίας υγρού κρυστάλλου 4- <i>n</i> - <i>pentyloxyphenyl</i> 4- <i>n</i> - <i>octyloxybenzoate</i>	160
Γ' Παράρτημα Αντισταθμιστή <i>Berek</i>	162
Δ' Μαθηματικό Παράρτημα	174
Δ'.1 Ανάπτυγμα <i>Taylor</i>	174
Δ'.2 Πίνακες <i>Wigner</i>	174
Δ'.2.1 Ορισμός	174
Δ'.2.2 Ορθοκανονικότητα συναρτήσεων <i>Wigner</i>	175
Δ'.2.3 Σχέση συναρτήσεων <i>Wigner</i> με σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις	175
Δ'.2.4 Σχέση συναρτήσεων <i>Wigner</i> με τα πολύωνυμα <i>Legendre</i>	175
Δ'.3 Σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις	176
Δ'.4 Πολύωνυμα <i>Legendre</i>	177
Ε' Ευρετήριο Πινάκων	178
Ϝ' Ευρετήριο Εικόνων	180

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση της ύλης μεταξύ της κρυσταλλικής και της ισότροπης υγρής φάσης, γιαυτό και τους έχει αποδοθεί ο όρος «μεσοκατάσταση».

Ως ενδιάμεση κατάσταση, οι υγροί κρύσταλλοι διαθέτουν χαρακτηριστικά και των δύο ακραίων τους καταστάσεων όπως ρευστότητα (χαρακτηριστικό υγρής φάσης) αλλά και τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας καθώς και ανισοτροπία στις φυσικές ιδιότητες (χαρακτηριστικά κρυστάλλων).

Μία από τις πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες υδροκρυσταλλικές φάσεις, είναι η νηματική, η οποία διέπεται από τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, η οποία και εκφράζεται μέσω ενός στατιστικά προτιμιτέου προσανατολισμού των μορίων στο υδροκρυσταλλικό σύστημα, αλλά και από αταξία ως προς τη θέση.

Η τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας είναι στενά συνδεδεμένη με τις ανισοτροπικές ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων και η μελέτη της μπορεί να μας βοηθήσει όχι μόνο να εξερευνήσουμε τη μικροδομή των υδροκρυσταλλικών συστημάτων, άλλα και τις μακροσκοπικές ανισοτροπικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η τάξη προσανατολισμού αυτή στους υγρούς κρυστάλλους, τίθεται σε ποσοτική βάση μέσω της θεώρησης μία συνάρτησης κατανομής της τάξης προσανατολισμού, οι ροπές της οποίας είναι γνωστές ως «παράμετροι τάξης».

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας εξετάζεται η εξέλιξη της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία για τη νηματική υδροκρυσταλλική φάση του υγρού κρυστάλλου 4 - n - *pentylloxyphenyl*4 - n - *octyloxybenzoate* και για τη μετάπτωση φάσης Ισότροπη-Νηματική μέσω πειραματικών δεδομένων φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός με διάταξη *micro-Raman* καθώς και μέσω πειραματικών δεδομένων διπλοθλαστικότητας που ελήφθησαν από πειράματα πολωτικής μικροσκοπίας.

Η φασματοσκοπία *Raman* πολωμένου φωτός, έχει βρεθεί ότι αποτελεί ιδανική μέθοδο για τη μελέτη της τάξης ανισοτροπικών συστημάτων, καθώς μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για τη γωνιακή κατανομή των σχεδάζομενων μονάδων. Μάλιστα μέσω αυτής μπορούμε να προσδιορίσουμε και τεταρτοτάξιους όρους τάξης της συνάρτησης κατανομής προσανατολισμού. Η ανάδειξη των παραμέτρων τάξης

εδώ έγινε προσδιορίζοντας τους λόγους αποπόλωσης *Raman* για δύο γεωμετρίες υγρού κρυστάλλου σύμφωνα με τη μέθοδο που πρότεινε ο *Jen* το 1979.

Επιπλέον και η μέτρηση ανισοτροπικών ιδιοτήτων των υγρών κρυστάλλων , όπως είναι η διπλοθλαστικότητα , θα δούμε ότι μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για την παράμετρο τάξης , καθώς αναμένουμε μεγαλύτερη ανισοτροπία να οδηγεί και σε μεγαλύτερη τάξη.

Τα πειραματικά δεδομένα και από τις δύο μεθόδους μας έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Με τη βοήθεια των πειραματικών δεδομένων , εξετάζουμε επίσης τη δυναμική ηλεκτρική απόκριση του ανισοτροπικού υλικού , προσδιορίζοντας τη μέση μοριακή πολωσιμότητα και την ανισοτροπία της πολωσιμότητας με τη βοήθεια μίας βιβλιογραφικής μεθόδου υπολογισμού.

Για το υδροκρυσταλλικό μας σύστημα , προβαίνουμε συν τοις άλλοις σε μία εκτίμηση των συντελεστών της ελεύθερης ενέργειας του αναπτύγματος *Landau* , για την πρωτοτάξια μετάπτωση φάσης Ισότοπη-Νηματική , από γραφική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων διπλοθλαστικότητας.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας , μελετάμε τέλος και την επίδραση στην τάξη του υδροκρυσταλλικού συστήματος 1,44% κατά βάρος συγκέντρωσης ημιαγωγικών κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους *CdSe – ZnS* μέσω πειραμάτων φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός.

Στόχος μας είναι να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα καθαρού και υβριδικού συστήματος και να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα , ώστε να θέσουμε τους μελλοντικούς μας στόχους.

Αναμένεται ότι αν οι εξέχουσες ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων συνδυαστούν με τις μοναδικές ιδιότητες της ύλης στη νανοκλίμακα , θα μας δώσουν «νέα» υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες , πολλά υποσχόμενα όχι μόνο για τη βασική έρευνα , αλλά και για τις εφαρμογές.

Τα πειραματικά αποτελέσματα , μαζί με τους σχολιασμούς και τα συμπεράσματα , συνοδεύονται και από μία εκτενή περιγραφή όλων των βασικών θεωρητικών στοιχείων για την πληρέστερη ανάλυση και την καλύτερη ανάδειξη της παρούσας εργασίας.

Σε επίπεδο κεφαλαίων , στο πρώτο κεφάλαιο που ακολουθεί την εισαγωγή , ορίζουμε την έννοια του υγρού κρυστάλλου και αναλύουμε τις βασικές υδροκρυσταλλικές φάσεις .

Ακολουθεί το δεύτερο κεφάλαιο το οποίο αναδεικνύει τα βασικά χαρακτηριστικά της παραμέτρου τάξης , η οποία αποτελεί και το κεντρικό μέγεθος που εξετάζουμε. Αναφερόμαστε στις βασικές στατιστικές θεωρίες που σχετίζονται με την παράμετρο τάξης δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στη θεωρία *Landau de Gennes*.

Στο τρίτο κεφάλαιο , εξετάζουμε τις ανισοτροπικές ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων και επαγωγικά βλέπουμε πώς αυτές μπορούν να μας οδηγήσουν σε συμπεράσματα για την τάξη ανισοτροπικών συστημάτων.

Ακολουθεί ένα κεφάλαιο με τα βασικά στοιχεία της φασματοσκοπίας *Raman* , στο οποίο προσπαθούμε να αναδείξουμε τους λόγους για τους οποίους η φασματοσκοπία *Raman* πολωμένου φωτός αποτελεί ιδανική μέθοδο για την λήψη πληροφοριών περί τάξης.

Στα επόμενα κεφάλαια εισερχόμαστε στα κύρια πειραματικά μέρη της παρούσας εργασίας.

Συγκεκριμένα , στο πέμπτο κεφάλαιο , αναφερόμαστε στις πειραματικές διατάξεις και την αρχή λειτουργίας τους.

Στο έκτο κεφάλαιο μιλάμε για το υδροκρυσταλλικό μόριο που μελετάμε , αναφέροντας τα βασικά χαρακτηριστικά του.

Στο έβδομο κεφάλαιο , παραθέτουμε τις αναλυτικές πειραματικές διαδικασίες , τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα , για το καθαρό υδροκρυσταλλικό σύστημα , ενώ στο όγδοο κεφάλαιο εξετάζουμε πειραματικώς την τάξη του υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου με χβαντικές τελείες. Για την πληρέστερη μελέτη , αναφέρουμε και τα βασικά σημεία της φυσικής των χβαντικών τελειών.

Ολοκληρώνουμε την εργασία , με το ένατο κεφάλαιο στο οποίο συνοψίζουμε τα αποτελέσματά μας , αναφερόμαστε στα νέα δεδομένα που εισάγαμε , μιλάμε για εφαρμογές , ενώ παράλληλα θέτουμε και τους μελλοντικούς μας στόχους.

Κεφάλαιο 2

Υγροί κρύσταλλοι

2.1 Η έννοια του υγρού κρυστάλλου

Η υγροκρυσταλλική κατάσταση παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της μελέτης των αλλαγών φάσης του παραγώγου της χοληστερόλης, χοληστερικού εστέρα του βενζοϊκού οξέος (*cholesteryl benzoate*), από τον Αυστριακό χημικό *Reinitzer* το 1888. Ο *Reinitzer* παρατήρησε ότι στη θερμοκρασία των $145,5^{\circ}\text{C}$ το υλικό του μετέβη από τη στερεά κατάσταση σε ένα περίεργο «ομιχλώδες» υγρό το οποίο στη θερμοκρασία των $178,5^{\circ}\text{C}$ μετέβη με τη σειρά του στο σύνηθες διαυγές υγρό, διατηρώντας τις γνωστές ισοτροπικές ιδιότητες των υγρών και πέρα της θερμοκρασίας αυτής.

Αργότερα ήρθε ο Γερμανός φυσικός *Lehmann* για να διατυπώσει την άποψη ότι το «ομιχλώδες» υγρό του *Reinitzer* δεν μπορεί παρά να αποτελεί μία νέα κατάσταση της ύλης, καθώς χαρακτηριζόταν από ανισοτροπία στις φυσικές ιδιότητες, κάτι που δε συμβαίνει στα συμβατικά υγρά.

Μεταγενέστερα η νέα αυτή κατάσταση της ύλης ονομάστηκε «υγρός κρύσταλλος».

Στην ενότητα αυτή θα προσπαθήσουμε να διεισδύσουμε στην έννοια του υγρού κρυστάλλου ώστε αργότερα να θεμελιώσουμε και έναν ορισμό ο οποίος θα συνοψίζει τα βασικά χαρακτηριστικά του.

Η υγροκρυσταλλική κατάσταση αποτελεί μία νέα κατάσταση της ύλης η οποία βρίσκεται ανάμεσα από την στερεά (κρυσταλλική) και την υγρή κατάσταση γιαυτό και πολλές φορές αναφέρεται ως ενδιάμεση κατάσταση ή μεσοκατάσταση¹ [1].

Όπως λοιπόν δηλώνεται και από το οξύμωρο όνομά τους περιμένουμε οι υγροί κρύσταλλοι να εμφανίζουν ιδιότητες τόσο των στερεών όσο και των υγρών.

Η κρυσταλλική στερεά κατάσταση σε μικροσκοπικό επίπεδο διέπεται από περιοδικότητα στη δομή, δηλαδή από τάξη θέσης και προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, τα υγρά από την άλλη είναι συστήματα άτακτα τα οποία εμφανίζουν αταξία τόσο θέσης όσο και προσανατολισμού.

¹ Τα υγροκρυσταλλικά μόρια καλούνται και μεσογόνα

Σε μακροσκοπικό τώρα επίπεδο , τα κρυσταλλικά στερεά εμφανίζουν ανισοτροπία ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες (ηλεκτρικές , μαγνητικές , οπτικές) σε αντίθεση με τα υγρά τα οποία είναι ισότροπα , δηλαδή έχουν τις ίδιες ιδιότητες σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς και επίσης χαρακτηρίζονται από ρευστότητα αλλά και από αδυναμία διατήρησης συγκεκριμένου σχήματος.

Έχει αποδειχθεί ότι οι υγροί κρύσταλλοι διαθέτουν ιδιότητες τόσο των κρυστάλλων όσο και των υγρών και συγκεκριμένα πρόκειται για ρευστά με ανισοτροπία στις φυσικές ιδιότητες.

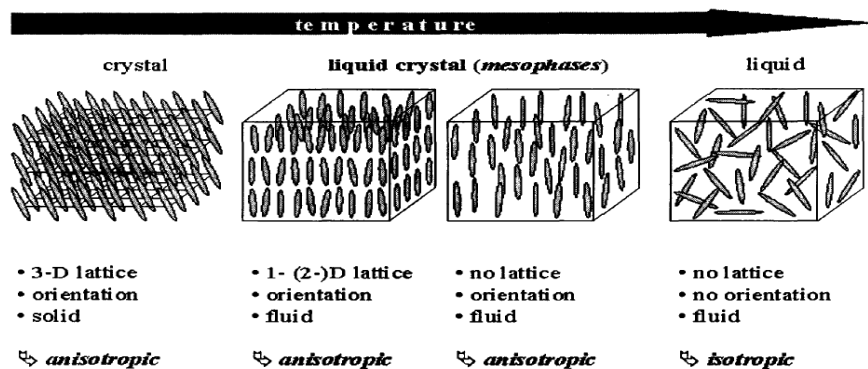
Τα υγροκρυσταλλικά μόρια τα οποία έχουν ως συνιστώσες τους οργανικές ενώσεις , διαθέτουν ανισοτροπικό σχήμα (π.χ ραβδοειδή (*rod – like*) , δισκοειδή (*disk – like*)) και έχουν μήκος τάξεως 15-20 Å και πλάτος της τάξεως των 5 Å. Αποτελούνται δε από μία δύσκαμπτη ραχοκοκκαλιά η οποία περιλαμβάνει επίπεδες ομάδες με διπλούς δεσμούς (π.χ βενζολικούς δακτυλίους) στα άκρα της οποίας συνδέονται εύκαμπτες αλυσίδες. Το δύσκαμπτο αυτό τμήμα είναι αυτό το οποίο ευνοεί κατά κύριο λόγο την εμφάνιση της υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς καθώς εξασφαλίζει τη χωροθέτηση και άρα την ύπαρξη της τάξης προσανατολισμού που χαρακτηρίζει τους υγρούς κρυστάλλους. Από την άλλη πλευρά τα εύκαμπτα τμήματα δε διαδραματίζουν κάποιον αξιόλογης φυσικής σημασίας ρόλο.

Η εκδήλωση εντούτοις της υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς προϋποθέτει τη συνύπαρξη δύσκαμπτων και εύκαμπτων τμημάτων.

Στο σημείο αυτό είμαστε σε θέση λοιπόν να δώσουμε στους υγρούς κρυστάλλους τον ακόλουθο ορισμό :

« Οι υγροί κρύσταλλοι είναι οργανικής φύσεως ρευστά τα οποία εμφανίζουν τάξη προσανατολισμού αλλά όχι τάξη θέσης μακράς εμβέλειας και ανισοτροπία στις φυσικές τους ιδιότητες. »

Τα υλικά αυτά εδώ και λίγες δεκαετίες έχουν προσελκύσει το επιστημονικό και το τεχνολογικό ενδιαφέρον , τόσο για τη συνεισφορά τους στη θεμελιώδη έρευνα όσο και για τις ποικίλες δυνατότητές τους στο πεδίο των εφαρμογών.



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση κρύσταλλος-υγρός κρύσταλλος-υγρό [2]

2.2 Ταξινόμηση υγρών κρυστάλλων

Οι υγροί κρύσταλλοι βάσει των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους και για την καλύτερη μελέτη τους μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες :

- Οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε θερμοτροπικούς , λυοτροπικούς και αμφιτροπικούς ανάλογα με τη θερμοδυναμική παράμετρο η οποία μεταβαλλόμενη οδηγεί στην εμφάνιση μίας υδροκρυσταλλικής φάσης. Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι οι οποίοι θα μας απασχολήσουν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας , δίνουν τις υδροκρυσταλλικές φάσεις τους με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και διαθέτουν μικρά οργανικά μόρια συνήθως ραβδοειδή ή δισκοειδή . Οι λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από μίγματα οργανικών μορίων τα οποία παρουσιάζουν μεσομορφική συμπεριφορά ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων συστατικών του μίγματος και της θερμοκρασίας [2].
- Ανάλογα με το σχήμα των υδροκρυσταλλικών μορίων ² οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε καλαμητικούς (ραβδοειδείς) , δισκοτικούς , πυραμιδικούς , τύπου μπανάνας και άτυπους.
- Ανάλογα με το είδος της μοριακής τάξης , οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε νηματικούς , σηκτικούς , κιονικούς κ.λπ.
- Ανάλογα με την ύπαρξη και το είδος της χημικής σύνδεσης μεταξύ των μοριακών τους τμημάτων , οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε μονομερικούς , ολιγομερικούς , πολυμερικούς , δενδριτικούς κ.λπ.

2.3 Υδροκρυσταλλικές φάσεις

Υδροκρυσταλλικές φάσεις δίνουν κατά κύριο λόγο τα μεσογόνα μόρια ³ , παρόλαυτά δεν είναι απαραίτητο ένα μεσογόνο μόριο να δώσει όλες τις υδροκρυσταλλικές φάσεις.

Πρώτος ο *Friedel* το 1922 κατηγοριοποίησε τους θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους σε νηματικούς , σηκτικούς και χοληστερικούς. Σήμερα όμως έχουν ανακαλυφθεί ακόμα περισσότερες υδροκρυσταλλικές φάσεις στις κυριότερες των οποίων θα αναφερθούμε παρακάτω.

2.3.1 Νηματική υδροκρυσταλλική φάση

Η νηματική υδροκρυσταλλική φάση που ίσως αποτελεί και την απλούστερη υδροκρυσταλλική φάση , έχει πάρει το όνομά της από τη λέξη «νήμα» λόγω των δομών που μοιάζουν με νήματα οι οποίες παρατηρούνται όταν αυτή εξετάζεται με πολωτικό μικροσκόπιο.

²Σχήμα του κύριου μοριακού άξονα

³Και μη μεσογόνα μόρια οργανωμένα σε υπερμοριακές δομές μπορούν να δώσουν υδροκρυσταλλικές φάσεις

Η νηματική φάση έχει ως κύριο χαρακτηριστικό της την ύπαρξη τάξης προσανατολισμού των κύριων μοριακών αξόνων των μορίων του δείγματος, ως προς μία διεύθυνση αναφοράς η οποία συμβολίζεται με το μοναδιαίο διάνυσμα (\vec{n}) και δίνει το μέσο προσανατολισμό των μορίων. Το «διάνυσμα» αυτό ονομάζεται κατευθυντής (*director*) και για αυτόν ισχύει η σχέση $\vec{n} = -\vec{n}$, η οποία μαρτυρά την απολική φύση των νηματικών υγρών κρυστάλλων.

Όπως προαναφέρθηκε ο κατευθυντής δίνει το μέσο μοριακό προσανατολισμό αν και στην πραγματικότητα λόγω θερμοδυναμικής φύσης διακυμάνσεων, οι κύριοι μοριακοί άξονες αποκλίνουν από τη διεύθυνση αυτού⁴.

Τα νήματα που παρατηρούνται στην οπτική εξέταση των νηματικών υγρών κρυστάλλων είναι δομικές ατέλειες οι οποίες είναι ανάλογες των εξαρθρώσεων στα στερεά και ονομάστηκαν από τον *Frank* «παρεκκλίσεις» (*disclinations*) [3].

Οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως μονοαξονικά υλικά με ένα κέντρο συμμετρίας και κατά την οπτική τους εξέταση σπάνια μπορεί κανείς να δει την πραγματική τους συμπεριφορά καθώς συνήθως βλέπει τις δομικές ατέλειες οι οποίες εμφανίζονται κατά ζεύγη (βλ.Εικόνα 3).

Τα χρώματα που μπορεί να δει κανείς στη νηματική φάση είναι χρώματα *Newton* των οποίων η εμφάνιση σχετίζεται και με το πάχος του υπό μελέτη κάθε φορά δείγματος.

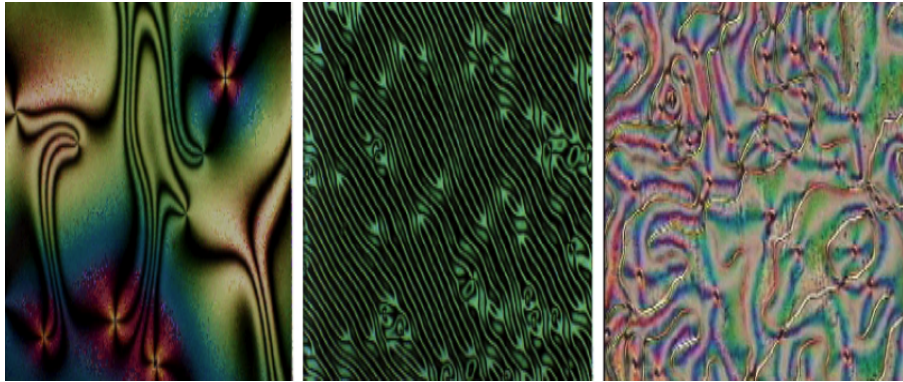
Όταν το υπό μελέτη σύστημα δε διαθέτει κάποια τάξη ως προς τη θέση, τότε ευνοείται η εμφάνιση της νηματικής υδροκρυσταλλικής φάσης, ενώ αυξανόμενη της θερμοκρασίας πέρα από μία κρίσιμη τιμή, το σύστημα μεταβαίνει συνήθως στην ισότροπη υγρή φάση.

Οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι είναι στις μέρες μας οι πλέον χρησιμοποιούμενοι στην τεχνολογία οθονών.



Εικόνα 2. Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου για την νηματική υδροκρυσταλλική φάση δείγματος 5CB

⁴ Σε υλικά με μονοαξονική συμμετρία όπως είναι οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι, ο κατευθυντής περιστρέφεται γύρω από τη διεύθυνση του κύριου μοριακού άξονα



Εικόνα 3. Δομικές ατέλειες νηματικών υγρών κρυστάλλων [3]

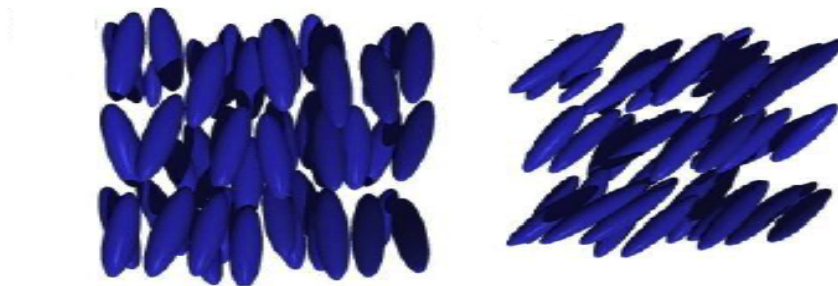
2.3.2 Σμηκτικές υγροκρυσταλλικές φάσεις

Οι σμηκτικές ή σμηγματικές φάσεις έχουν πάρει το όνομά τους λόγω της σαπυνοειδούς υφής τους («*soap – like*» *liquid crystals*).Σ' αυτές , όπως και στις νηματικές επικρατεί τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας , επιπλέον όμως χαρακτηρίζονται και από τάξη θέσης του κατευθυντή σε μία διάσταση.

Ένα ακόμη βασικό χαρακτηριστικό των σμηκτικών φάσεων είναι και η κατανομή των θέσεων των κέντρων μάζας οι οποίες δημιουργούν μία διαστρωματωμένη δομή.Τα διαφορετικά είδη μοριακών κατανομών εντός των στρωμάτων είναι και αυτά τα οποία ορίζουν τις διαφορετικές σμηκτικές φάσεις.

Μέχρι σήμερα έχουν παρατηρηθεί περισσότερες από 15 σμηγματικές φάσεις οι κυριότερες των οποίων και στις οποίες θα αναφερθούμε είναι οι σμηκτικές A , B και C , οι οποίες αντίστοιχα συμβολίζονται ως SmA , SmB και SmC .

Προφανώς όταν ένας υγρός κρύσταλλος δίνει νηματική και σμηκτικές φάσεις , οι σμηκτικές εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τη νηματική , καθώς λόγω της επιπλέον τάξης ως προς τη θέση είναι πιο τακτικές δομές και άρα πιο κοντά στην κρυσταλλική κατάσταση.



Εικόνα 4. Σμηκτικές υγροκρυσταλλικές φάσεις SmA και SmC αντίστοιχα [4]

2.3.2.1 Σμηκτική υγροκρυσταλλική φάση A (*SmA*)

Η σμηκτική υγροκρυσταλλική φάση A (*SmA*) είναι όπως και η *SmC* μία από τις λιγότερο οργανωμένες σμηκτικές φάσεις [5]. Σε αυτήν ο κατευθυντής είναι παράλληλος ως προς τα επίπεδα των στρωμάτων (*layers*) που σχηματίζονται, ενώ επικρατεί περιστροφική συμμετρία ως προς τον κατευθυντή. Στη σμηκτική φάση A τα *layers* που σχηματίζονται από το «πακετάρισμα» των κέντρων μάζας έχουν περισσότερο ισχύουσα την υγρή φύση (*liquid-like*)⁵.

Η κίνηση των μορίων (διάχυση μορίων) από το ένα στρώμα στο άλλο γίνεται ελεύθερα και επίσης και τα ίδια τα στρώματα μπορούν να γλιστρούν το ένα ως προς το άλλο.

Κατά την οπτική παρατήρηση της φάσης *SmA* με πολωτικό μικροσκόπιο, μπορούμε να πούμε ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων έχουμε να κάνουμε με μία αρκετά μονόχρωμη φάση.

Όταν ένας υγρός κρύσταλλος μεταξύ άλλων σμηκτικών φάσεων δίνει και την *SmA*, τότε αυτή εμφανίζεται πάντα στο υψηλότερο θερμοκρασιακό άκρο.

2.3.2.2 Σμηκτική υγροκρυσταλλική φάση B (*SmB*)

Οι σμηκτικές B υγροκρυσταλλικές φάσεις είναι περισσότερο οργανωμένες από τις σμηκτικές A. Σ' αυτές τα μόρια τείνουν να είναι ορθογώνια ως προς τα επίπεδα των στρωμάτων ενώ η απόσταση μεταξύ των στοιβάδων είναι ίση με το μοριακό μήκος.

Στις *SmB* τα μοριακά κέντρα μάζας καταλαμβάνουν τις θέσεις ενός εξαγωνικού πλέγματος και τα μόρια είναι ελεύθερα να περιστρέφονται γύρω από τους κύριους μοριακούς τους άξονες.

Στις *SmB* υγροκρυσταλλικές φάσεις έχουμε τρία δυνατά είδη στοιβάδων, αυτά της μορφής *AAA* (*monolayer*), τα *ABA* (*bilayer*) και *ABCA* (*trilayer*)⁶.

Γενικά, κατά την παρατήρηση της *SmB* με πολωτικό μικροσκόπιο συνήθως βλέπουμε μία δομή μωσαϊκού.

2.3.2.3 Σμηκτική υγροκρυσταλλική φάση C (*SmC*)

Η σμηκτική φάση C έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με τη σμηκτική φάση A με τη διαφορά ότι στην *SmC* ο κατευθυντής σχηματίζει μία γωνία θ με τα επίπεδα των σχηματιζόμενων στοιβάδων.

Η σμηκτική φάση C εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες της *SmA* και διακρίνεται οπτικά από αυτήν μέσω κάποιων «ραβδώσεων» που σχηματίζονται στην προηγούμενη εικόνα της *SmA*, λόγω της κλίσης (*tilt*) που παίρνει ο κατευθυντής ως προς τις στοιβάδες.

⁵Η *SmA* υγροκρυσταλλική φάση (όπως και η *SmC*) μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα 2D υγρό ή ένα 1D στερεό

⁶Το συνηθέστερο στοίβαγμα στις *SmB* είναι το *trilayer*

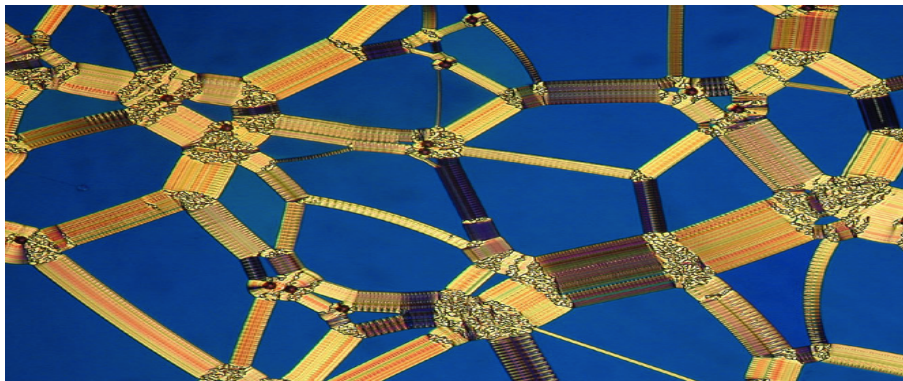
2.3.3 Χοληστερική υγροκρυσταλλική φάση

Η χοληστερική φάση ⁷εμφανίζεται σε οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από επιμήκη νηματογενή (*nematogenic*) μόρια χωρίς κατοπτρική συμμετρία (χειρικά μόρια) ⁸ [6].

Τυπικές ενώσεις που δίνουν τέτοιες υγροκρυσταλλικές φάσεις είναι τα παράγωγα της χοληστερόλης.

Οι χοληστερικοί υγροί κρύσταλλοι έχουν υπερμοριακή περιοδική ελικοειδή δομή λόγω των χειρικών τους μορίων ⁹. Η χωρική τους περιοδικότητα (βήμα της έλικας) είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους του μήκους κύματος του ορατού φωτός, ενώ επίσης είναι πολύ ευαίσθητη σε εξωγενείς παράγοντες.

Κατά την οπτική παρατήρηση των χοληστερικών φάσεων με τη βοήθεια μικροσκοπίας πολωμένου φωτός, εύκολα μπορούμε να διακρίνουμε τις ελικοειδείς δομές. Κατά τη θέρμανση ενός υγρού κρυστάλλου με χειρικά μόρια συναντάμε τη χοληστερική φάση μετά τις σηκτικές και προφανώς πριν την ισότροπη υγρή.



Εικόνα 5. Ελικοειδής δομή χοληστερικών υγρών κρυστάλλων

2.3.4 Υγροκρυσταλλικές φάσεις *TGB*

Οι υγροκρυσταλλικές φάσεις *TGB* (*twist grain boundary*) είναι ήδη χνωστές από το 1988 [7] και μέχρι σήμερα έχουν προσελκύσει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον.

Οι υγροκρυσταλλικές φάσεις *TGB* συνήθως εμφανίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της χοληστερικής νηματικής φάσης N^* και των σηκτικών φάσεων, συνήθως SmA και SmC^* .

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά τους είναι η επιλεκτική ανάκλαση του κυκλικά πολωμένου φωτός, κάτι που δείχνει ότι το πεδίο του κατευθυντή έχει μία

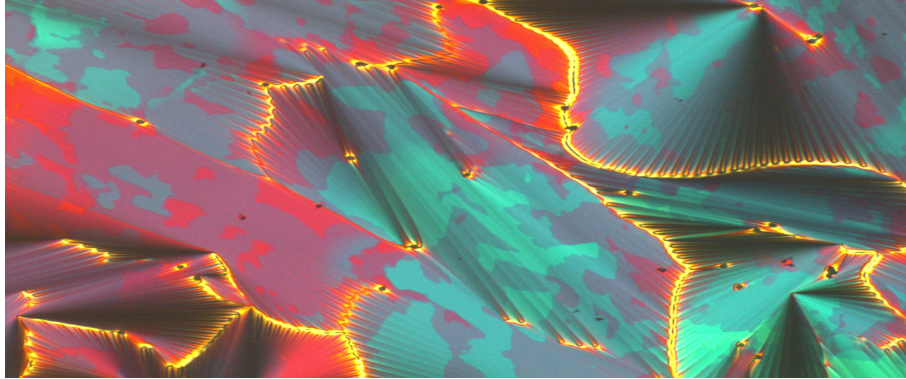
⁷Η χοληστερική φάση υποδηλώνεται με έναν αστερίσκο που ακολουθεί το συμβολισμό των υγροκρυσταλλικών φάσεων π.χ. N^* , SmC^* κ.α

⁸Έχει επικρατήσει ο όρος χοληστερικοί υγροί κρύσταλλοι αλλά είναι ορθότερο να τους αποκαλούμε χειρόμορφους νηματικούς

⁹Τα είδη των χειρικών μορίων ονομάζονται εναντιομερή λόγω της απουσίας συμμετρίας κατοπτρισμού

ελικοειδή κατανομή , όπως συμβαίνει και στην χοληστερική φάση.Από την άλλη πλευρά , πειράματα ακτίνων X έδειξαν ότι οι TGB φάσεις έχουν μία διαστρωματωμένη δομή όπως οι σμηκτικές φάσεις.

Άρα θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι TGB φάσεις εμφανίζονται όταν έχουμε χειρικά μόρια και διαθέτουν χαρακτηριστικά τόσο των χοληστερικών όσο και των σμηκτικών φάσεων.



Εικόνα 6. Εικόνα υγροκρυσταλλικής φάσης TGB πολωτικού μικροσκοπίου

2.3.5 Μπλε υγροκρυσταλλικές φάσεις

Οι υγροκρυσταλλικές μπλε φάσεις αποτελούν ένα σύνολο μεσοφάσεων οι οποίες εμφανίζονται μεταξύ της χειρόμορφης νηματικής και της ισότροπης φάσης (*Andrew Murphy*). Μπλε φάσεις μπορούν να δώσουν λοιπόν οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι οι οποίοι εμφανίζουν ισχυρή χειρομορφία ¹⁰.

Αντίθετα , υγροί κρύσταλλοι οι οποίοι αποτελούνται από μη χειρικά μόρια ή είναι μίγματα ουσιών χαμηλής χειρομορφίας , μεταβαίνουν απευθείας από τη νηματική στην ισότροπη φάση.

Κατά τη θέρμανση ενός χειρόμορφου υγρού κρυστάλλου από τη N^* στην ισότροπη φάση , μπορούμε να παρατηρήσουμε μέχρι τρεις μπλε φάσεις τις BPI , $BPII$ και $BPIII$.

Οι μπλε υγροκρυσταλλικές φάσεις παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά από τον *Reinitzer* το 1888 , όταν μελετούσε τον χοληστερικό εστέρα του βενζοϊκού οξέως. Ο *Reinitzer* παρατήρησε ένα μπλε-μωβ ομιχλώδες υγρό το οποίο διήρκησε για ένα πολύ μικρό θερμοκρασιακό παράθυρο. Έπρεπε εντούτοις να περάσουν πολλά χρόνια ώστε το 1975 οι *Armitage* και *Prize* να διατυπώσουν την άποψη ότι οι μπλε φάσεις είναι θερμοδυναμικές φάσεις υγρών κρυστάλλων.

Ειδικότερα , οι μπλε φάσεις I και II , έχουν αντίστοιχα χωροκεντρωμένη-κυβική και απλή-κυβική συμμετρία. Αυτές βέβαια οι κυβικές συμμετρίες δεν υποδηλώνουν

¹⁰Τα χειρικά μόρια δεν μπορούν να εραμώσουν με τα είδωλα τους π.χ. όταν υποστούν μία περιστροφή (έλλειψη κατοπτρικής συμμετρίας)

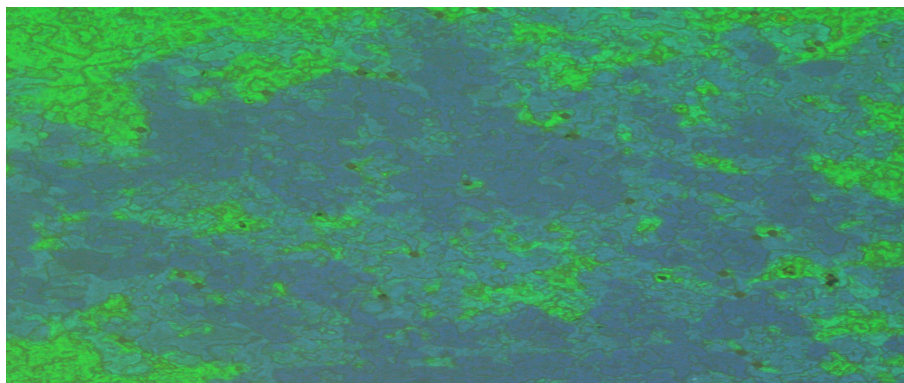
ότι τα μόρια κατανέμονται στις θέσεις των γνωστών πλεγμάτων bcc ¹¹ (*body-centered cubic*) και sc ¹² (*simple cubic*), καθώς οι μπλε φάσεις είναι υγρές φάσεις και έτσι δεν χαρακτηρίζονται από τάξη θέσης. Η τάξη στις BPI και $BPII$, η οποία τις κάνει να διαφοροποιούνται από την ισότροπη υγρή φάση, είναι τάξη που αφορά την οργάνωση των ατελειών στα παραπάνω κυβικά πλέγματα, ενώ η πλεγματική σταθερά εδώ έχει να κάνει με το βήμα της έλικας της χοληστερικής νηματικής φάσης που είναι της τάξεως του μήκους κύματος του ορατού φωτός.

Η $BPIII$, είναι η πιο «άτακτη» από τις μπλε φάσεις και η λιγότερο μελετημένη. Συγκεκριμένα πρόκειται για ένα ομιχλώδες υγρό το οποίο ονομάζεται και «μπλε ομίχλη» [5].

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό το οποίο διαφοροποιεί τις μπλε φάσεις από τα υγρά είναι ότι εμφανίζουν ελαστικότητα διάτμησης (χαρακτηριστικό στερεών) αν και 10^6 φορές μικρότερη από τα συνήθη στερεά, καθώς και μεταθετική συμμετρία¹³. Ταυτόχρονα όμως διαθέτουν και πολύ υψηλό ιξώδες (10^6 φορές μεγαλύτερο από αυτό των ελικοειδών φάσεων), κάτι που χαρακτηρίζει τα υγρά. Άρα θα μπορούσαμε να διατυπώσουμε τη θέση ότι έχουμε υγρά με ιδιότητες στερεών.

Στην πραγματικότητα από τις μπλε φάσεις μόνο η $BPIII$ έχει μπλε χρώμα, ενώ οι άλλες δύο έχουν πάρει το όνομά τους για ιστορικούς λόγους. Το μπλε χρώμα των μπλε φάσεων έχει να κάνει με την επιλεκτική σκέδαση *Bragg*.

Κατά την εξέτάσή τους με πολωτικό μικροσκόπιο οι BPI και $BPII$ έχουν την οικόνα χρωματιστού ψηφιδωτού, όπου τα διαφορετικά χρώματα οφείλονται στους διαφορετικούς προσανατολισμούς των μορίων στον όγκο παρατήρησης και άρα στη σκέδαση σε διαφορετικά μήκη κύματος.



Εικόνα 7. Εικόνα BPI υγροκρυσταλλικής φάσης δείγματος $CE8$ από πολωτικό μικροσκόπιο

¹¹ Στο χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα bcc , υπάρχουν πλεγματικά σημεία στις 8 κορυφές και στο κέντρο του κύβου

¹² Στο απλό κυβικό πλέγμα, υπάρχουν πλεγματικά σημεία μόνο στις κορυφές του κύβου

¹³ Λόγω της περιοδικής δομής τους οι κρύσταλλοι εμφανίζουν μεταθετική συμμετρία, δηλαδή είναι αναλλοίωτοι σε μετατοπίσεις σε οποιαδήποτε από τις τρεις διευθύνσεις x , y ή z

Κεφάλαιο 3

Παράμετρος τάξης και στατιστικές θεωρίες

3.1 Εισαγωγή στην παράμετρο τάξης

Το υδροκρυσταλλικό δείγμα που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί ένα θερμοτροπικό νηματικό υγρό κρύσταλλο. Κύριο χαρακτηριστικό των νηματικών υγρών κρυστάλλων αποτελεί η τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, καθώς τα μόρια επιλέγουν στατιστικά ένα μέσο προτιμητέο μοριακό προσανατολισμό ο οποίος περιγράφεται μέσω του μοναδιαίου «διανύματος» \vec{n} το οποίο καλείται κατευθυντής και για το οποίο ισχύει η σχέση απολικότητας $\vec{n} = \pm |\vec{n}| \hat{n}$.

Για να μελετήσουμε την τάξη προσανατολισμού ενός νηματικού υγρού κρυστάλλου είναι αναγκαίο να μελετήσουμε τη στατιστική κατανομή του κατευθυντή. Η κατανομή αυτή ορίζεται μέσω μία συνάρτησης κατανομής τάξης προσανατολισμού (*orientational order distribution function*) και σχετίζεται με το μέγεθος που νωρίτερα αναφέραμε ως παράμετρο τάξης.

Στους θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, όπου η εμφάνιση των διαφόρων υδροκρυσταλλικών φάσεων είναι απόρροια της αλλαγής θερμοκρασίας, η παράμετρος τάξης αναμένουμε προφανώς να έχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία καθώς κινούμαστε στο εύρος μεταξύ της άτακτης ισότροπης υγρής φάσης και της τακτικής κρυσταλλικής.

Το υπο μελέτη δείγμα, όπως είδαμε από πειράματα μικροσκοπίας πολωμένου φωτός τα οποία θα περιγράψουμε στη συνέχεια, καθώς φύχεται από την ισότροπη φάση προς τη στερεά περνάει διαδοχικά από τις υδροκρυσταλλικές φάσεις Ισοτροπική-Νηματική-ΣμηκτικήΑ-ΣμηκτικήC-Κρύσταλλος. Όμως επειδή η νηματική φάση είναι εκείνη η οποία επικρατεί για το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο εκδήλωσης της υδροκρυσταλλικής συμπεριφοράς, θα μας απασχολήσει κυρίως η μελέτη της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία για τη μετάβαση Ισοτροπική-Νηματική.

Στο σημείο αυτό είμαστε έτοιμοι να ασχοληθούμε εκτενώς με το κατάλληλο φυσικό μέγεθος το οποίο θα μπορούσε να διαδραματίσει το ρόλο της παραμέτρου

τάξης για υδροκρυσταλλικά συστήματα και να δώσουμε τα βασικά χαρακτηριστικά του.

Οι αλλαγές φάσεις στα υδροκρυσταλλικά υλικά σχεδόν πάντα περιλαμβάνουν μία αλλαγή φάσης από μία πιο οργανωμένη (υψηλότερης συμμετρίας) σε μία λιγότερο οργανωμένη (χαμηλότερης συμμετρίας) κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Για να τεθεί αυτό σε μία πιο ποσοτική βάση είναι αναγκαίο να ορίσουμε ένα κατάλληλο μέγεθος το οποίο θα παίξει το ρόλο παραμέτρου τάξης. Το μέγεθος αυτό το οποίο μπορεί να είναι βαθμωτό, διανυσματικό ή τανυστικό, είναι λογικό να θέλουμε να είναι τέτοιο ώστε να παίρνει μηδενική τιμή στην άτακτη υγρή φάση και μη μηδενική τιμή σε κάποια υδροκρυσταλλική φάση. Επίσης αναμένουμε καθώς με τη μείωση της θερμοκρασίας μεταβαίνουμε από πιο άτακτες σε πιο τακτικές φάσεις, η παράμετρος τάξης να αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας και να μεγιστοποιείται όταν το σύστημα μεταβαίνει στην απόλυτα τακτική κρυσταλλική φάση.

Το 1937, ο Landau ξεκαθάρισε ότι η παράμετρος τάξης αποτελεί το κλειδί για τη μελέτη των αλλαγών φάσης και την ενσωμάτωσε στη θεωρία του, ενώ μέχρι τότε αυτό δεν είχε ξεκαθαριστεί.

Σε αυτό το σημείο, μπορούμε να προβούμε σε μία πρώτη προσπάθεια ορισμού της παραμέτρου τάξης και της αναγκαιότητας αυτής για τη μελέτη και κατανόηση της φυσικής των υγρών κρυστάλλων, λέγοντας ότι οι παράμετροι τάξης είναι αναγκαίες στη φυσική των υγρών κρυστάλλων ώστε να περιγράψουν το βαθμό τάξης προσανατολισμού τέτοιων συστημάτων τα οποία συντίθεται από ανιστροπικά μόρια κατανεμημένα στο χώρο.

Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η παράμετρος τάξης είναι υψίστης σημασίας τόσο για τη μελέτη σε μικροσκοπική κλίμακα τέτοιων μοριακών δομών, όσο και για την ανάδειξη των μακροσκοπικών ανιστροπικών τους ιδιοτήτων, παρακάτω θα δούμε ότι μπορούμε να ορίσουμε μικροσκοπικές και μακροσκοπικές παραμέτρους τάξης.

Η ανάδειξη της κατάλληλης παραμέτρου τάξης αποτελεί εν γένει μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά αν επιλέξουμε το σύστημα μας να διέπεται από κατάλληλη μοριακή συμμετρία όπως θα δούμε ακολούθως.

3.2 Μεσογόνα μόρια - Μοριακή συμμετρία D_{∞} ή $D_{\infty h}$

Όπως έχουμε αναφέρει η υδροκρυσταλλική κατάσταση καλείται μεσοκατάσταση ή μεσοφάση, ενώ τα υδροκρυσταλλικά μόρια καλούνται ως μεσογόνα μόρια. Χωρίς να είναι απόλυτα σωστό, αλλά αποτελώντας συνάμα μία ικανοποιητική προσέγγιση, μπορούμε να θεωρήσουμε τα νηματικά υδροκρυσταλλικά μόρια να είναι κυλινδρικού σχήματος με έναν άξονα συμμετρίας (*rod-like*).

Τα μεσογόνα αυτά μόρια λοιπόν θεωρούμε ότι αποτελούνται από μία κύρια δύσκαμπτη ραχοκοκκαλία με επίπεδες χημικές ομάδες ώστε να έχει σταθερότητα και από κάποιες εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες. Η εκδήλωση της υδροκρυσταλλικής συμπεριφοράς οφείλεται κατά κύριο λόγο στη δύσκαμπτη αυτή ραχοκοκκαλία, η

οποία και αποτελεί τον κύριο μοριακό άξονα ή άξονα συμμετρίας , ενώ οι πλευρικοί υποκαταστάτες μπορούν να αγνοηθούν λόγω της αμελητέας φυσικής τους σημασίας στη θεώρηση μας.¹

Έτσι αν θεωρήσουμε τον άξονα z για παράδειγμα κατά μήκος του κύριου μοριακού άξονα , λόγω κυλινδρικής συμμετρίας , οι διευθύνσεις x και y θα είναι ισοδύναμες. Το μόριο μας θα έχει την εικόνα που φαίνεται ακολούθως με το χρωματιστό μέρος να είναι αυτό που μας απασχολεί (βλ.Εικόνα 8.)



Εικόνα 8. Εικόνα μεσογόνου μορίου *rod – like*

Στην περίπτωση μορίων κυλινδρικού σχήματος μπορούμε να θεωρήσουμε D_{∞} ή $D_{\infty h}$ συμμετρία.Ειδικότερα , ένα μόριο με D_{∞} συμμετρία έχει έναν άξονα συμμετρίας και κάθε περιστροφή γύρω από αυτόν φέρει το μόριο σε σύμπτωση με τον εαυτό του.Τα μόρια τώρα που διέπονται από $D_{\infty h}$ συμμετρία , έχουν επιπλέον και κατοπτρική συμμετρία ως προς ένα επίπεδο ορθογώνιο στον άξονα συμμετρίας.

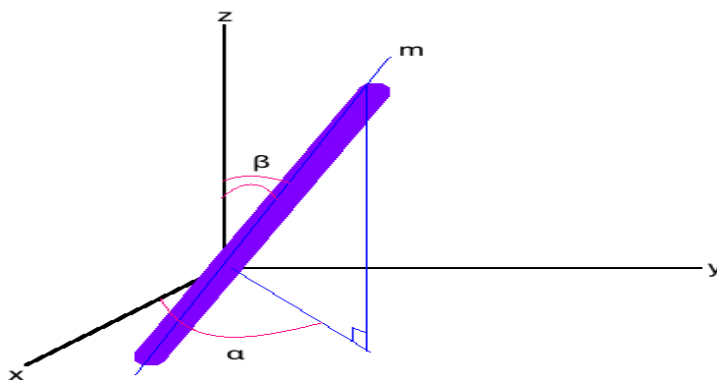
Για τη διαδικασία ανάδειξης της παραμέτρου τάξης που θα ακολουθήσουμε παρακάτω θα θεωρήσουμε $D_{\infty h}$ μονοαξονική συμμετρία.

3.3 Τανυστής τάξης - Q – Tensor

Λόγω της τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας που διέπει τα υγροκρυσταλλικά συστήματα , αναμένουμε οι περισσότερες μακροσκοπικές φυσικές ιδιότητες , οι οποίες περιγράφονται από τανυστικά μεγέθη ², να εμφανίζουν ανισοτροπία.Σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση, είναι λοιπόν λογικό κάθε τανυστής δευτέρου είδους να είναι ικανός υποψήφιος για να περιγράψει την τάξη.Για να καταλήξουμε στο ζητούμενο μας , δηλαδή την ανάδειξη της τανυστικής παραμέτρου τάξης θα θεωρήσουμε το σύστημα που φαίνεται στην εικόνα παρακάτω.

¹Στην πραγματικότητα τόσο η κύρια όσο και οι πλευρικές αλυσίδες είναι αναγκαίες για την εκδήλωση υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς

²π.χ. διηλεκτρική επιδεκτικότητα



Εικόνα 9. Σύστημα εργαστηριακού και μοριακού συστήματος

Στην παραπάνω εικόνα το σύστημα συντεταγμένων (x, y, z) , ορίζει το σύστημα αναφοράς ή σύστημα εργαστηρίου, ενώ το διάνυσμα \vec{m} κατά μήκος του κύριου μοριακού άξονα, ορίζει το μοριακό σύστημα. Τα δύο συστήματα συνδέονται μεταξύ τους μέσω των γωνιών (α, β, γ) .

Όπως πολλάκις έχουμε αναφέρει, για να φτάσουμε στην παράμετρο τάξης θα πρέπει να ξεκινήσουμε από την ιδέα μίας στατιστικής συνάρτησης κατανομής τάξης προσανατολισμού (*orientational order distribution function*) η οποία θα λαμβάνει υπόψη της τη μικροσκοπική αταξία λόγω θερμικών διακυμάνσεων και από πιθανοκρατική σκοπιά θα έχουμε μία μετάβαση $f_p : S^2 \rightarrow R_+$ δηλαδή από το χώρο μίας διδιάστατης μοναδιαίας σφαίρας προς το σύνολο των μη αρνητικών πραγματικών αριθμών. Έτσι η συνάρτηση κατανομής $f_p(\vec{m})$ θα περιγράφει την πιθανότητα, ένα μόριο στο σημείο p να είναι προσανατολισμένο κατά μήκος του \vec{m} . Στην περίπτωση μας όπου δε μελετάμε χωρικές εξαρτήσεις μπορούμε να θεωρήσουμε $f_p(\vec{m}) = f(\vec{m})$. Για μικρές αποκλίσεις η συνάρτηση κατανομής θα αναλύεται σε σειρά όρων παραμέτρων τάξης.

Η μονοαξονική $D_{\infty h}$ συμμετρία, επιβάλλει τώρα η μέτρηση της πιθανότητας προσανατολισμού να είναι άρτια μιας και οι αντίθετοι μοριακοί προσανατολισμοί είναι ισοδύναμοι. Άρα ισχύει:

$$f(\vec{m}) = f(-\vec{m}) \quad [1]$$

Για το λόγω αυτό, πρώτος όρος της κατανομής του προσανατολισμού θα είναι μηδέν :

$$\int_{S^2} \vec{m} f(\vec{m}) d\sigma(\vec{m}) = 0 \quad [2]$$

3

³Μηδενισμός λόγω ολοκλήρωσης περιττής συνάρτησης σε συμμετρικά όρια

Άρα για να έχουμε μη τεττρίμενες πληροφορίες θα πρέπει να παραθέσουμε το δεύτερο όρο της κατανομής, το ρόλο του οποίου όπως αναφέραμε μπορεί να διαδραματίσει ένας τανυστής (*Second rank tensor*):

$$\widetilde{M} = \int_{S^2} \vec{m} \otimes \vec{m} f(\vec{m}) d\sigma(\vec{m}) \quad [3]$$

Έτσι έχουμε έναν τανυστή (3×3) ο οποίος είναι εξ' ορισμού συμμετρικός με ίχνος μονάδα ($\hat{T}_R(\widetilde{M}) = 1$). Τα ιδιοδιανύσματα του τανυστή αυτού ορίζουν το ορθογώνιο σύστημα αναφοράς (x, y, z) το οποίο και επιλέγουμε ως σύστημα εργαστηρίου.

Τώρα ορίζουμε ως *τανυστή τάξης* (*Q – Tensor*) τον τανυστή που δίδεται από τη σχέση :

$$\widetilde{Q} = \widetilde{M} - \frac{1}{3}\widetilde{I} \quad [4]$$

Όπου \widetilde{I} : ο διαγώνιος μοναδιαίος τανυστής.

Για να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε τον *Q – Tensor* ως παράμετρο τάξης, θέλουμε επιπλέον αυτός στην ισότροπη φάση να μηδενίζεται, δηλαδή:

$$\widetilde{Q}_{ISO} = 0$$

Επιπλέον για μονοαξονικό υγρό κρύσταλλο οι δύο από τις τρεις ιδιοτιμές του τανυστή θα είναι ίσες. Τέλος για νηματικό υγρό κρύσταλλο όπου ο μέσος μοριακός προσανατολισμός καταδεικνύεται μέσω του μοναδιαίου διανύσματος του κατευθυντή μπορούμε να αντικαταστήσουμε το τυχόν διάνυσμα \vec{m} από το \vec{n} και έχουμε :

$$\widetilde{Q} = S(\vec{n} \otimes \vec{n} - \frac{1}{3}\widetilde{I}) \quad [5]$$

Όπου η βαθμωτή παράμετρος S καλείται βαθμός προσανατολισμού και όπως θα δούμε παρακάτω αποτελεί και τη μικροσκοπική παράμετρο τάξης δευτέρας τάξης.

Στην περίπτωση της απόλυτης τάξης, όπου δηλαδή όλα τα μόρια είναι προσανατολισμένα κατά μήκος του κατευθυντή θα έχουμε $n_z = 1$ ενώ $n_x = n_y = 0$ (Υποθέσαμε κατά τη γνωστή σύμβαση ότι ο κατευθυντής είναι κατά μήκος του άξονα z) και οι ιδιοτιμές του τανυστή \widetilde{Q} να είναι οι δύο ίσες με $-\frac{1}{3}$ και μία (ιδιοτιμή κατευθυντή) ίση με $\frac{2}{3}$.

Επίσης εύκολα μπορούμε να καταλάβουμε ότι ο βαθμός προσανατολισμού θα είναι:

$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2(\beta) - 1) \quad [6]$$

Όπου β , η γωνία που σχηματίζει ο κατευθυντής με τον κύριο μοριακό άξονα.

Για τη βαθμωτή παράμετρο τάξης θα ισχύει και πάλι ότι στην ισότροπη φάση θα είναι μηδέν ($\widetilde{Q}_{ISO} = 0$), ενώ στην τακτική φάση όπου $\beta=0$ θα είναι $S = 1$, άρα έχουμε και τις οριακές της τιμές.

Η παραπάνω θεώρηση της παραμέτρου τάξης ως τανυστή, μας δίνει μία ακριβή περιγραφή της συνάρτησης κατανομής προσανατολισμού μέχρι όρους δευτέρας τάξης. Για να μπορέσουμε όμως να εξετάσουμε όρους υψηλότερης τάξης, όπως είναι

η παράμετρος τάξης $\langle P4 \rangle$ την οποία θα προσπαθήσουμε να προσεγγίσουμε και πειραματικά θα χρειαστούμε μία πιο ακριβή θεωρία την οποία και παραθέτουμε στην επόμενη ενότητα.

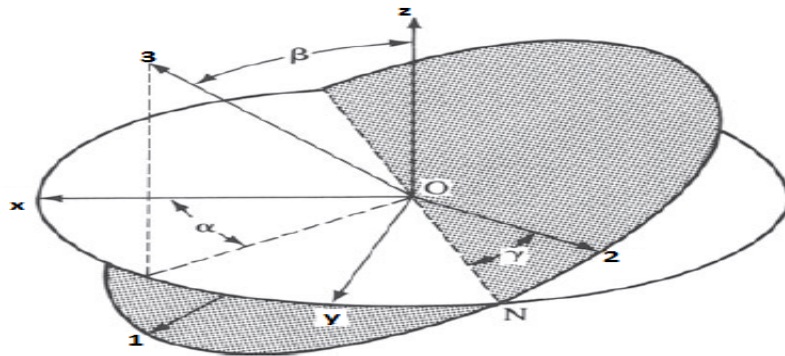
3.4 Στατιστική συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού σε όρους σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων

Για να προσεγγίσουμε όρους παραμέτρου τάξης υψηλότερης της δεύτερης τάξης μία πολύ ικανοποιητική προσέγγιση είναι να αναπτύξουμε τη συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού σε όρους γενικευμένων σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων, τις μήτρες περιστροφής του Wigner (*Wigner Matrices* $D_{m'm}^{(L)}$), αντί να χρησιμοποιήσουμε τον καρτεσιανό τανυστή δεύτερας τάξης Q – Tensor.

Όπως και πριν, μελετάμε πάλι τη μοριακή τάξη πιθανοκρατικά.

Η συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού δεν μπορεί να προσδιοριστεί αυτή καθαυτή, μπορούν όμως να προσδιοριστούν οι ροπές της L -τάξης (δηλαδή οι παράμετροι τάξης). Στην περίπτωση που μία φυσική ποσότητα στην οποία μπορεί να αποδοθεί ο όρος γωνιακή στροφορμή (*angular momentum*) δεν μπορεί να μετρηθεί απευθείας, μπορούμε να αναπτύξουμε την ποσότητα αυτή σε μία βάση ιδιοκαταστάσεων ενός τελεστή που έχει να κάνει με τις περιστροφικές ποσότητες ενός συστήματος [8].

Στην περίπτωση ενός νηματικού υγροκρυσταλλικού δείγματος που αποτελείται από γραμμικά κυλινδρικά μόρια τα οποία στατιστικά αποκλίνουν από τη διεύθυνση του κατευθυντή, μπορούμε να θεωρήσουμε τέτοιες περιστροφές του συστήματος του μορίου (1,2,3) (*body – fixed system*), ως προς ένα σύστημα αναφοράς, του εργαστηρίου (x, y, z) (*space – fixed system*). Τα δύο αυτά συστήματα συνδέονται μεταξύ τους μέσω των τριών γωνιών Euler (α, β, γ), όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα :



Εικόνα 10. Συσχέτιση εργαστηριακού και μοριακού συστήματος μέσω των γωνιών Euler

Στην παραπάνω αναπαράσταση , οι γωνίες *Euler* υποδηλώνουν τα εξής:

- Γωνία β : Γωνία κύριου μοριακού άξονα (3) με τον άξονα του κατευθυντή (άξονας z εργαστηρίου) ($0 \leq \beta \leq \pi$)
- Γωνία α : Γωνία περιστροφής μορίου γύρω από τον άξονα z του συστήματος του εργαστηρίου ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$)
- Γωνία γ : Γωνία περιστροφής μορίου γύρω από τον άξονά του (άξονας 3 μοριακού συστήματος) ($0 \leq \gamma \leq 2\pi$)

Δηλαδή συνολικά οι γωνίες *Euler* μας δίνουν τις δυνατές περιστροφές του συστήματος του μορίου ως προς το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου.

Οι ιδιοκαταστάσεις του συστήματος μπορούν έτσι να περιγραφούν από τις μήτρες *Wigner* $D_{m'm}^L$, όπου οι κβαντικοί αριθμοί L , m' , m είναι η τάξη της ροπής της συνάρτησης κατανομής , η προβολή του L ως προς τον άξονα z του συστήματος του εργαστηρίου και η προβολή του L ως προς τον άξονα 3 του συστήματος του μορίου , αντίστοιχα.Ως προβολές τα m' , m θα παίρνουν τιμές $-L, \dots, L$.

Για να είναι η συνολική πιθανότητα το μόριο να λάβει τους δυνατούς προσανατολισμούς , ίση με τη μονάδα θα πρέπει οι $D_{m'm}^L$ να είναι ορθοκανονικές :

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin(\beta)d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{m''m'}^{L'} D_{m'm}^L = \frac{8\pi^2}{2L+1} \delta_{m''m'} \delta_{m''m} \delta_{L'L} \quad [7]$$

Η συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού γράφεται :

$$f(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L=0}^L \sum_{m=-L}^L \frac{2L+1}{8\pi^2} a_{m'm}^L D_{m'm}^L(\alpha, \beta, \gamma) \quad [8]$$

Όπου ,

$$a_{m'm}^L = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin(\beta)d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{m'm}^L(\alpha, \beta, \gamma) f(\alpha, \beta, \gamma) = \langle D_{m'm}^{*L}(\alpha, \beta, \gamma) \rangle$$

Το L εδώ είναι ο βαθμός προσανατολισμού , άρα για $L = 0$ (ισότροπη φάση) είναι και $m, m' = 0$ και άρα $a_{00}^0 = 1$. Έτσι βλέπουμε ότι στην ισότροπη υγρή φάση η συνάρτηση κατανομής προσανατολισμού γίνεται σταθερή και ίση με $\frac{1}{8\pi^2}$. Στις υγροκρυσταλλικές φάσεις όμως όπου $L \neq 0$ οι υπόλοιποι συντελεστές $a_{m'm}^L$ εξαρτώνται από το βαθμό προσανατολισμού. Η σχέση [8] μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά αν χρησιμοποιήσουμε τους ισχυρισμούς συμμετρίας.

Λόγω της $D_{\infty h}$ συμμετρίας ($\vec{n} = -\vec{n}$) , έχουμε $(2L+1)$ ανεξάρτητες παραμέτρους τάξης με το L να είναι άρτιος αριθμός και η χαμηλότερη παράμετρος τάξης να είναι για $L = 2$. Επιπλέον για μακροσκοπική γραμμική μονοαξονική συμμετρία , η τρίτη προβολή του L ως προς τον άξονα του εργαστηρίου , κινείται στο επίπεδο $\xi\psi$, άρα δεν μπορεί παρά να αντιστοιχεί σε ιδιοτιμή $m' = 0$. Συνεπώς η κατανομή γίνεται αυτομάτως ανεξάρτητη της γωνίας α , δηλαδή $f(\beta, \gamma)$, οι μήτρες *Wigner* γράφονται D_{0m}^L και η κατανομή γίνεται :

$$f(\beta, \gamma) = \sum_{L=\text{even}} \sum_{m=-L}^L \frac{2L+1}{8\pi^2} a_{0m}^L D_{0m}^L(\alpha, \beta, \gamma) \quad [9]$$

Οι σφαιρικοί τανυστές *Wigner* συνδέονται τώρα με τις γνωστές μας σφαιρικές αρμονικές μέσω της σχέσης :

$$D_{0m}^L = \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} (-1)^m Y_{Lm}^*(\beta, \gamma) \quad [10]$$

Επίσης ,

$$a_{0m}^L = (-1)^m a_{0,-m}^{L*} = A_m^{(L)} + iB_m^{(L)} \quad [11]$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις [9],[10] και τις γνωστές μας σφαιρικές αρμονικές οι οποίες δίδονται σε παράρτημα , παίρνουμε για τη συνάρτηση κατανομής του προσανατολισμού :

$$f(\beta, \gamma) = \left(\frac{1}{8\pi^2}\right) \left[1 + \frac{5}{2} A_0^2 (3\cos^2(\beta) - 1) + 5\sqrt{5} \sin(\beta) \cos(\beta) (A_1^2 \cos(\gamma) + \beta_1^2 \sin(\gamma)) + 5\sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2(\beta) (A_2^2 \cos(2\gamma) + B_2^2 \sin(2\gamma)) + \frac{9}{8} A_0^4 (35\cos^4(\beta) - 30\cos^2(\beta) + 3) + \dots\right] [12]$$

Μιας και μας ενδιαφέρει η πραγματική συνάρτηση κατανομής αγνοούμε όλους τους συντελεστές B_m^L , επίσης κρατάμε μόνο τους συντελεστές A_0^L ($m = 0$) οι οποίοι αναφέρονται στην αξονική τάξη , συγκεκριμένα λόγω του κυλινδρικού σχήματος των μορίων που έχουμε θεωρήσει , η περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονά του , το φέρει σε σύμπτωση με τον εαυτό του , άρα δε μπορεί παρά ο κβαντικός αριθμός m να αντιστοιχεί στο κάθετο ως προς το μοριακό άξονα επίπεδο και άρα σε ιδιοτιμή $m = 0$. Η κατανομή λοιπόν ανεξαρτητοποιείται και από τη γωνία γ .⁴ Η σχέση που έχουμε για τη συνάρτηση κατανομής της τάξης προσανατολισμού γίνεται :

$$f(\beta, \gamma) = \frac{1}{8\pi^2} \left[1 + \frac{5}{2} A_0^2 (3\cos^2(\beta) - 1) + 5\sqrt{\frac{3}{2}} A_2^2 \sin^2(\beta) \cos(2\gamma) + \frac{9}{8} A_0^4 (35\cos^4(\beta) - 30\cos^2(\beta) + 3) + \dots\right] [13]$$

Τέλος , αγνοώντας όπως είπαμε την εξάρτηση από τη γωνία γ και αντικαθιστώντας και τα γνωστά μας πολυώνυμα *Legendre* ($P_L(\cos(\beta))$) τα οποία συνδέονται με τις σφαιρικές αρμονικές για $m = 0$ (βλ.Παράρτημα) παίρνουμε τελικά το ζητούμενο :

$$f(\beta) = \sum_{L=\text{Even}} \frac{2L+1}{8\pi^2} A_0^{(L)} P_L(\cos \beta) \quad [14]$$

και οι παράμετροι τάξης από τον ορισμό της μέσης τιμής θα προκύπτουν ως οι μέσες τιμές των πολυωνύμων *Legendre* :

$$A_0^{(L)} = \int_0^\pi \sin(\beta) d_L(\cos \beta) f(\beta) = \langle P_L(\cos \beta) \rangle \quad [15]$$

⁴Οι συντελεστές A_m^L με $m \neq 0$ αναφέρονται στην «αξιμουθιακή» τάξη

Παρακάτω θα προσπαθήσουμε να προσδιορίσουμε πειραματικά τις παραμέτρους τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$, οι οποίες όπως πλέον είναι κατανοητό θα προκύψουν από τις σχέσεις :

$$\langle P2 \rangle = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1)$$

και

$$\langle P4 \rangle = \frac{1}{8}(35 \langle \cos^4 \beta \rangle - 30 \langle \cos^2 \beta \rangle + 3)$$

αντίστοιχα.

3.5 Στατιστικές θεωρίες για τη μετάβαση Ισότροπη-Νηματική

Όπως επιχειρηματολογήσαμε και σε προηγούμενη ενότητα, στην παρούσα δουλειά θα εξετάσουμε την παράμετρο τάξης με τη θερμοκρασία για τη μετάβαση φάσης (*phase transition*) Ισότροπη-Νηματική.

Παρακάτω θα αναφερθούμε σε δύο θεμελιώδεις θεωρίες για τη συγκεκριμένη μετάβαση αυτές των *Landau-de Gennes* και *Maier – Saupe*.

Επειδή όμως οι υγροί κρύσταλλοι όταν μεταβαίνουν από τη μία κατάσταση στην άλλη με αλλαγή της θερμοκρασίας, εμφανίζουν κρίσιμη συμπεριφορά, θα ήταν χρήσιμο πριν αναλύσουμε τις προαναφερθείσες θεωρίες να αναφερθούμε λίγο τόσο στη φυσική αλλαγών φάσης όσο και στα κρίσιμα φαινόμενα.

3.5.1 Μεταβάσεις φάσεων και κρίσιμα φαινόμενα

Ονομάζουμε μεταβολή ή μετάπτωση φάσης (*phase transition*), τη μετάβαση ενός συστήματος από μία κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μία άλλη.

Όταν αναφερόμαστε σε μεταπτώσεις φάσεων, δεν εννοούμε βέβαια μόνο τις γνωστές μας μεταβάσεις στερεό-υγρό, υγρό-αέριο κ.λπ. αλλά με τον όρο αυτό μπορούμε να περιγράψουμε και ένα σύστημα το οποίο εμφανίζει υπεραγωγιμότητα, μαγνήτιση, υπερρευστότητα κ.λπ.

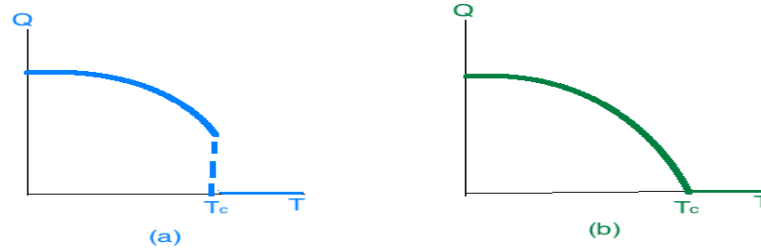
Στην περίπτωση των θερμοτροπικών υγρών κρυστάλλων που εξετάζουμε εδώ, οι αλλαγές φάσης είναι απόρροια μεταβολών της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία μάλιστα στην οποία συμβαίνει η αλλαγή φάσης, συμβολίζεται με T_c και ονομάζεται *θερμοκρασία μετάπτωσης (transition temperature)*.

Όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε μία φάση τότε έχει σταθερές σε όλη του την έκταση τις θερμοδυναμικές παραμέτρους και βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι αλλαγές φάσης που μελετάμε εδώ (N-I), ανήκουν σε μία ευρύτερη κατηγορία φυσικών φαινομένων τα οποία ονομάζονται *κρίσιμα φαινόμενα*.

Μπορούμε να διακρίνουμε τις αλλαγές φάσης σε δύο κατηγορίες, τις αλλαγές φάσης πρώτης κι δευτέρας τάξης. Ως προς την παράμετρο τάξη που μας απασχολεί στην παρούσα ενότητα, αυτή στις αλλαγές φάσης πρώτης τάξης μεταβάλλεται ασυνεχώς με τη θερμοκρασία από τη μία φάση στην άλλη, ενώ στις αλλαγές

φάσης δεύτερης τάξης αυτή είναι συνεχής στο σημείο μετάβασης (κρίσιμο σημείο) , αλλά η παράγωγος αυτής με τη θερμοκρασία είναι ασυνεχής σε αυτό (βλ.Εικόνα 11).



Εικόνα 11. (a)Αλλαγή φάσης 1ης τάξης - (b)Αλλαγή φάσης 2ης τάξης

Ο *Landau* θεμελίωσε μία θεωρία για τις αλλαγές φάσης 1ης και 2ης τάξης , η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις αλλαγές φάσης που έχουμε παραβίαση μιας συμμετρίας (π.χ. μεταφορική συμμετρία).Σύμφωνα με τη θεωρία *Landau* , μία αλλαγή φάσης καλείται 1ης τάξης όταν η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας (*Gibbs* ή *Helmholtz*) ως προς τη θερμοκρασία (εντροπία), είναι συνεχής στο κρίσιμο σημείο.Ενώ μία αλλαγή φάσης καλείται ως 2ης τάξης , όταν η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία είναι ασυνεχής , ενώ η δεύτερη παράγωγος (θερμοχωρητικότητα) είναι συνεχής στο κρίσιμο σημείο.

Παρακάτω αναφερόμαστε εκτενώς στη θεωρία *Landau* για την περιγραφή της αλλαγής φάσης Ισότροπη-Νηματική.

3.5.2 Η ιδέα της θεωρίας *Landau*

Η θεωρία του *Landau* αποτελεί μία συστηματική θεμελίωση της θεωρίας μέσου πεδίου για τις αλλαγές φάσεων και μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά συστήματα στα οποία έχουμε αλλαγές φάσης κατά τις οποίες παραβιάζεται κάποια συμμετρία.⁵

Η θεωρία του *Landau* καλείται φαινομενολογική , καθώς δε στηρίζεται σε κάποιο μικροσκοπικό πρότυπο και γιαυτό εύκολα μπορεί να γενικεύεται για τη μελέτη της κρίσιμης συμπεριφοράς ποικίλων συστημάτων.

Ο *Landau* εισήγαγε μία παράμετρο τάξης $\eta(T)$, η οποία εμφανίζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία και πρέπει να επιλέγεται κατάλληλα ανάλογα με τη μελετούμενη αλλαγή φάσης.Η βασική θεώρηση που έκανε ήταν ότι κοντά στη θερμοκρασιακή γειτονιά του κρίσιμου σημείου , η ελεύθερη ενέργεια (*Gibbs* ή *Helmholtz*) μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά δυνάμεων της παραμέτρου τάξης.

Για την αλλαγή φάσης $N - I$ που μελετάμε εδώ , χρειαζόμαστε μία παράμετρο τάξης χωρικά ανεξάρτητη , αδιάστατη και βαθμωτή.Αυτά τα κριτήρια πληρούνται από την παράμετρο τάξης S που παρουσιάσαμε σε προηγούμενη ενότητα.

⁵Για παράδειγμα κατά την αλλαγή φάσης υγρό-στερεό έχουμε παραβίαση μεταφορικής συμμετρίας

Σύμφωνα λοιπόν με το *Landau* , μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για ένα μακροσκοπικό σύστημα με θερμοκρασία T , πίεση p και βαθμωτή παράμετρο τάξης S , η ελεύθερη ενέργεια δίδεται από τη σχέση :

$$F(p, T, S) = F_0(p, T, 0) - hS + AS^2 + BS^3 + CS^4 + \dots \quad [16]$$

Όπου $F_0(p, T, 0)$, ο όρος της ελεύθερης ενέργειας στην ισότροπη υγρή φάση. Για να μελετήσουμε την παράμετρο τάξης σε μία φάση θα πρέπει να επιβάλλουμε τη συνθήκη ισορροπίας μέσω της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Αυτό πρακτικά επιτυγχάνεται μηδενίζοντας την πρώτη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας ως προς την παράμετρο τάξης , για σταθερές πίεση και θερμοκρασία , και παράλληλα επιβάλλοντας η δεύτερη παράγωγος να είναι θετικός αριθμός.

Από την απαίτηση ότι η σχέση [16] περιγράφει αλλαγές φάσεων μεταξύ καταστάσεων με διαφορετικές παραμέτρους τάξης κι η επειδή η παράμετρος τάξης κατά τις αλλαγές φάσης 1ης τάξης είναι ασυνεχής , καταλαβαίνουμε ότι ο συντελεστής A θα πρέπει να αλλάζει πρόσημο με τη θερμοκρασία και άρα θα είναι συνάρτηση αυτής.

Η θερμοκρασία αλλαγής φάσης (κρίσιμη θερμοκρασία) T_c , προκύπτει από τη σχέση :

$$A(p, T) = a(T - T^*) \quad [17]$$

Όπου , $a = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_c}$.

Τώρα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι συντελεστές C και B δεν έχουν σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία , καθώς δεν υπάρχει κάποιο σοβαρό φυσικό επιχείρημα για έναν τέτοιο ισχυρισμό.

Για να απλοποιήσουμε σημαντικά την κατάσταση , μπορούμε τώρα να επιχειρηματολογήσουμε ως προς τη συμμετρία η οποία διέπει το σύστημα. Συγκεκριμένα επειδή οι καταστάσεις για $S = 0$ και $S \neq 0$, στην ισότροπη και νηματική φάση αντίστοιχα , έχουν διαφορετική συμμετρία , ο γραμμικός όρος ($-hS$) μπορεί να αγνοηθεί , θέτοντας $h = 0$. Επίσης και ο κυβικός όρος του αναπτύγματος σχετίζεται με τη συμμετρία. Χωρίς να μπούμε σε λεπτομέρειες αναφέρουμε ότι μπορούμε στις αλλαγές φάσης 2ης τάξης να θεωρήσουμε ότι $B = 0$ ή $B \neq 0$, αλλά με $C > 0$, ενώ για τις αλλαγές φάσης 1ης τάξης είναι καλύτερο να συμπεριλαμβάσουμε τον κυβικό όρο στο ανάπτυγμα της ενέργειας.

Τα στοιχεία που δώσαμε είναι αρκετά για μία βασική κατανόηση της ιδέας του *Landau* , αξίζει εδώ να σημειώσουμε ότι παρόλο που ο *Landau* στη θεωρία του δεν ασχολήθηκε με μοριακές αλληλεπιδράσεις , αυτή εντούτοις περιγράφει με επιτυχία πολλές αλλαγές φάσης. Παρακάτω θα δούμε πως εξειδικεύεται η θεωρία του *Landau* για την περιγραφή της αλλαγής φάσης $N - I$ που μας ενδιαφέρει , παραθέτοντας τα βασικά σημεία της θεωρίας *Landau - de Gennes*.

3.5.3 Θεωρία *Landau - de Gennes*

Έχοντας λοιπόν αναφερθεί στα βασικά συστατικά της θεωρίας *Landau* , μπορούμε να δούμε πως αυτή εφαρμόζεται στην περίπτωση της αλλαγής φάσης $N - I$. Ο επιπλέον ισχυρισμός της εμπλουτισμένης , πιο γενικής θεωρίας *Landau - de Gennes*

, είναι ότι η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος θα πρέπει να είναι αμετάβλητη σε περιστροφικούς μετασχηματισμούς, άρα είναι ορθό να αναλυθεί σε σειρά αναλλοίωτων συνδυασμών όρων της μορφής $Q_{\alpha\beta}$ της ταυυστικής παραμέτρου τάξης, ως εξής :

$$F(p, T, Q_{\alpha\beta}) = F_o(p, T, 0) + A Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + C Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} Q_{\gamma\delta} Q_{\gamma\delta} + \dots [18]$$

Η παραπάνω έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια μπορεί να πάρει τη μορφή σειράς ως προς τα ίχνη των δυνάμεων της ταυυστικής παραμέτρου τάξης :

$$F(p, T, Q_{\alpha\beta}) = F_o(p, T, 0) + \frac{1}{2} A T_r(Q^2) + \frac{1}{3} B T_r(Q^3) + \frac{1}{4} [T_r(Q^2)]^2 + \frac{1}{5} D [T_r(Q^2)] [T_r(Q^3)] + \frac{1}{6} E [T_r(Q^2)]^3 + \frac{1}{6} E' [T_r(Q^3)]^2 \dots [19]$$

Μπορούμε να κάνουμε τις ακόλουθες παρατηρήσεις για τη σχέση [19] :

- Δεν υπάρχει γραμμικός όρος του ταυυστή Q στο παραπάνω ανάπτυγμα. Στην περίπτωση επιβολής κάποιου εξωτερικού πεδίου ένας γραμμικός όρος είναι αναγκαίος
- Έχουμε περιττές δυνάμεις της παραμέτρου τάξης, αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μετάπτωση N-I είναι 1ης τάξης
- Υπάρχουν δύο ανεξάρτητοι όροι 3ης τάξης του ταυυστή τάξης, αυτό όπως είναι εύλογο αυτό μπορεί να οδηγήσει σε διαξονική νηματική φάση
- Η N-I μετάπτωση λαμβάνει χώρα κοντα στην περιοχή όπου $A=0$, άρα όπως είπαμε και πριν ο συντελεστής A έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση και η μετάπτωση περιγράφεται από τη σχέση $A = a(T - T^*)$, όπου a θετική σταθερά και T^* είναι μία θερμοκρασία πολύ κοντα στην κρίσιμη T_c
- Οι υπόλοιποι συντελεστές μπορούν χωρίς βλάβη να θεωρηθούν ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας

Για ευκολία, μπορούμε να θεωρήσουμε την ακόλουθη παραμετροποίηση :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_r(Q^2) = \frac{1}{2}(3x^2 + y^2) \\ T_r(Q^3) = \frac{3}{4}x(x^2 - y^2) \end{array} \right\}$$

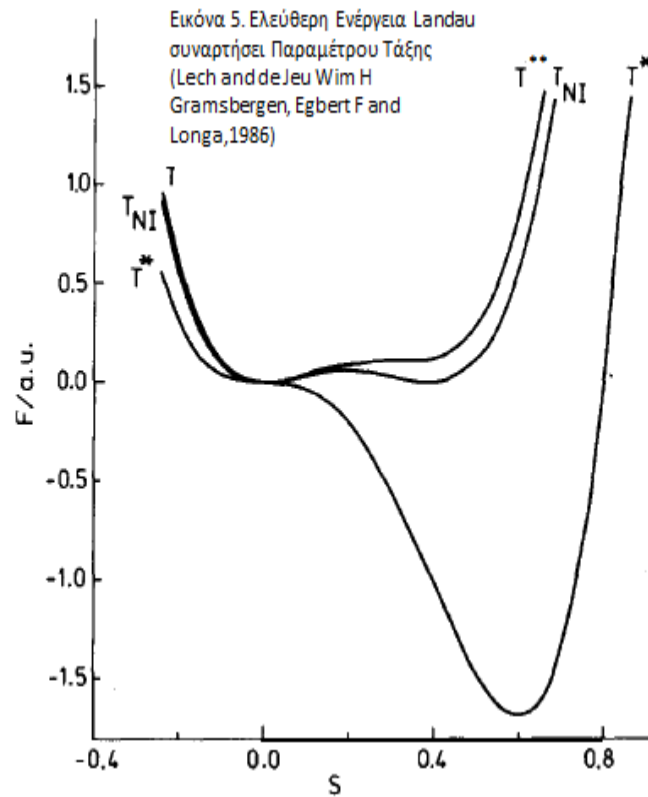
Η σχέση [19] γράφεται :

$$F = \frac{3}{4}Ax^2 + \frac{1}{4}Bx^3 + \frac{9}{16}Cx^4 + \frac{9}{40}Dx^5 + \frac{9}{16}Ex^6 + \dots [20]$$

Στην απλούστερη περιγραφή της μετάπτωσης φάσης N-I, μπορούμε να θεωρήσουμε για μονοαξονικό υγρό κρύσταλλο $D = E = 0$. Επίσης η ελαχιστοποίηση της

ελεύθερης ενέργειας έστω για $x = x_0$, επιβάλλει $C > 0$. Σε αυτήν την περίπτωση έχει αποδειχθεί ότι $B > 0$ για μεσογόννα μόρια δισοτικού σχήματος και $B < 0$ για επιμήκη κυλινδρικά μόρια, άρα στη δική μας θεώρηση ισχύει το δεύτερο.

Σχεδιάζοντας τώρα την ελεύθερη ενέργεια *Landau-de Gennes*, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα, μπορούμε να διακρίνουμε τέσσερις ενδιαφέρουσες θερμοκρασιακά περιοχές :



Εικόνα 12. Ελεύθερη ενέργεια *Landau-de Gennes* ως συνάρτηση της παραμέτρου τάξης για διάφορες θερμοκρασίες [9]

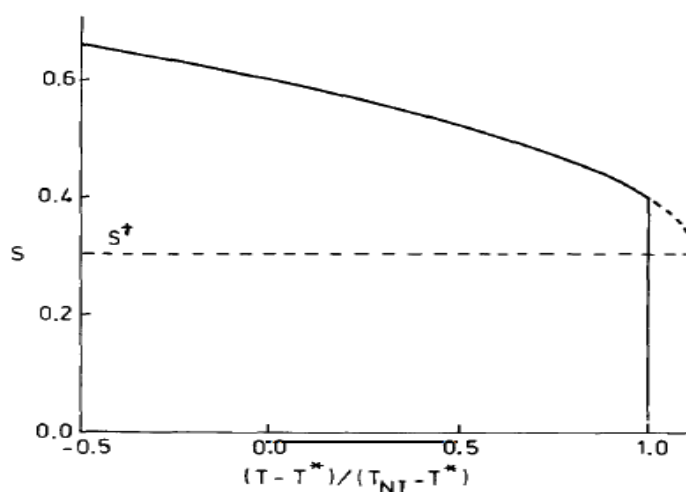
Περίγραφή γραφήματος εικόνας 12. για τις τέσσερις διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές ⁶ :

- Για $T > T^{**}$: το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας αντιστοιχεί στην ισότροπη υγρή φάση
- Για $T_{NI} < T < T^{**}$: το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας αντιστοιχεί στην ισότροπη φάση αλλά υπάρχει και ένα τοπικό ελάχιστο το οποίο αναφέρεται σε μία υπερθερμασμένη νηματική φάση

⁶ Θεωρούμε $T_c = T_{NI}$

- Για $T^* < T < T_{NI}$: Το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας αντιστοιχεί στη νηματική φάση , αλλά υπάρχει και έν τοπικό ελάχιστο το οποίο αφορά μία υπερψυγμενη ισότροπη φάση
- Για $T < T^*$: Το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας αντιστοιχεί στη νηματική φάση και το τοπικό ελάχιστο στο $S = 0$ εξαφανίζεται

Κλείνοντας με τη θεωρία *Landau* για την περιγραφή της φάσης $N - I$, παραθέτουμε το γράφημα της παραμέτρου τάξης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (βλ.Εικόνα 13.).



Εικόνα 13. Παράμετρος τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη θεωρία *Landau-de Gennes* [9]

3.5.4 Θεωρία *Maier - Saupe*

Ο *Maier* και ο φοιτητής του *Saupe* σε μία σειρά δημοσιεύσεων που έλαβαν χώρα στο διάστημα 1958-1960 , κατάφεραν να θεμελιώσουν ένα μικροσκοπικό μοντέλο το οποίο περιγράφει τη μετάπτωση φάσης N-I για ένα νηματικό υγρό κρύσταλλο [3].

Η θεωρία *Maier-Saupe* είναι μία μοριακή θεωρία η οποία χρησιμοποιεί την ιδέα ότι ένα μόριο δέχεται ένα μέσο πεδίο από τα γειτονικά του μόρια. Συγκεκριμένα η θεωρία αυτή βασίζεται στους ακόλουθους άξονες :

- Ομοιόμορφη χωρική σφαιρικά συμμετρική μοριακή κατανομή
- Τα μόρια αλληλεπιδρούν μέσω ανισοτροπικών αλληλεπιδράσεων ηλεκτροστατικής φύσεως *Van der Waals* οι οποίες εξαρτώνται από τον προσανατολισμό τους

- Θεώρηση μέσου πεδίου

Οι *Maier-Saupe* , θεώρησαν ότι λόγω των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας , σε κάθε μόριο του συστήματος επάγεται διπολική ροπή από τα γειτονικά του μόρια. Έτσι μπορεί να αποδειχθεί ότι κάθε μόριο «αισθάνεται» ένα μέσο δυναμικό της μορφής :

$$U(\beta) = -\epsilon \langle P_2(\cos \beta) \rangle = P_2(\cos \beta) + \frac{1}{2} \epsilon S^2 \quad [21]$$

Όπου ϵ : η εμβέλεια της αλληλεπίδρασης και β : η γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους οι κύριοι μοριακοί άξονες των αλληλεπιδρώντων μορίων.

Έτσι σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση η γνωστή μας συνάρτηση κατανομής τάξης προσανατολισμού (*orientational distribution function*) , παίρνει τη μορφή :

$$f(\beta) = Z^{-1} \exp\left[-\frac{U(\beta)}{k_B T}\right] \quad [22]$$

Όπου Z ο παράγων κανονικοποίησης ⁷ και k_B είναι η σταθερά του *Boltzmann*

Από τη γνωστή μας σχέση της στατιστικής φυσικής η ελεύθερη ενέργεια *Helmholtz* ανά μόριο θα προκύψει από τη σχέση :

$$F(S, T) = -k_B T \ln(Z) \quad [23]$$

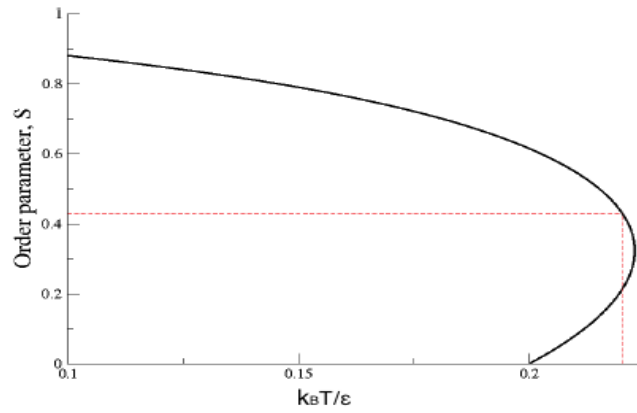
Προφανώς όπως βλέπουμε στην παραπάνω σχέση η ελεύθερη ενέργεια είναι συνάρτηση της βαθμωτής παραμέτρου τάξης S , αφού η ενέργεια αλληλεπίδρασης κάθε μορίου είναι συνάρτηση του $\langle P_2(\cos \beta) \rangle = S$. Παραλείποντας περισσότερες λεπτομέρειες , που δεν είναι δύσκολο να κατανοηθούν , η ελεύθερη ενέργεια σύμφωνα με τη θεωρία *Maier-Saupe* , προκύπτει :

$$F(S, T) = \frac{1}{2} \epsilon S^2 - k_B T \ln(C) \quad [24]$$

Όπου θέσαμε $C = \int \exp\left[\frac{\epsilon P_2 \langle P_2 \rangle}{k_B T}\right] d\beta$.

Τελικά, από την ελαχιστοποίηση της ενέργειας μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την παράμετρο τάξης στις διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές. Παραθέτουμε το ακόλουθο γράφημα :

⁷ $Z = 2\pi \int_0^\pi \exp\left[-\frac{U(\beta)}{k_B T}\right] d\beta$



Εικόνα 14. Παράμετρος τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη θεωρία *Maier-Saupe*

Η θεωρία *Maier-Saupe* προβλέπει ότι η τιμή της παραμέτρου τάξης στην κρίσιμη θερμοκρασία είναι $S(T_c) = 0,43$ ενώ η ελάχιστη τιμή της ώστε να έχουμε σταθερή ισότροπη φάση είναι $S_{min} = 0,32$, εύκολα γίνεται κατανοητό ότι οι ενδιάμεσες τιμές της παραμέτρου τάξης αντιστοιχούν σε συνύπαρξη φάσεων.

Κεφάλαιο 4

Φυσικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων

4.1 Τάξη προσανατολισμού και φυσικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων

Η τάξη προσανατολισμού που διέπει τα υγροκρυσταλλικά συστήματα, καταστρέφει την ισοτροπία, δηλαδή την ισοδυναμία των φυσικών ιδιοτήτων σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς με αποτέλεσμα πολλές φυσικές ιδιότητες να εμφανίζουν ανισοτροπικά χαρακτηριστικά.

Αυτή η ανισοτροπία αποτυπώνεται στις ελαστικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ποσότητες της μεσοφάσης.

Η μακροσκοπική ανισοτροπία την οποία μπορούμε και να μετρήσουμε μέσω των αντίστοιχων ποσοτήτων, παρατηρείται επειδή η μοριακή (μικροσκοπική ανισοτροπία δεν «εξουδετερώνεται» στατιστικά, ώστε να γίνεται μηδενική όπως στην ισότροπη φάση.

Πολλές εφαρμογές τώρα των θερμοτροπικών υγρών κρυστάλλων σχετίζονται με τις φυσικές ποσότητες που χαρακτηρίζουν αυτούς και με το πώς αυτές μεταβάλλονται όταν στο σύστημα επιβάλλονται εξωτερικές διεγέρσεις.

Έτσι, είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε το είδος των φυσικών ποσοτήτων που χαρακτηρίζουν ένα υγροκρυσταλλικό σύστημα, οι οποίες, όπως πλέον γίνεται ξεκάθαρο, μπορούν να περιγράφονται από βαθμωτά ή μη βαθμωτά μεγέθη.

4.2 Βαθμωτές ποσότητες υγρών κρυστάλλων

Όταν μελετάμε την τάξη των υγροκρυσταλλικών φάσεων, μας ενδιαφέρουν εκτός από τις ανισοτροπικές φυσικές ποσότητες, οι οποίες περιγράφονται από ταυιστές και ποσότητες οι οποίες είναι βαθμωτά φυσικά μεγέθη.

Στα μεγέθη αυτά συγκαταλέγονται οι θερμοκρασίες μεταπτώσεων (*transitions*

temperatures) , καθώς και θερμοδυναμικές ποσότητες , όπως είναι η εντροπία και η ενθαλπία μετάπτωσης που χαρακτηρίζουν το σύστημα.

Συγκεκριμένα η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας της μετάπτωσης με τη θερμοκρασία τήξης , είναι αυτή η οποία μας υπαγορεύει το εύρος σταθερότητας μίας υδροκρυσταλλικής φάσης. Προφανώς , οι πιο οργανωμένες φάσεις θα χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες θερμοκρασίες μεταπτώσεων.

Οι εντροπίες και οι ενθαλπίες μεταξύ κρυσταλλικής-υδροκρυσταλλικής , υδροκρυσταλλικής-υδροκρυσταλλικής , υδροκρυσταλλικής-ισότροπης φάσης , σχετίζονται επίσης με τον εσωτερικό βαθμό τάξης του συστήματος.

Η διαδικασία προσέγγισης των θερμοκρασιών μετάπτωσης καθώς και της εντροπίας και ενθαλπίας του συστήματος , περιλαμβάνει διαδικασίες θέρμανσης και ψύξης του υπό μελέτη συστήματος.

Ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών σε συνδυασμό με τα ποσά θερμότητας που εκλύονται ή απορροφούνται κατά αυτές τις διαδικασίες , θα μας δώσει την εντροπία των μεταπτώσεων , του μεγέθους δηλαδή που περιγράφει το βαθμό τάξης κάθε φυσικού συστήματος ¹.

Αντίστοιχα , η τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας κατά μία μετάπτωση, είναι ανάλογη της δομικής αλλαγής της τάξης των φάσεων που περιγράφει. Έτσι μεγάλες μεταβολές στην τιμή της ενθαλπίας ($30-50 \frac{kJ}{mol}$) , μαρτυρούν σημαντικές αλλαγές στην εσωτερική τάξη του συστήματος , όπως για παράδειγμα σε μία μετάβαση κρυσταλλικής-υδροκρυσταλλικής φάσης. Αντίθετα , μικρές αλλαγές της ενθαλπίας ($4-6 \frac{kJ}{mol}$), φανερώνουν μικρότερες αλλαγές στην εσωτερική τάξη , όπως στην περίπτωση των μεταπτώσεων υδροκρυσταλλική-υδροκρυσταλλική και υδροκρυσταλλική-ισότροπη [10] .

Πλήθος πειραματικών τεχνικών μπορεί να επιστρατευτεί για τη μέτρηση ποσοτήτων που σχετίζονται με τις αλλαγές φάσης , ανάμεσα σε αυτές είναι η μικροσκοπία πολωμένου φωτός , η διαφορική θερμική ανάλυση , η θερμιδομετρία , η φασματοσκοπία *Raman* κ.λπ. .

4.3 Ανισοτροπικές ποσότητες υγρών κρυστάλλων

Η τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας έχει ως αποτέλεσμα πολλές χαρακτηριστικές φυσικές ποσότητες να εμφανίζουν ανισοτροπία στους υγρούς κρυστάλλους.

Στην παρούσα ενότητα θα αναφερθούμε σε μερικά από τα φυσικά αυτά μεγέθη που παρουσιάζουν ανισοτροπία η οποία μπορεί να μετρηθεί με ηλεκτροοπτικές μεθόδους.

Έτσι , θα αναφερθούμε στην οπτική , ηλεκτρική και μαγνητική ανισοτροπία , καθώς και στην ανισοτροπία στην πολωσιμότητα , οι οποίες όπως θα δούμε σχετίζονται και με την παράμετρο τάξης , η οποία και αποτελεί το κεντρικό μας αντικείμενο.

¹Η τήξη είναι ενδόθερμη διαδικασία ενώ η κρυστάλλωση εξώθερμη.

4.3.1 Οπτική ανισοτροπία

Οι υγροί κρύσταλλοι είναι υλικά οπτικά ανισότροπα. Όταν μία δέσμη γραμμικώς πολωμένου φωτός περάσει μέσα από ένα υδροκρυσταλλικό δείγμα, τότε αυτή διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους ακτίνες πολωμένου φωτός με διαφορετικές ταχύτητες στους διαφορετικούς προσανατολισμούς. Οι δύο αυτές ακτίνες αντιστοιχούν έτσι σε δύο διαφορετικούς δείκτες διάθλασης του υλικού, τον έκτακτο δείκτη διάθλασης (n_e -*extraordinary refractive index*) παράλληλα στον οπτικό άξονα και τον τακτικό δείκτη διάθλασης (n_o -*ordinary refractive index*), κάθετα στον οπτικό άξονα του μορίου².

Οπτική ανισοτροπία λοιπόν, εμφαμίζουν και οι μονοαξονικοί νηματικοί υγροί κρύσταλλοι που μελετάμε εδώ.

Στην περίπτωση αυτή οι δείκτες διάθλασης που αντιστοιχούν στην τακτική και έκτακτη ακτίνα ορίζουν ένα ελλειψοειδές εκ περιστροφής περί τον οπτικό άξονα (ο οποίος συμπίπτει με τον κατευθυντή). Το μήκος του ελλειψοειδούς κατά τη διεύθυνση του οπτικού άξονα, λαμβάνεται ίσο με την τιμή του έκτακτου δείκτη διάθλασης $n_e = n_{\parallel}$, ενώ η μέγιστη διάμετρος του κάθετα στον οπτικό άξονα αντιστοιχεί στην τιμή του τακτικού δείκτη διάθλασης $n_o = n_{\perp}$.

Από το ελλειψοειδές αυτό έχουμε τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε τους δείκτες διάθλασης που αφορούν τη διάδοση μίας ακτίνας σε οποιαδήποτε διεύθυνση εντός του υγρού κρυστάλλου. Αυτό επιτυγχάνεται πρακτικά αν συνδέσουμε το κέντρο του ελλειψοειδούς με το σημείο της επιφάνειας αυτού που αντιστοιχεί στη διεύθυνση διάδοσης της ακτίνας και πάρουμε το επίπεδο που διέρχεται από το κέντρο του ελλειψοειδούς και τέμνει κάθετα τη διεύθυνση διάδοσης της ακτίνας. Η τομή του επιπέδου αυτού ορίζει εν γένει μία έλλειψη η οποία εκφυλίζεται σε κύκλο όταν η διάδοση της ακτίνας γίνεται κατά μήκος του οπτικού άξονα.

Καταλαβαίνουμε δηλαδή από τα παραπάνω ότι αν η διάδοση του φωτός γίνεται υπό κλίση σε σχέση με τον κατευθυντή, η ακτίνα του φωτός συναντά και τους δύο δείκτες διάθλασης και έτσι χωρίζεται σε δύο συνιστώσες με διαφορά φάσης καθώς έχουν διαφορετικές ταχύτητες. Όταν το φως εξέλθει από το διπλοθλαστικό μέσο οι δύο επιμέρους ακτίνες θα ενωθούν και έτσι το επίπεδο πόλωσης του φωτός θα έχει στραφεί. Έτσι εξηγείται και η χρήση των διασταυρωμένων πολωτών στις περισσότερες των περιπτώσεων παρατήρησης υδροκρυσταλλικών δειγμάτων.

Στις πιο απλές περιπτώσεις που η ακτίνα της εισερχόμενης δέσμης είναι πολωμένη παράλληλα ή κάθετα στον κύριο οπτικό άξονα, το υλικό αλληλεπιδρά μέσω του έκτακτου δείκτη και του τακτικού δείκτη διάθλασης αντιστοίχως.

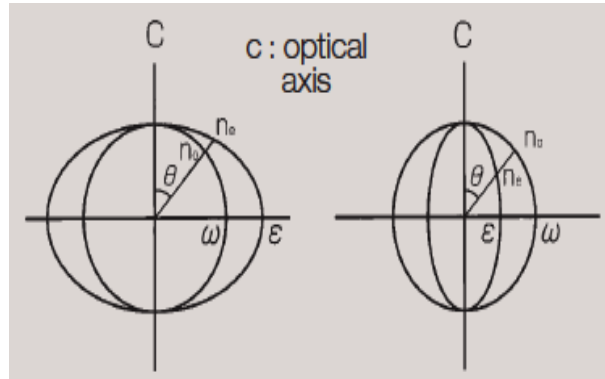
Η διαφορά μεταξύ έκτακτου και τακτικού δείκτη διάθλασης, καλείται διπλοθλαστικότητα (*birefringence*) και συμβολίζεται με Δn .

Οι μονοαξονικοί ανισότροποι κρύσταλλοι είναι γενικά δύο ειδών, οι οπτικώς θετικά ανισότροποι (*optically positive crystals*) και οι αρνητικά ανισότροποι (*optically negative crystals*). Στους πρώτους, ο δείκτης διάθλασης που αντιστοιχεί στην έκτακτη ακτίνα είναι μεγαλύτερος από αυτόν που αντιστοιχεί στην τακτική και ισχύει $\Delta n > 0$, ενώ στους δεύτερους ισχύει το αντίθετο και $\Delta n < 0$ ³.

²Στους νηματικούς υγρούς κρυστάλλους, ο οπτικός άξονας συμπίπτει με τον κατευθυντή

³Οι υγροί κρύσταλλοι με ραβδοειδή μόρια είναι οπτικώς θετικά ανισότροποι ενώ οι υγροί

Αναμένουμε προφανώς τόσο οι δείκτες διάθλασης έκτακτης και τακτικής ακτίνας και συνεπώς η διπλοθλαστικότητα να εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση. Συγκεκριμένα ο έκτακτος δείκτης διάθλασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αντίθετα ο τακτικός αυξάνεται μέχρι που στη θερμοκρασία που το σύστημα μεταβαίνει στην ισότροπη υγρή φάση οι δύο δείκτες εξισώνονται και συνεπώς η διπλοθλαστικότητα μηδενίζεται (οπτική ισοτροπία).



Εικόνα 15. Ελλειψοειδή δεικτών διάθλασης για θετικά και αρνητικά οπτικώς ανισότροπους κρυστάλλους (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)

4.3.2 Διηλεκτρική ανισοτροπία

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού συστήματος, αφορούν την απόκριση του υλικού κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Για να μελετήσουμε τέτοιες αποκρίσεις των υλικών, στα κλασσικά πειράματα, τοποθετούμε το υπό μελέτη υλικό μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός πυκνωτή και μετράμε την αλλαγή στη χωρητικότητα του σχηματιζόμενου πυκνωτή. Συγκεκριμένα η τιμή της χωρητικότητας μεταβάλλεται από C σε ϵC , όπου ϵ είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού και η αλλαγή στην χωρητικότητα αποτελεί αποτέλεσμα της επαγόμενης πόλωσης στο υλικό κατά την εφαρμογή του πεδίου [10]. Η πόλωση αυτή για τα ανισοτροπικά υλικά δίδεται από τη σχέση:

$$P = \epsilon_o(\epsilon_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta})E \quad [25]$$

Όπου ϵ_o , η διηλεκτρική σταθερά του κενού, $\epsilon_{\alpha\beta}$ τα στοιχεία του τανυστή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, $\delta_{\alpha\beta}$ το δέλτα του *Kröneckner* και E η ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Στα ισότροπικά υλικά, η διηλεκτρική διαπερατότητα είναι ισότροπη και ισχύει $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_o\delta_{\alpha\beta}$.

Στα στερεά όμως, όπως και στους υγρούς κρυστάλλους που διέπονται από τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, εμφανίζει ανισοτροπία.

Για νηματικούς μονοαξονικούς υγρούς κρυστάλλους, με κατευθυντή παράλληλο στον άξονα z , ο τανυστής που περιγράφει τη διηλεκτρική διαπερατότητα είναι κρύσταλλοι με δισκοειδή μόρια είναι οπτικώς αρνητικά ανισότροποι (βλ.Εικόνα 15)

διαγώνιος με στοιχεία διαγωνίου $exx = eyy = \epsilon_{\perp}$ και $zz = \epsilon_{\parallel}$ και δίδεται από τη σχέση :

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad [26]$$

Στην περίπτωση της ταυσιτικής διηλεκτρικής διαπερατότητας , αυτή αναλύεται σε έναν ανισοτροπικό και έναν ισοτροπικό όρο. Το ανισοτροπικό τμήμα ονομάζεται διηλεκτρική ανισοτροπία και δίδεται από τη σχέση :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad [27]$$

Η μέση διηλεκτρική διαπερατότητα , αποτελεί το ισοτροπικό τμήμα και δίδεται από τη σχέση :

$$\epsilon_M = \frac{1}{3}(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \quad [28]$$

Η διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού , εμφανίζει και αυτή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα η συνιστώσα της παράλληλα στον κατευθυντή μειώνεται με τη θερμοκρασία , ενώ η κάθετη συνιστώσα αυξάνεται. Τελικά οι δύο συνιστώσες εξισώνονται στην ισότροπη υγρή φάση όπου η ανισοτροπία αίρεται και η διηλεκτρική συμπεριφορά είναι η ίδια σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς.

4.3.3 Διαμαγνητική ανισοτροπία

Οι υγροί κρύσταλλοι όπως και τα περισσότερα οργανικά υλικά , είναι διαμαγνητικά υλικά. Όταν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα τέτοιο σύστημα , τότε στο σύστημα επάγεται μαγνήτιση και το υλικό διέπεται από ένα εσωτερικό μαγνητικό πεδίο μικρότερης έντασης από το εφαρμοζόμενο άλλα με αντίθετη κατεύθυνση.

Τα υδροκρυσταλλικά συστήματα , εμφανίζουν διαμαγνητική ανισοτροπία , η οποία και αποτυπώνεται στο μέγεθος που ονομάζουμε διαμαγνητική επιδεκτικότητα και όπως θα δούμε σχετίζεται και με τη μακροσκοπική παράμετρο τάξης.

Η διαμαγνητική επιδεκτικότητα , όπως και τα άλλα ανισοτροπικά μεγέθη που έχουμε ήδη περιγράψει , περιγράφεται για μονοαξονικούς υγρούς κρυστάλλους με κατευθυντή παράλληλο στον άξονα z από έναν διαγώνιο ταυσιτή :

$$\tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix} \quad [29]$$

$$\text{Ενώ η διαμαγνητική ανισοτροπία είναι : } \Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad [30]$$

4.3.4 Ανισοτροπία στην πολωσιμότητα

Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούμε στην ανισοτροπία στην πολωσιμότητα που χαρακτηρίζει ένα υδροκρυσταλλικό σύστημα. Η έννοια της πολωσιμότητας είναι εξέχουσας σημασίας για την κατανόηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ,

καθώς αποτελεί θεμελιώδη έννοια τόσο για την κατανόηση των βασικών αρχών της φασματοσκοπίας *Raman*, που αποτελεί την κεντρική πειραματική μας μέθοδο, καθώς επίσης συνδέεται ισχυρά με την παράμετρο τάξης.

Η πολωσιμότητα είναι το μέγεθος το οποίο ορίζει τη δυναμική απόκριση ενός φυσικού συστήματος σε εξωτερικά πεδία και έχει να κάνει με το εκάστοτε κάθε φορά σύστημα.

Στην ουσία η μοριακή πολωσιμότητα καταδεικνύει την ικανότητα ενός μορίου να πολώνεται με την επιβολή κάποιου εξωτερικού πεδίου και όπως θα δούμε σχετίζεται με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και την παραμόρφωση των ηλεκτρονιακών νεφών των μορίων.

Όταν σε ένα μόριο επιβληθεί κάποιο εξωτερικό πεδίο (π.χ. το ηλεκτρικό πεδίο μία πηγής *laser*), τότε το ηλεκτρονικό νέφος του μορίου παραμορφώνεται και η παραμόρφωση αυτή περιγράφεται από την πολωσιμότητα.

Αποτέλεσμα του πεδίου \vec{E} δηλαδή, είναι να επαχθεί στο μόριο μία διπολική ροπή \vec{P} . Ο συνετελεστής αναλογίας αυτών των δύο μεγεθών αποτελεί έτσι την πολωσιμότητα του μορίου σύμφωνα με τη σχέση :

$$\vec{P} = a\vec{E} \quad [31]$$

Όταν η επαγόμενη διπολική ροπή σε ένα μόριο εξαιτίας ενός εξωτερικού πεδίου είναι παράλληλη στη διεύθυνση του πεδίου αυτού, τότε μπορούμε να κατανοήσουμε ότι η πολωσιμότητα θα είναι μία βαθμωτή ποσότητα.

Αν πάλι η εφαρμογή ενός πεδίου σε μία διεύθυνση επάγει διπολική ροπή και στις άλλες δύο κάθετες διευθύνσεις, τότε το ιδανικό μέγεθος για να παραστήσει την πολωσιμότητα είναι ένας δευτεροτάξιος 3×3 τανυστής (*second rank tensor*).

Η πολωσιμότητα στο διεθνές σύστημα μονάδων *S.I*, έχει μονάδες :

$$Cm^2V^{-1} = A^2s^2kg^{-1}$$

Συχνά όμως η πολωσιμότητα εκφράζεται και σε (cm^3) , δηλαδή ως όγκος πολωσιμότητας (*polarizability volume*) ή ακόμα πιο συχνά θα τη δούμε σε $\text{\AA}^3 = 10^{-24}cm^3$.

Η πολωσιμότητα (a) συνδέεται με τον όγκο πολωσιμότητας (a') μέσω της σχέσης :

$$a = 4\pi\epsilon_0 a' \quad [32]$$

Όπου ϵ_0 : η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού.

Η πολωσιμότητα αυξάνει εν γένει όταν αυξάνει ο όγκος που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρονικό νέφος.

Σε ατομικό επίπεδο αυτό είναι εύλογο διότι τα μεγάλα άτομα χάνουν ευκολότερα ηλεκτρόνια ως απόρροια της ελάττωσης της ενέργειας σύνδεσης όσο κατευθυνόμαστε προς εξωτερικές στοιβάδες, ενώ τα μικρά άτομα έχουν ισχυρά δέσμη ηλεκτρόνια.

Άρα στις γραμμές του περιοδικού πίνακα η πολωσιμότητα αυξάνεται από τα αριστερά στα δεξιά ενώ αντίστοιχα στις στήλλες αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

Γενικά τα μόρια που πολώνονται πιο εύκολα είναι τα αλκάνια , εντούτοις τα αλκένια εμφανίζουν μεγαλύτερη πολωσιμότητα. Αυτό το γεγονός οφείλεται στη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα των sp^2 τροχιακών των αλκενίων , από αυτήν των sp^3 των αλκανίων.

Θυμίζουμε σε αυτό το σημείο ότι η ηλεκτραρνητικότητα , η οποία συμβολίζεται με το γράμμα χ , είναι μία χημική ποσότητα η οποία περιγράφει την ικανότητα ενός ατόμου ή μίας χημικής ομάδας να προσελκύει ηλεκτρόνια.

Συμπεραίνουμε δηλαδή από τα παραπάνω ότι η αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας οδηγεί σε αύξηση του ηλεκτρονιακού νέφους και άρα σε μεγαλύτερη πολωσιμότητα.

Όπως θα δούμε αναλυτικότερα κατά την περιήγησή μας στα βασικά σημεία της φασματοσκοπίας *Raman* , η πολωσιμότητα ενός μορίου σχετίζεται με τους δονητικούς τρόπους ταλάντωσης του μορίου αυτού [11].

Όταν ένα υδροκρυσταλλικό σύστημα αλληλεπιδρά με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο , τότε λόγω ανισοτροπίας αποκρίνεται διαφορετικά κατά μήκος του κύριου μοριακού άξονα σε σχέση με τους κάθετους σε αυτόν άξονες του μοριακού συστήματος. Έτσι κατ' αναλογία με το ελλειψοειδές του δείκτη διάθλασης ορίζουμε ένα ελλειψοειδές πολωσιμότητας , η συνιστώσα της πολωσιμότητας κατά μήκος του κύριου άξονα συμβολίζεται με a_{\parallel} και αντιστοιχεί στον μεγάλο άξονα του ελλειψοειδούς , ενώ οι συνιστώσες της πολωσιμότητας στους κάθετους άξονες συμβολίζονται με a_{\perp} .

Καταλαβαίνουμε , ότι για μονοαξονικούς υγρούς κρυστάλλους η πολωσιμότητα περιγράφεται από τον ακόλουθο τανυστή :

$$\tilde{a} = \begin{pmatrix} a_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\parallel} \end{pmatrix} \quad [33]$$

Η πολωσιμότητα αναλύεται σε ένα ιστροπικό (μέση μοριακή πολωσιμότητα) και ένα ανισοτροπικό τμήμα (ανισοτροπία πολωσιμότητας) που δίδονται από τις σχέσεις:

$$a_M = \frac{1}{3}(2a_{\perp} + a_{\parallel}) \quad [34]$$

$$\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp} \quad [35]$$

4.4 Ανισοτροπία και παράμετρος τάξης

Η ανισοτροπία αποτελεί ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των υδροκρυσταλλικών φάσεων , λόγω της τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας από την οποία διέπονται αυτά τα συστήματα.

Ανισοτροπία επάγεται , όπως πλέον είμαστε σε θέση να κατανοήσουμε , όταν στο υδροκρυσταλλικό σύστημα προκαλείται μία εξωτερική διαταραχή , π.χ εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου , αλληλεπίδραση με μία δέσμη *laser* κ.λπ. .

Κάτω από συνθήκες κατάλληλης ευθυγράμμισης του υπό μελέτη συστήματος, μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες για την τάξη του, μετρώντας κάποιες μακροσκοπικές φυσικές ποσότητες που εμφανίζουν ανισοτροπία. Έτσι μπορούμε από μετρήσεις διηλεκτρικής διαπερατότητας, διαμαγνητικής επιδεκτικότητας και δεικτών διάθλασης, να υπολογίσουμε την παραμετρο τάξης, αφού το σύστημα αποκρίνεται διαφορετικά στις διάφορες μοριακές διευθύνσεις, κατά μία εξωτερική διέγερση.

Για να κατανοήσουμε τα παραπάνω, θα κάνουμε μία γενική προσέγγιση. Θεωρούμε ότι στο υπό μελέτη σύστημα εφαρμόζεται μία εξωτερική διέγερση (πεδίο) \vec{h} . Το αποτέλεσμα της διέγερσης αυτής είναι μία επαγόμενη ποσότητα έστω \vec{A} . Άρα θα ισχύει μία σχέση της μορφής $A_a = T_{a\beta} h_\beta$, όπου ο συντελεστής αναλογίας $T_{a\beta}$, είναι η ανισοτροπική ποσότητα που σχετίζεται με τη διαταραχή και την απόκριση του συστήματος σε αυτήν. Το τανυστικό αυτό μέγεθος αποτελείται από ένα ιστροπικό και ένα ανισοτροπικό τμήμα, προφανώς η παράμετρος τάξης μπορεί να προσδιοριστεί από το ανισοτροπικό τμήμα της ανισοτροπικής μακροσκοπικής ποσότητας. Έτσι προσδιορίζουμε τη μακροσκοπική παράμετρο τάξης (τανυστή τάξης) από τη μακροσκοπική ανισοτροπία της μετρούμενης ποσότητας:

$$Q = CT^{anisotropic} \quad [36]$$

όπου η σταθερά C , αφορά την ανισοτροπία ενός απομονωμένου μορίου και μπορεί να προσδιοριστεί θεωρώντας $Q_{zz} = 1$ στην κατάσταση απόλυτης τάξης.

Η ιδανικότερη μακροσκοπική ανισοτροπική ποσότητα, η οποία μπορεί να μας οδηγήσει στην παράμετρο τάξης είναι η διαμαγνητική επιδεκτικότητα, καθώς στις τυπικές μεσοφάσεις έχει τιμή τάξεως 10^{-7} , άρα μπορούμε να αγνοήσουμε τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε τέτοιες αποκρίσεις [12]. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε εύκολα να καταλάβουμε ότι υπάρχει μία ευθεία αναλογία μεταξύ μικροσκοπικής και μακροσκοπικής παραμέτρου τάξης, αφού η διαμαγνητική επιδεκτικότητα του μακροσκοπικού συστήματος, μπορεί να προκύψει αθροίζοντας τη διαμαγνητική επιδεκτικότητα ενός μορίου για δεδομένο αριθμό N μορίων του συστήματος.

Για μονοαξονικά συστήματα που αποτελούνται από μόρια ραβδοειδούς σχήματος μπορεί να θεωρηθεί ότι η μακροσκοπική παράμετρος τάξης ταυτίζεται με τη μικροσκοπική. Θα ισχύουν οι δύο ακόλουθες σχέσεις για τη μακροσκοπική και μικροσκοπική παράμετρο τάξης αντίστοιχα:

$$Q_{a\beta} = \frac{3}{2} \frac{\chi_{a\beta}^{anisotropic}}{\Delta\chi} \quad [37]$$

$$S = \frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}}{\Delta\chi} \quad [38]$$

Στην περίπτωση που ζητάμε να υπολογίσουμε την παράμετρο τάξης από δεδομένα ηλεκτρικής αντίμαγνητικής απόκρισης, η παράμετρος τάξης θα δίδεται ως συνάρτηση της πολωσιμότητας ως εξής:

$$S = \frac{a_e - a_o}{\Delta a} \quad [39]$$

Όπου τα a_e , a_o αναφέρονται στη μακροσκοπική εγκάρσια και διαμήκη πολωσιμότητα της μεσοφάσης και το Δa αφορά τη μοριακή ανισοτροπία στην πολωσιμότητα. Στην περίπτωση των ηλεκτρικών αποκρίσεων θα ήταν αυθαίρετο να αγνοηθούν οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου. Μία καλή πρόταση ήρθε από τον *Vuks*, ο οποίος θεωρώντας το ηλεκτροοπτικό φαινόμενο *Kerr*, δεδομένα σκέδασης φωτός και ένα μέσο διαμοριακό ιστροπικό πεδίο, κατάφερε να συσχετίσει τους μακροσκοπικούς δείκτες διάθλασης με την πολωσιμότητα διαμέσου των σχέσεων :

$$a_{e,0} = \frac{3 n_{e,o}^2 - 1}{4 \bar{n}^2 + 2} \quad [40]$$

Τελικά, η σχέση του *Vuks* για τη μικροσκοπική παράμετρο τάξης, η οποία έχει δώσει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για πολλά υδροκρυσταλλικά συστήματα, είναι :

$$S = \frac{a_M}{\Delta a} \left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{\bar{n}^2 - 1} \right) \quad [41]$$

Όπου a_M η μέση μοριακή πολωσιμότητα και \bar{n} ο μέσος δείκτης διάθλασης (ισοτροπικές ποσότητες).

Παρακάτω θα δούμε πώς μπορούμε μέσω της σχέσης του *Vuks* χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα *Raman* για την παράμετρο τάξης, να προσδιορίσουμε τον λόγο της μέσης μοριακής πολωσιμότητας ως προς την ανισοτροπία αυτής και να το συγκρίνουμε με θεωρητικά αποτελέσματα.

Επιπλέον μιας και όπως έχουμε πλεον κατανοήσει, η βαθμωτή παράμετρος τάξης μπορεί να συσχετιστεί με την ανισοτροπία μίας μακροσκοπικής ποσότητας, θεωρώντας το λόγο της ποσότητας στην υδροκρυσταλλική φάση με το λόγο στην κατασταση απόλυτης τάξης, θα δούμε πώς μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες για την παράμετρο τάξης από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας, προσδιορίζοντας τη διπλοθλαστικότητα στην κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης, μέσω της προσεγγιστικής σχέσης του *Haller* [13] ($S = (1 - \frac{T}{T^{**}})^\beta$).

Κεφάλαιο 5

Στοιχεία φασματοσκοπίας *Raman*

5.1 Φαινόμενο *Raman*

Η φασματοσκοπία *Raman*, η οποία πήρε το όνομά της από το ομώνυμο φαινόμενο¹, αφορά τη μη ελαστική σκέδαση φωτός όταν κάποιο υλικό σύστημα (στερεό, υγρό, αέριο, κρυσταλλικό είτε άμορφο), αλληλεπιδρά με μονοχρωματική ακτινοβολία (π.χ δέσμη *laser* συνήθως στην περιοχή του ορατού), τότε η σκεδαζόμενη (διάχυτη) ακτινοβολία, τοποθετείται σε νέες φασματικές περιοχές μετατοπισμένες ως προς την περιοχή της διεγείρουσας δέσμης.

Ένα φάσμα *Raman* δίνει την ένταση της σκεδαζόμενης κατά *Raman* ακτινοβολίας ως συνάρτηση της συχνότητας (*Raman Shift*).

Η ζώνη ελαστικής σκέδασης (*Rayleigh*) αντιστοιχεί στη συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας, ενώ οι ζώνες *Raman* εμφανίζονται ανά ζεύγη εκατέρωθεν αυτής και σε ίσες αποστάσεις.

Οι ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες χαμηλότερες της διεγείρουσας συχνότητας ονομάζονται ζώνες *Stokes* (*Stokes-Lines*), ενώ οι ζώνες σε μεγαλύτερες συχνότητες αυτής ονομάζονται ζώνες *Antistokes* (*Anti-Stokes-Lines*). Οι εντάσεις των κορυφών *Stokes* είναι υψηλότερες από αυτές των *Anti-Stokes*.

Αξίζει εδώ να αναφέρουμε, ότι η σκέδαση *Raman* είναι πολύ ασθενής σε σχέση με την ελαστική σκέδαση *Rayleigh* ($\sim 10^{-5}$ της εισερχόμενης δέσμης [14]).

Το σκεδαζόμενο κατά *Raman* φως συνήθως συλλέγεται σε διεύθυνση κάθετη της προσπίπτουσας, αν και αυτό δεν είναι απόλυτο.

Ένα πολύ σημαντικό σημείο είναι ότι η μετατόπιση συχνοτήτων της σκεδαζόμενης δέσμης ως προς τη συχνότητα διέγερσης, αντιστοιχεί σε κάποιο χαρακτηριστικό δονητικό τρόπο τα ταλάντωσης του υλικού. Άρα έχουμε $v_{Stokes} = v_o - v_{vib}$

¹Το φαινόμενο *Raman* παρατηρήθηκε το 1928, από τον Ινδό *C.V Raman* και τον *K.S. Kīrshman* και ανεξάρτητα από τους *G. Landsberg* και *L. Modelstam*, ενώ είχε ήδη προβλεφθεί θεωρητικά από τον *A. Smekta* (Ι.Ράπτης, 2010)

και $v_{Anti-Stokes} = v_o + v_{vib}$, όπου v_o είναι η συχνότητα της διεγείρουσας δέσμης και v_{vib} είναι η συχνότητα κάποιου δονητικού τρόπου ταλάντωσης.

Τώρα είμαστε σε θέση να καταλάβουμε τελικά ότι το φαινόμενο *Raman* είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της διεγείρουσας ακτινοβολίας της μονοχρωματικής δέσμης με τις εσωτερικές διεγέρσεις του υλικού , οι οποίες μπορούν να οφείλονται σε μονοσωματιδιακές είτε συλλογικές κινήσεις.

5.2 Κλασική περιγραφή φαινομένου *Raman*

Ένας τρόπος να περιγράψουμε τη σκέδαση *Raman* είναι μέσω της κλασικής θεωρίας ως εξής :

Αν E το μέτρο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος (δέσμη *laser*) , τότε αυτή εξελίσσεται στο χρόνο σύμφωνα με την κυματική εξίσωση :

$$E = E_o \cos 2\pi v_o t \quad [42]$$

Όπου E_o το πλάτος και v_o η συχνότητα ταλάντωσης του *laser*.

Αν τώρα η δέσμη αυτή αλληλεπιδράσει για παράδειγμα με ένα διατομικό μόριο , το αποτέλεσμα είναι να επαχθεί διπολική ροπή μέτρου :

$$P = aE \rightarrow$$

$$P = aE_o \cos 2\pi v_o t \quad [43]$$

Ο παραπάνω συντελεστής αναλογίας είναι όπως γνωρίζουμε η πολωσιμότητα του μορίου.

Τώρα θα θεωρήσουμε ότι το μόριο ταλαντώνεται με συχνότητα v_{vib} και εμφανίζει μετατόπιση q από τη θέση ισορροπίας του , τότε η εξίσωση ταλάντωσης του μορίου θα είναι :

$$q = q_o \cos 2\pi v_{vib} t \quad [44]$$

Όπου q_o το πλάτος ταλάντωσης.

Αν τώρα θεωρήσουμε μικρές απομακρύνσεις από τη θέση ισορροπίας του μορίου , τότε η πολωσιμότητα μπορεί να αναπτυχθεί σε ανάπτυγμα *Taylor* σύμφωνα με τη σχέση :

$$a = a_o + \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_0 q_o + \dots \quad [45]$$

Όπου a_o η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας όπου δεν έχουμε σκέδαση *Raman* και άρα αντιστοιχεί στην ελαστική σκέδαση.

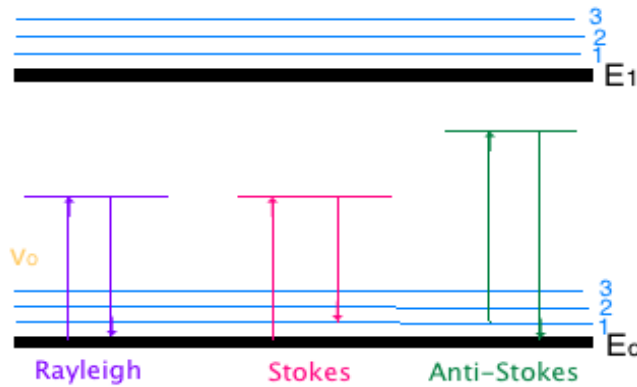
Συνδυάζοντας τις σχέσεις [43] , [44] και [45] προκύπτει για την επαγόμενη πόλωση η σχέση :

$$P = a_o E_o \cos 2\pi v_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_0 q_o E_o [\cos 2\pi(v_o + v_{vib})t + \cos 2\pi(v_o - v_{vib})t] \quad [46]$$

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης αντιστοιχεί σε ένα ταλαντούμενο δίπολο λόγω ακτινοβόλησης με συχνότητα v_o (σκέδαση *Rayleigh*) , ενώ ο δεύτερος

όρος αναφέρεται στη σκέδαση *Raman* και μας δείχνει ότι έχουμε ζεύγη ζωνών *Stokes* και *Anti – Stokes* μετατοπισμένες ισομερώς εκατέρωθεν της συχνότητας διέγερσης.

Από τη σχέση [46] επίσης, εύκολα μπορεί να δει κανείς ότι αν $(\frac{\partial a}{\partial q})_0 = 0$ δεν έχουμε σκέδαση *Raman*. Σε αυτήν την περίπτωση λέμε ότι η θεωρούμενη δόνηση συχνότητας ν_{vib} είναι ανενεργή κατά *Raman* (*not Raman active*), αντίθετα αν $(\frac{\partial a}{\partial q})_0 \neq 0$ τότε είναι ενεργή (*Raman active*).



Εικόνα 16.Ενεργειακό διάγραμμα για κανονική σκέδαση *Raman*

Στην εικόνα 16 βλέπουμε το διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων για κανονική σκέδαση *Raman*, η γραμμή διέγερσης ν_o επιλέγεται ώστε η ενέργεια διέγερσης να είναι χαμηλότερη της ενέργειας της πρώτης διεγερμένης ενεργειακής στάθμης, δηλαδή έχουμε στην ουσία μία «εικονική κατάσταση» (*virtual state*). Επιπλέον σύμφωνα με την κατανομή *Maxwell-Boltzmann*, το ποσοστό των μορίων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό στην κατάσταση 1 κάτι που μαρτυρά ότι οι γραμμές *Stokes* είναι πολύ ισχυρότερες από τις *Anti – Stokes*.

5.3 Δονητικοί τρόποι ταλάντωσης πολυατομικών μορίων

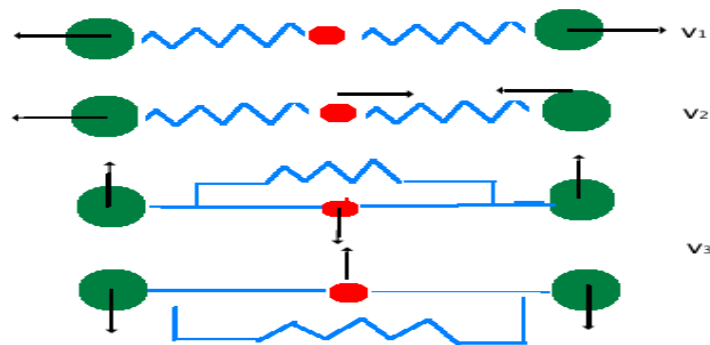
Στις περισσότερες των περιπτώσεων καλούμαστε να εξετάσουμε με φασματοσκοπία *Raman* δείγματα πολυατομικών μορίων ².

Στα διατομικά μόρια, οι δονήσεις με τις οποίες αλληλεπιδρά η διεγείρουσα ακτινοβολία και ως συνέπεια προκύπτουν τα φάσματα *Raman*, εμφανίζονται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δύο άτομα.

²Στο παρόν πείραμα καλούμαστε να εξετάσουμε μέσω φασματοσκοπίας *Raman* το πολυατομικό υδροκρυσταλλικό μόριο 4 – n – pentyloxyphenyl4' – n – octyloxybenzoate

Στα πολυατομικά μόρια όμως, η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη και μπορούμε να έχουμε πολλούς διαφορετικούς κανονικούς τρόπους ταλάντωσης. Σε τέτοια πολύπλοκα συστήματα, μπορούμε να εκφράσουμε τις μοριακές δονήσεις ως μία υπέρθεση των επιμέρους κανονικών τρόπων ταλάντωσης οι οποίοι είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους και αντιστοιχούν σε διαφορετικές συχνότητες.

Ένα απλό παράδειγμα για να κατανοήσουμε τη λογική των δονήσεων πολυατομικών μορίων, αποτελεί το τριατομικό μόριο του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 . Για να οπτικοποιήσουμε μάλιστα τις δονήσεις που λαμβάνουν χώρα, θα θεωρήσουμε ένα μηχανικό μοντέλο κατά το οποίο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με νηητά ελατήρια όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 17. Ατομικές κινήσεις κατά τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του μορίου CO_2

Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι το μόριο CO_2 έχει τέσσερις κανονικούς τρόπους ταλάντωσης με διαφορετικές συχνότητες $v_1 \neq v_2 \neq v_3$. Οι δύο πρώτες αναπαραστάσεις αφορούν συμμετρικές και αντισυμμετρικές κινήσεις κατά τον άξονα του μορίου αντίστοιχα, ενώ οι δύο τελευταίες αφορούν τη συμμετρική κάμψη του μορίου, αντιστοιχούν στην ίδια συχνότητα και διαφέρουν μόνο ως προς την κατεύθυνση.

Γενικά, μιας και κάθε άτομο στον χώρο μπορεί να κινείται σε τρεις διευθύνσεις (x, y, z), ένα N -ατομικό μόριο διαθέτει $3N$ βαθμούς ελευθερίας που περιλαμβάνουν τόσο μεταφορικές, όσο και περιστροφικές κινήσεις γύρω από τους άξονες περιστροφής (6 βαθμοί ελευθερίας).

Άρα οι βαθμοί ελευθερίας (ή ο αριθμός των κανονικών δονητικών τρόπων) θα είναι $(3N-6)$ στη γενική περίπτωση, ενώ στην περίπτωση των γραμμικών μορίων, ο αριθμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης δίδεται από τη σχέση $(3N-5)$, καθώς απουσιάζει η περιστροφή γύρω από τον μοριακό άξονα.

Βλέπουμε πράγματι, για το τριατομικό μόριο CO_2 ότι έχουμε $3 \times 3 - 5 = 4$ κανονικούς τρόπους ταλάντωσης, όπως αναφέραμε και πριν.

Πέρα όμως από τους δυνατούς τρόπους ταλάντωσης που αναφέρθηκαν για το CO_2 , υπάρχουν και άλλα ήδη δονητικών κινήσεων που μπορούμε να συνατήσουμε σε πολυατομικά μοριακά συστήματα όπως κυκλικές, ημικυκλικές, κινήσεις ψαλιδιού κ.λπ.

5.4 Τανυστής πολωσιμότητας *Raman* – *Tensor* και κανόνες επιλογής

Όπως γνωρίζουμε, η επιβολή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} σε ένα υλικό, έχει ως αποτέλεσμα την επαγωγή μίας διπολικής ροπής \vec{P} , στα πραγματικά συστήματα τα διανύσματα \vec{E} , \vec{P} είναι (3×1) διανύσματα στήλες και ισχύει η σχέση:

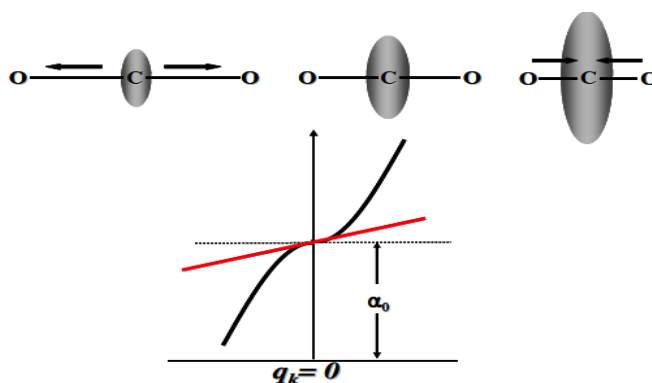
$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad [47]$$

Όπου ο συντελεστής αναλογίας της σχέσης [47], όπως γνωρίζουμε είναι ο τανυστής πολωσιμότητας (*Polarizability Tensor*).

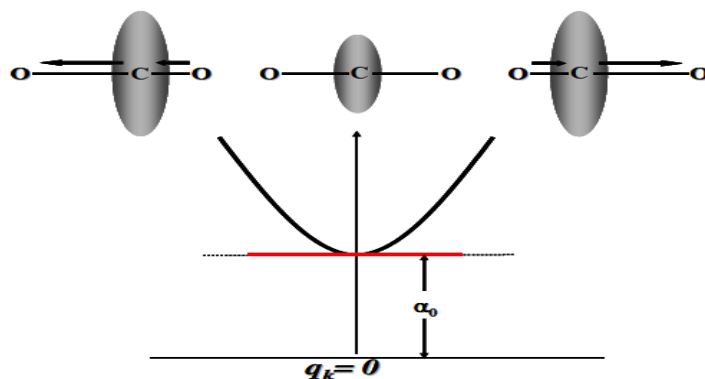
Η σκέδαση *Raman* εμφανίζεται ως μετατόπιση της συχνότητας σκέδασης ως προς τη διεγείρουσα συχνότητα, αν έστω και μία από τις συνιστώσες του τανυστή πολωσιμότητας αλλάζει όταν συμβαίνει μία μικρή μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας, αλλιώς (όπως είδαμε και κατά την κλασική περιγραφή του φαινομένου *Raman*), για να είναι ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης (έστω k) ενεργός κατά *Raman* θα πρέπει η παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς μία κανονική συντεταγμένη q ενός κανονικού τρόπου ταλάντωσης k , ως προς το σημείο ισορροπίας ($q_k = 0$) να είναι διάφορη του μηδενός, κάτι που προφανώς μαρτυρά ότι η πολωσιμότητα δε θα πρέπει να είναι ούτε ελάχιστη αλλά ούτε μέγιστη στο σημείο ισορροπίας.

Παρακάτω παραθέτουμε το παράδειγμα του μορίου CO_2 , που χρησιμοποιήσαμε και στην προηγούμενη ενότητα, για δύο από τους τέσσερις κανονικούς τρόπους ταλάντωσης αυτού, ώστε να ελέγξουμε αν είναι ενεργοί ή ανενεργοί κατά *Raman*.

Ο τανυστής πολωσιμότητας περιγράφεται εν γένει από ένα ελλειψοειδές (*polarizability ellipsoid*). Το ελλειψοειδές αυτό είναι μία τρισδιάστατη επιφάνεια της οποίας η απόσταση από το κέντρο βάρους του μορίου είναι ανάλογη του $\frac{1}{\sqrt{a_i}}$, όπου a_i είναι η πολωσιμότητα στη διεύθυνση i .



Εικόνα 18. Συμμετρική έκταση μορίου CO_2



Εικόνα 19. Αντι-συμμετρική έκταση μορίου CO_2

Όπως βλέπουμε στις εικόνες 18 και 19, το μέγεθος του ελλειψοειδούς αλλάζει, όταν αλλάζει η απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας, τόσο για τη συμμετρική όσο και για την αντισυμμετρική έκταση.

Βλέπουμε από τις καμπύλες της πολωσιμότητας ως προς την απομάκρυνση, που επίσης δίνονται, ότι η κλίση της καμπύλης για την αντισυμμετρική έκταση είναι μηδενική στο σημείο ισορροπίας, κάτι που μαρτυρά ότι αυτός ο τρόπος ταλάντωσης είναι ανενεργός κατά *Raman*. Αντίθετα, η συμμετρική έκταση είναι ενεργή κατά *Raman* καθώς $(\frac{\partial a}{\partial q_k})_{q_k=0} \neq 0$.

Βλέπουμε ότι αυτό που μας ενδιαφέρει κυρίως στη φασματοσκοπία *Raman* είναι η πρώτη παράγωγος της πολωσιμότητας, άρα ορίζουμε ως τανυστή *Raman*, τον (3×3) τανυστή με στοιχεία τις πρώτες παραγωγούς των στοιχείων του τανυστή πολωσιμότητας, όπως αυτός δίδεται στη σχέση [47] και ο οποίος είναι συμμετρικός στην περίπτωση κανονικής φασματοσκοπίας *Raman* ($a'_{ij} = a'_{ji}$).

5.5 Φασματοσκοπία *Raman* ως χημικό «fingerprint»

Αξίζει σε αυτό το σημείο να σημειώσουμε ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη φασματοσκοπική μέθοδο *Raman* για να προβούμε σε στοιχειομετρική ανάλυση του υλικού μας.

Αυτό είναι εύλογο αν αναλογιστούμε ότι η διαφορετική ισχύς του χημικού δεσμού στα μόρια σε συνδυασμό και με τις διαφορετικές ατομικές μάζες, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των αντίστοιχων συχνοτήτων ταλάντωσης.

Έτσι τα φάσματα *Raman* μπορούν να αποτελέσουν τα μέσα χημικής ταυτοποίησης των σχεδάζόμενων υλικών.

5.6 Φασματοσκοπία *Raman* πολωμένου φωτός

Όπως γνωστοποιήσαμε, τα πειράματα που έλαβαν χώρα με σκοπό τον προσδιορισμό των παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ του υδροκρυσταλλικού μας

δείγματος , ήταν πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός.

Στην ενότητα αυτή , θα δούμε γιατί η φασματοσκοπία *Raman* με πόλωση είναι ιδανική για τον σκοπό μας και πώς μπορεί να μας δώσει πληροφορίες προσανατολισμού , επίσης θα αναφερθούμε στην έννοια των λόγων αποπόλωσης (*depolarization ratios*) , οι οποίοι αποτελούν το «κλειδί» για την πειραματική δουλεία που θα ακολουθήσει.

5.7 Πληροφορίες προσανατολισμού

Όταν αναφερόμαστε στα φάσματα εντάσεων *Raman* πολωμένου φωτός , εννοούμε την κατανομή του πληθυσμού των σχεδαζόμενων μονάδων που αλληλεπιδρούν με φως συγκεκριμένης πόλωσης.

Έτσι μετρήσεις πολωμένης φασματοσκοπίας *Raman* μας είναι χρήσιμες ώστε να μπορέσουμε να ποσοτικοποιήσουμε την κατανομή προσανατολισμού των σχεδαζόμενων μονάδων[15].

Εδώ μπορούμε να προσθέσουμε ότι έχει πιστοποιηθεί με πειράματα , ότι η φασματοσκοπία *Raman* πολωμένου φωτός μας δίνει πιο αξιόπιστη κατανομή προσανατολισμού από ότι τα δεδομένα μετρήσεων διπλοθλαστικότητας.

Οι πληροφορίες που παίρνουμε (εντάσεις *Raman*) για τις σχεδαζόμενες μονάδες εξαρτώνται τόσο από την πόλωση της διεγείρουσας όσο και την πόλωση της σχεδαζόμενης δέσμης , άρα αν πολωμένο φως εισέρχεται σε ανιστροπικά καταναμημένα μοριακά συστήματα και το σχεδαζόμενο που αναλύεται στον αναλυτή , έχει συγκεκριμένη πόλωση , τότε για την ένταση *Raman* ισχύει :

$$I_{ij} \sim \left(\sum_{ij} E_i a'_{ij} E_j \right)^2 \quad [48]$$

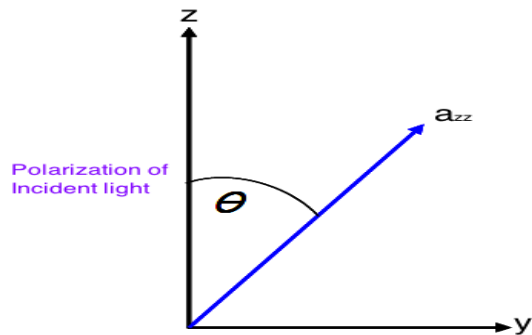
Όπου E_i είναι το κατευθυντικό συνημίτονο του διανύσματος πόλωσης της εισερχόμενης και E_j το κατευθυντικό συνημίτονο του διανύσματος πόλωσης της σχεδαζόμενης δέσμης αντίστοιχα. Από τη σχέση [48] μπορούμε όπως είναι ξεκάθαρο να λάβουμε πληροφορίες μέχρι και τις τεταρτοτάξεις ταυσιτικές ποσότητες.

Αν τώρα οι εντάσεις που αναλύονται στον αναλυτή , είναι σε παράλληλη ή κάθετη πόλωση ως προς την πόλωση της εισερχόμενης δέσμης (I_{\parallel} και I_{\perp} αντίστοιχα) , θα ισχύουν οι σχέσεις (βλ.Εικόνα 20) :

$$I_{\parallel} \sim I_{zz} \sim (a'_{zz})^2 \cos^4 \theta \quad [49]$$

και

$$I_{\perp} \sim I_{yz} \sim (a'_{yz})^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad [50]$$



Εικόνα 20. Γεωμετρία πόλωσης εισερχόμενης δέσμης

5.8 Λόγοι αποπόλωσης (*Depolarization Ratios*)

Οι λόγοι αποπόλωσης, μπορούν να μας δώσουν ποσοτικές πληροφορίες ως προς τη συμμετρία των κανονικών τρόπων ταλάντωσης που παίρνουμε από ένα φάσμα *Raman*.

Ως λόγος αποπόλωσης, ορίζεται το πηλίκο :

$$R = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad [51]$$

Για τα υδροκρυσταλλικά συστήματα, που μελετάμε εδώ μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη συμμετρία του τανυστή *Raman*, παίρνοντας συνήθως μετρήσεις του λόγου αποπόλωσης στην ισότροπη υγρή φάση (προσδιορισμός R_{ISO}).

Για την ισότροπη φάση, η αποπολωμένη ένταση είναι μικρότερη της πολωμένης και έχει βρεθεί ότι ο κυμαίνεται ανάμεσα στις τιμές $0 < R_{ISO} < 3/4$ [15].

Κεφάλαιο 6

Διατάξεις και όργανα

6.1 Διατάξεις και όργανα

Σε αυτό το κεφάλαιο καλούμαστε να αναδείξουμε τόσο τα βασικά χαρακτηριστικά , όσο και τις αρχές λειτουργίας των οργάνων και διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν τόσο κατά τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων ως προς την παράμετρο τάξης , όσο και κατά τη σύνθεση των νανοσύνθετων υδροκρυσταλλικών δειγμάτων με διπύρηνες κβαντικές τελείες *CdSe/ZnS*.

6.2 Αρχές Μικροσκοπίας Πολωμένου Φωτός- (*PLM-Polarized Light Microscopy*)

Το πολωτικό μικροσκόπιο , είναι ένα εργαστηριακό όργανο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρατήρηση και φωτογράφιση δειγμάτων τα οποία είναι οπτικώς ανισότροπα , όπως είναι τα υδροκρυσταλλικά συστήματα που μελετάμε εδώ.

Για να επιτευχθεί αυτό , ένα τέτοιο μικροσκόπιο πρέπει να είναι εξοπλισμένο με δύο πολωτικά φίλτρα , ένα τοποθετημένο πριν το δείγμα και ένα μεταξύ του δείγματος και των προσοφθάλμιων φακών , τα οποία ονομάζονται αντίστοιχα πολωτής (*polarizer*) και αναλυτής (*analyser*).

Τα πολωτικά αυτά φίλτρα , σε συνδυασμό και με την ύπαρξη μίας περιστρεφόμενης τράπεζας , αποτελούν και τα κύρια μέρη που διαφοροποιούν το πολωτικό μικροσκόπιο από τα κοινά μικροσκόπια που χρησιμοποιούνται κατά τις ιατρικές και βιολογικές εφαρμογές και το καθιστούν ιδανικό για την παρατήρηση ανισοτροπικών υλικών όπως οι υγροί κρύσταλλοι.

Το πολωτικό μικροσκόπιο συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή , εφοδιασμένο με κατάλληλο πρόγραμμα και η αντίθεση που προκύπτει στην εικόνα , με τη βοήθεια ειδικής ψηφιακής κάμερας οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πολωμένου φωτός με το διπλοθλαστικό μέσο.

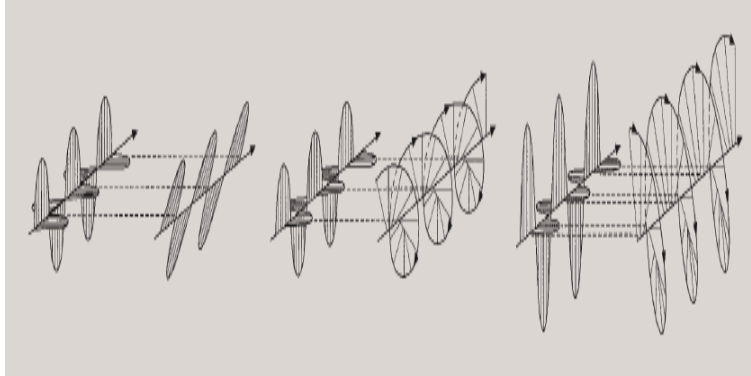
Ακολούθως , θα σταθούμε στα βασικά αυτά μέρη του πολωτικού μικροσκοπίου τα οποία και το διαφοροποιούν από τα συνήθη μικροσκόπια ώστε να περιγράψουμε την αρχή λειτουργίας του για την παρατήρηση υδροχρυσταλλικών δειγμάτων , ενώ στη συνέχεια θα δούμε πώς μπορούμε με ένα τέτοιο μικροσκόπιο να προσδιορίσουμε τη διπλοθλαστικότητα (διαφορά δεικτών διάθλασης) .Είναι παράλληλα επιτακτική ανάγκη πριν προβούμε στα παραπάνω να αναφερθούμε στην έννοια του πολωμένου φωτός η οποία είναι θεμελιώδης για την κατανόηση τόσο του πολωτικού μικροσκοπίου όσο και της τεχνικής *micro – Raman* πολωμένου φωτός που θα ακολουθήσει.

6.2.1 Παρατήρηση ανισοτροπικών δειγμάτων με πολωτικό μικροσκόπιο

6.2.1.1 Πολωμένο φως

Όνομάζουμε πολωμένο φως , το εγκάρσιο κύμα φωτός του οποίου τα ταλαντούμενα πεδία έχουν συγκεκριμένες διευθύνσεις ως προς το επίπεδο διάδοσης.

Σε αντίθεση λοιπόν με το φυσικό φως του οποίου τα πεδία μπορούν να ταλαντώνονται σε τυχαίους προσανατολισμούς (μη πολωμένο φως) , το πολωμένο φως μπορεί να είναι γραμμικά , κυκλικά ή ελλειπτικά πολωμένο όταν τα πεδία του ταλαντώνονται κάθετα ως προς τη διεύθυνση διάδοσης του φωτός όπως φαίνεται αντίστοιχα στην εικόνα 12.



Εικόνα 21. Αντίστοιχα , γραμμικά , κυκλικά και ελλειπτικά πολωμένο φως (OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy)

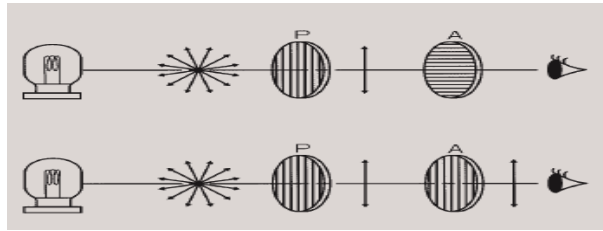
6.2.1.2 Πολωτικά φίλτρα

Η επίτευξη πολωμένου φωτός επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων πολωτικών φίλτρων τα οποία καλούνται πολωτές (πολωτής και αναλυτής).

Τα πολωτικά αυτά φίλτρα είναι στην ουσία πρίσματα τα οποία μετατρέπουν το φυσικό φως σε γραμμικά πολωμένο.

Το πρώτο πολωτικό φίλτρο , που καλείται πολωτής , ακολουθεί την πηγή φωτός , μεσολαβεί το προς μελέτη δείγμα , στη συνέχεια ο αναλυτής (δεύτερο πολωτικό φίλτρο) , ενώ στο τέλος γίνεται η παρατήρηση μέσω των προσοφθάλμιων φακών.

Όταν οι πολωτές είναι σε ορθογώνιες μεταξύ τους διευθύνσεις , ονομάζονται διασταυρωμένοι (*crossed polarizers*) και τότε ο αναλυτής «κόβει» το φως στην έξοδο.Ενώ όταν οι πολωτές είναι παράλληλοι , η ένταση του διερχόμενου φωτός μεγιστοποιείται (βλ. Εικόνα 13.).



Εικόνα 22. Αντίστοιχα , διασταυρωμένοι και παράλληλοι πολωτές (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)

Στην περίπτωση οπτικά ανισότροπων υλικών , όπως είναι οι υγροί κρύσταλλοι , χρησιμοποιούμε διασταυρωμένους πολωτή και αναλυτή.

Αυτό συμβαίνει διότι όταν το γραμμικά πολωμένο φως που παράγεται από τον πολωτή διέλθει μέσα από το διπλοθλαστικό μέσο , στρέφεται το επίπεδο πόλωσης του φωτός και άρα για να μπορεί να περάσει ώστε να φτάσει στα μάτια μας , ο αναλυτής να είναι ορθογώνιος ως προς τον πολωτή.

6.2.1.3 Περιστρεφόμενη τράπεζα

Ο λόγος που ζητάμε περιστρεφόμενη τράπεζα είναι ότι αν στρέψουμε ένα οπτικά ανισότροπο μέσο μπορεί να αλλάξει η φωτεινότητα και πάλι δηλαδή , η ανισοτροπία είναι αυτή που επιβάλλει τη μορφή της διάταξης.

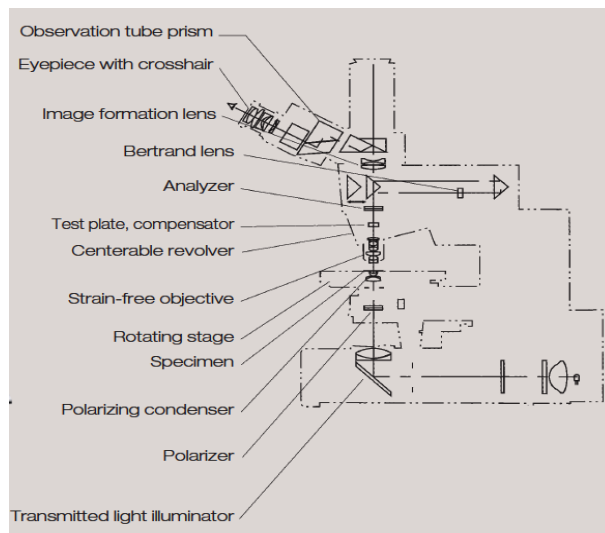
Για να μπορεί να επιτευχθεί αυτό , θα πρέπει η τράπεζα του μικροσκοπίου να είναι κυκλικού σχήματος , ώστε να μπορεί να περιστρέφεται κατά 360° περί του άξονα περιστροφής , ενώ μάλιστα είναι και κατάλληλα βαθμονομημένη ώστε να μπορούμε να προσδιορίζουμε γωνίες με ακρίβεια $0,1^\circ$.

Το προς παρατήρηση δείγμα , τοποθετείται στο κέντρο της περιστρεφόμενης τράπεζας , όπου υπάρχει μικρή οπή η οποία επιτρέπει τη διέλευση του φωτός.

6.2.1.4 Φωτιστική πηγή

Η φωτιστική πηγή βρίσκεται στη βάση του μικροσκοπίου και αποτελείται από μία λάμπα αλογόνου λευκού φωτός και ένα σύστημα φακών και κατόπτρων με τη βοήθεια των οποίων το φως κατευθύνεται προς τα πάνω , ώστε περνώντας από τον πολωτή να μετατραπεί σε πολωμένο και μετά να ακολουθήσει τη γνωστή πορεία.

Στην ακόλουθη εικόνα βλέπουμε τα βασικά τμήματα ενός τυπικού πολωτικού μικροσκοπίου :



Εικόνα 23. Τμήματα πολωτικού μικροσκοπίου (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)

6.2.1.5 Παρατήρηση

Η παρατήρηση των υδροχρυσταλλικών δειγμάτων επιτυγχάνεται ως εξής :

Το φυσικό φως το οποίο προέρχεται από τη φωτιστική πηγή κατευθύνεται μέσω συστήματος φακών και κατόπτρων προς το επάνω μέρος του μικροσκοπίου. Εκεί συναντά το πρώτο πολωτικό φίλτρο (πολωτή) , ο οποίος το μετατρέπει σε γραμμικά πολωμένο. Εν συνεχεία το πολωμένο πλέον φως διέρχεται μέσω της οπής από το διπλοθλαστικό υδροχρυσταλλικό μέσο το οποίο είναι τοποθετημένο εντός κατάλληλης κυψελίδας από πολυμερικό υλικό , στο κέντρο της τράπεζας του μικροσκοπίου. Εντός του υδροχρυσταλλικού δείγματος , το φως διαχωρίζεται , λόγω της οπτικής ανισοτροπίας , σε δύο επιμέρους ακτίνες με διαφορετικές ταχύτητες , οι οποίες εξερχόμενες από αυτό θα εμφανίζουν μία διαφορά φάσης. Οι ακτίνες αυτές θα συμβάλλουν στον αναλυτή , ο οποίος όπως αναφέραμε και πριν θα είναι ορθογώνιος ως προς τον πολωτή. Τελικά το φως που εξέρχεται φθάνει στους προσοφθαλμικούς φακούς και έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε το δείγμα μέσω αυτών.

Η εικόνα επίσης του δείγματος μπορεί να εμφανίζεται και στην οθόνη υπολογιστή , ο οποίος είναι εφοδιασμένος με κατάλληλο πρόγραμμα παρατήρησης , μέσω ψηφιακής κάμερας η οποία είναι προσαρμοσμένη στην κορυφή του μικροσκοπίου.

Σημειώνουμε εδώ ότι για να επιτευχθούν τα παραπάνω , το δείγμα θα πρέπει να εστιάζεται κατάλληλα ανεβοκατεβάζοντας την τράπεζα του μικροσκοπίου μέσω του αντίστοιχου περιστροφικού τυμπάνου.

Επίσης η επιθυμητή μεγέθυνση είναι απόρροια της επιλογής κατάλληλου φακού. Συνήθως κατά τη διαδικασία της εστίασης χρησιμοποιούμε φακό 10X , ενώ κατά τη διαδικασία της παρατήρησης χρησιμοποιούμε φακό μεγέθυνσης 20X.

Τέλος σημειώνουμε ότι για να έχουμε μία καλύτερη εικόνα μπορούμε παράλληλα να ρυθμίσουμε την αδρή εστίαση καθώς και τη φωτεινότητα μέσω των αντίστοιχων τυμπάνων.

6.2.2 Προσδιορισμός διπλοθλαστικότητας με πολωτικό μικροσκόπιο

6.2.2.1 Διπλή διάθλαση

Όταν κοιτάζουμε ένα αντικείμενο μέσα από ένα οπτικά ανισότροπο μέσο (π.χ κρύσταλλος $CaCO_3$ - *calcite crystal*), τότε το αντικείμενο αυτό εμφανίζεται διπλό, αυτή η παρατήρηση είναι απόρροια του φαινομένου που ονομάζουμε διπλή διάθλαση ή διπλοθλαστικότητα (*birefringence*).

Όταν πολωμένο φως διέλθει μέσα από ένα διπλοθλαστικό μέσο, τότε αυτό που συμβαίνει όπως γνωρίζουμε, είναι ότι διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους ακτίνες πολωμένου φωτός οι οποίες ταλαντώνονται σε κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις.

Η ακτίνα εκείνη που ικανοποιεί το γνωστό μας νόμο του *Snell* για το δείκτη διάθλασης, καλείται τακτική (*ordinary*), ενώ η άλλη καλείται έκτακτη (*extraordinary*).

Προφανώς οι δύο αυτές ακτίνες έχουν διαφορετικές ταχύτητες και τότε το μέσο λέγεται οπτικά ανισότροπο.

Ορίζουμε ως διπλοθλαστικότητα τη διαφορά των δεικτών διάθλασης που αντιστοιχούν στην έκτακτη και τακτική ακτίνα ($\Delta n = n_e - n_o$).

6.2.2.2 Διαφορά φάσης - η έννοια του «retardation»

Όταν φως περνάει μέσα από ένα ανισοτροπικό οπτικά μέσο, τότε οι δύο επιμέρους ακτίνες του έχουν διαφορετικές ταχύτητες με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μία διαφορά φάσης.

Η διαφορά φάσης μεταξύ έκτακτης και τακτικής ακτίνας δίδεται από τη σχέση :

$$\delta = 2\pi d(n_e - n_o)/\lambda \quad [52]$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος του φωτός με το οποίο αλληλεπιδρά το υλικό, d είναι το πάχος του υλικού και n_e, n_o , οι δείκτες διάθλασης έκτακτης και τακτικής ακτίνας αντίστοιχα.

Ορίζουμε ως «retardation» τη διαφορά δρόμου των δύο ακτινών, η οποία δίδεται από τη σχέση :

$$R = \frac{\delta\lambda}{2\pi} = d(n_e - n_o) \quad [53]$$

Το R , είναι το μέγεθος που μας δίνει την απόκλιση των δύο ακτινών και μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με τη βοήθεια ενός οπτικού οργάνου το οποίο ονομάζεται αντισταθμιστής.

6.2.2.3 Χρώματα συμβολής (*Interference colours*)

Από τη σχέση [52] που παραθέσαμε παραπάνω, εύκολα μπορεί κανείς να δει ότι όταν η διαφορά φάσης των δύο ακτίνων στο ανισότροπο μέσο είναι ($\delta = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$), τότε η διαφορά δρόμου θα είναι ($R = 0, 2\lambda, 4, \dots$). Αντίστοιχα η διαφορά φάσης είναι ($\delta = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$) τότε η διαφορά δρόμου θα παίρνει τιμές ($R = \lambda/2, 3\lambda/2, \dots$).

Άρα η διαφορά δρόμου που έχουν να διανύσουν οι ακτίνες είναι σε κάθε περίπτωση εξαρτώμενη από το μήκος κύματος του φωτός.

Όταν οι δύο αυτές ακτίνες εξέλθουν από το υλικό και φθάσουν στον αναλυτή θα συμβάλλουν. Το αποτέλεσμα αυτής της υπέρθεσης θα είναι η δημιουργία κάποιων χροσμών συμπολής που εμφανίζονται με διάφορα χρώματα. Τα χρώματα αυτά καλούνται χρώματα συμβολής (*interference colours*).

Μπορούμε να συσχετίσουμε τα χρώματα αυτά συμβολής με τη διαφορά δρόμου των δύο συμβαλλομένων ακτίνων και έτσι να προσδιορίσουμε τη διπλοθλαστικότητα του ανισότροπου μέσου γνωρίζοντας το πάχος του δείγματος και το μήκος κύματος του φωτός.

Ο συσχετισμός αυτός γίνεται πειραματικά με τη χρήση του αντισταθμιστή (*compensator*) που περιγράφουμε παρακάτω.

6.2.2.4 Αντισταθμιστής (*compensator*)

Ο αντισταθμιστής είναι το οπτικό όργανο το οποίο μπορούμε να παρεμβάλλουμε στη διάταξη του πολωτικού μικροσκοπίου και υπό κλίση ως προς το επίπεδο της τράπεζας του μικροσκοπίου, σε κατάλληλη προσαρμοσμένη οπή ώστε να προσδιορίσουμε τη διαφορά δρόμου εκτατής και τακτικής ακτίνας φωτός σε ένα οπτικό ανισότροπο μέσο.

Ο αντισταθμιστής έχει ενσωματωμένο ένα πλακίδιο φάσης. Το πλακίδιο φάσης αυτό είναι ένα κομμάτι ανισοτροπικού υλικού το οποίο μπορεί να δημιουργεί μία διαφορά δρόμου (*retardation*). Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε ένας αντισταθμιστής *Berek* (βλ. Εικόνα 24). Οι αντισταθμιστές *Berek* περιέχουν ένα πλακίδιο φάσης το οποίο είναι ένα είδος πρίσματος που περιέχει ένα φθοριούχο κρύσταλλο ασβεστίου ή μαγνησίου κομμένο κάθετα στον οπτικό άξονα του υλικού του αντισταθμιστή και παράλληλα στον οπτικό άξονα του μικροσκοπίου (κατευθυντής). Η θέση του κατευθυντή έχει επιτευχθεί μέσω της περιστρεφόμενης τράπεζας του μικροσκοπίου σε γωνία 45 μοιρών από τη θέση κατάσβεσης, δηλαδή τη θέση όπου ο κατευθυντής είναι παράλληλος στη διεύθυνση πόλωσης της εισερχόμενης δέσμης. Άρα στην αρχική του θέση ο αντισταθμιστής αντιστοιχεί στην ελάχιστη τιμή του δείκτη διάθλασης του υλικού από το οποίο αποτελείται. Με τη βοήθεια ενός τυμπάνου του αντισταθμιστή, βαθμονομημένου σε κλίμακα βερνιέρου, μπορούμε να αρχίσουμε να στρέφουμε τον κρύσταλλο του αντισταθμιστή και να αυξάνουμε την τιμή του δείκτη διάθλασης, έως ότου αυτός λάβει τη μέγιστη τιμή του. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούμε μία διαφορά δρόμου. Στόχος μας είναι ο προσδιορισμός τόσο αριστερόστροφα, όσο και δεξιόστροφα κάποιων σκουρόχρωμων χροσμών ανααιρετικής συμβολής που εμφανίζονται όταν παρεμβάλλουμε τον αντισταθμιστή και το υπό μελέτη δείγμα μεταξύ διασταυρωμένων πολωτών. Οι

κροσσοί αυτοί ανααιρετικής συμβολής μας δίνουν τις θέσεις αναίρεσης των δεικτών διάθλασης του υλικού του αντισταθμιστή με τους αντίστοιχους κάθετους δείκτες διάθλασης του υπό μελέτη υλικού. Άρα προσδιορίζοντας τις θέσεις αυτές πορούμε να υπολογίσουμε τη διαφορά δρόμου που διήνυσαν οι δύο ακτίνες στο υλικό του αντισταθμιστή και άρα στο υλικό που μας ενδιαφέρει.

Η μέτρηση της διαφοράς δρόμου, οδηγεί τελικά στον προσδιορισμό της διπλοθλαστικότητας για δεδομένο πάχος υλικού και μήκος κύματος, χρησιμοποιώντας κάποια δεδομένα που μας υπαγορεύει ο κατασκευαστής του εκάστοτε αντισταθμιστή και τα οποία δίδονται σε παράρτημα, όπως και η περιγραφή της πορείας υπολογισμού.



Εικόνα 24. Αντισταθμιστής

6.2.2.5 Προσδιορισμός διπλοθλαστικότητας με πολωτικό μικροσκόπιο και αντισταθμιστή

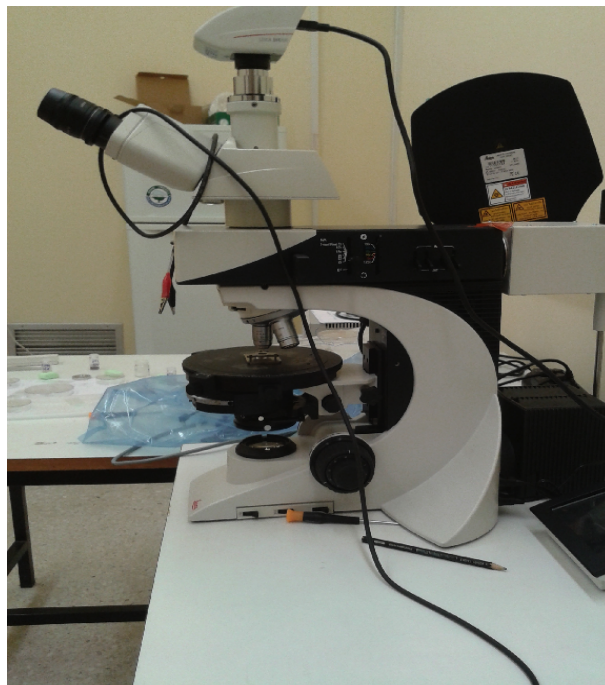
Για να προσδιορίσουμε τη διπλοθλαστικότητα ενός οπτικά ανισότροπου υλικού (υγρού κρυστάλλου) με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου και αντισταθμιστή ακολουθούμε την ακόλουθη διαδικασία :

Αρχικά εστιάζουμε το δείγμα μας σύμφωνα με τα στοιχεία που δώσαμε σε προηγούμενη ενότητα, στη συνέχεια με τη βοήθεια της περιστρεφόμενης τράπεζας (η οποία όπως είπαμε σχετίζεται με την αύξηση ή τη μείωση της φωτεινότητας) φέρουμε το υλικό μας σε θέση κατάσβεσης, ώστε τα χαρακτηριστικά του να φάνονται σκούρα, στη θέση κατάσβεσης ο οπτικός άξονας του υλικού (κατευθυντής) συμπίπτει με το επίπεδο πόλωσης της εισερχόμενης ακτίνας, γιατί και βλέπουμε αυτό το σκούρο πεδίο. Στη συνέχεια στρέφουμε επιπλέον 45° , ώστε το δείγμα (κατευθυντής) να είναι σε διαγώνια θέση και κάθετο στον κύριο άξονα του υλικού του αντισταθμιστή. Σε αυτό το σημείο παρεμβάλλουμε τον αντισταθμιστή στην προσαρμοσμένη θέση. Στρέφουμε το τύμπανο του αντισταθμιστή αρχικά αριστερόφρα και βλέπουμε τους κροσσούς συμβολής στην οθόνη του υπολογιστή, αυτό που ζητάμε είναι να σημειώσουμε τη θέση του πιο σκουρόχρωμου κροσσού συμβολής. Κατά σύμβαση και για να πετύχουμε ακριβέστερη μέτρηση επιλέγουμε ο κροσσός αυτός συμβολής να τέμνει διαγώνια την οθόνη του υπολογιστή μας. Με

τη βοήθεια του βερνιέρου σημειώνουμε τη θέση του. Στη συνέχεια επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία στρέφοντας το τύμπανο και δεξιόστοφα. Από τις δύο γωνίες που έχουμε σημειώσει μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαφορά δρόμου και έτσι τη διπλοθλαστικότητα για δεδομένο πάχος υλικού και μήκος κύματος.

Η αναλυτική διαδικασία υπολογισμού και οι αντίστοιχοι πίνακες δίδονται στο αντίστοιχο παράρτημα.

Αναφέρουμε ότι τα πειράματα μικροσκοπίας πολωμένου φωτός που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής δουλειάς διεξήχθησαν στον τομέα «Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών» του τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών με πολωτικό μικροσκόπιο *LEICA* (βλ. Εικόνα 25)



Εικόνα 25. Πολωτικό μικροσκόπιο *LEICA* (Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ)

6.3 Φασματοσκοπία *Raman* Πολωμένου Φωτός- Διάταξη *micro – Raman*

6.3.1 Βασικά τμήματα διάταξης *micro-Raman*

Μία τυπική διάταξη *micro – Raman* αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα :

- Πηγή διέγερσης (*laser*)
- Σύστημα ακτινοβολίας και συλλογής φωτός
- Μικροσκόπιο
- Φασματόμετρο (αναλυτής μηκών κύματος)
- Ανιχνευτής *CCD* (διάταξη συζευγμένου φορτίου)

Παρακάτω θα παραθέσουμε την αρχή λειτουργίας της διάταξης *micro – Raman* για πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός , πριν από αυτό όμως ας αναφερθούμε πιο εκτενώς στα βασικά μέρη της διάταξης.

6.3.2 Πηγή διέγερσης

Η πηγή διέγερσης σε μία διάταξη *micro – Raman* είναι ένα *laser* μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν εδώ , ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε ένα *laser* ιόντων Ar^+ το οποίο εκπέμπει στα $514,5\text{ nm}$ στην περιοχή του ορατού.

Γενικά ένα *laser* Ar^+ είναι ένα *laser* ιονισμένου αερίου το οποίο μπορεί να εκπέμπει συνεχές κύμα ακτινοβολίας ισχύος από λίγα *mWatts* έως μερικά *Watts* ενώ επίσης πέρα από πράσινο φως στο ($514,5\text{nm}$) στο ορατό , μπορεί να εκπέμπει και μπλε φως στα 488nm .

6.3.3 Σύστημα ακτινοβολίας και συλλογής φωτός

Σε μία διάταξη *micro – Raman* η εστίαση και η συλλογή της δέσμης με την οποία ακτινοβολείται το δείγμα επιτυγχάνεται μέσω του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου.

Ο φακός αυτός επιτυγχάνει μία τυπική διατομή εστιασμένης δέσμης *laser* τάξεως μm στην οποία οφείλεται και η πολύ καλή διακριτική ικανότητα που προσφέρει η παρούσα διάταξη , σε συνδυασμό βέβαια και με το εύρος συλλογής η οποία αντιστοιχεί σε μία περιοχή τάξεως $1(\mu\text{m})^2\text{-}3 \times 10^2(\mu\text{m})^2$.

6.3.4 Μικροσκόπιο

Το μικροσκόπιο της διάταξης *micro – Raman* μπορεί να εστιάζει και να συλλέγει τη δέσμη του *laser* μέσω του αντικειμενικού φακού. Γιαυτό περιλαμβάνει μία περιστρεφόμενη κεφαλή στην οποία μπορούν να συνδέονται φακοί που προσφέρουν την αντίστοιχη μεγέθυνση ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος.

Το δείγμα τοποθετείται πάνω στην τράπεζα του μικροσκοπίου είτε κανονικά είτε εντός κατάλληλης κυψελίδας συνδεδεμένης με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας, για την περίπτωση θερμοκρασιακών μετρήσεων. Η εστίαση επιτυγχάνεται είτε εστιάζοντας το *laser*, είτε με τη βοήθεια λάμπας λευκού φωτός που υπάρχει στο κάτω μέρος του μικροσκοπίου, ανεβοκατεβάζοντας την τράπεζα αυτού με τη βοήθεια του αντίστοιχου τυμπάνου, ενώ μπορούμε να ρυθμίσουμε παράλληλα και την αδρή εστίαση. Ο έλεγχος της εστίασης επιτυγχάνεται μέσω μίας οθόνης κυκλικού σχήματος στο πάνω μέρος του μικροσκοπίου μέσω της οποίας μπορούμε να παρατηρήσουμε και το δείγμα με τη λάμπα. Για να πετύχουμε επιπλέον το επιθυμητό σημείο εστίασης, η τράπεζα του μικροσκοπίου μπορεί να μετακινείται προς όλες τις κατευθύνσεις του επιπέδου με τη βοήθεια ενός μοχλού.

Προφανώς κατά τη διαδικασία της λήψης φασμάτων *Raman* η λάμπα του μικροσκοπίου είναι κλειστή και το δοκίμιο αλληλεπιδρά με τη δέσμη του *laser*, ενώ το εξερχόμενο (σχεδαζόμενο) φως κατευθύνεται στη σχισμή του φασματομέτρου με κατάλληλη πόλωση όπως θα δούμε η οποία υπαγορεύεται από τη γεωμετρία της σχισμής. Πριν από τη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου παρεμβάλλεται ο «πολωτής εξόδου» ή αναλυτής και ενδεχομένως και ένα πλακίδιο φάσης, για την επιλογή της πόλωσης εξόδου και για τις ανάγκες της εκάστοτε διάταξης.

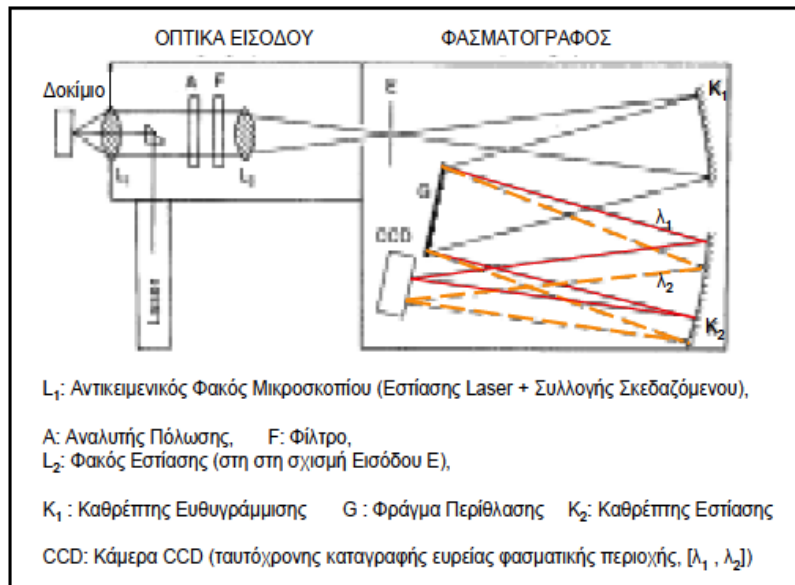
6.3.5 Φασματοόμετρο

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το σχεδαζόμενο φως που συλλέγεται στο φακό συλλογής (αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου), περνάει από τον αναλυτή και ένα πλακίδιο $\lambda/2$ και στη συνέχεια οδηγείται στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου.

Το φασματοόμετρο αναλύει τη σχεδαζόμενη ακτινοβολία με τη βοήθεια δύο ολογραφικών φραγμάτων πυκνότητας χαραγών 1800 (*lines/mm*) και καθρέπτων. Η ανάλυση αυτή γίνεται με περίθλαση από ανάκλαση.

Συγκεκριμένα η δέσμη φωτός που περνάει την είσοδο του φασματομέτρου ευθυγραμμίζεται με τη βοήθεια ενός καθρέπτη ευθυγράμμισης, στη συνέχεια προσπίπτει σε έναν καθρέπτη εστίασης όπου και ανακλάται. Το ανακλώμενο αυτό φως φθάνει με τη σειρά του στο φράγμα περίθλασης όπου και γίνεται η ανάλυσή του στα διάφορα μήκη κύματος.

Τέλος με τη βοήθεια καθρέπτη εστιάζεται με έναν τελευταίο φακό στον ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου *CCD*, ο οποίος είναι τοποθετημένος μετά τη σχισμή εξόδου του φασματομέτρου.



Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου διάταξης *micro – Raman* [16]

6.3.6 Διάταξη ανίχνευσης CCD

Η διάταξη ανίχνευσης συζευγμένου φορτίου *CCD* (*Charge-coupled device*) η οποία βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του φασματογράφου, είναι στην ουσία ένας αισθητήρας ανίχνευσης. Η διάταξη αυτή συγκεκριμένα απελευθερώνει φορτία σε ευθεία αναλογία με τα φωτόνια που προσπίπτουν πάνω του και τα μετατρέπει σε ψηφιακό σήμα.

Η διάταξη *CCD* ώστε να αποφευχθεί η υπερθέρμανση, ψύχεται με τη βοήθεια υγρού αζώτου το οποίο πρέπει να ανανεώνεται τακτικά ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται στους -140°C .

6.3.7 Φασματοσκοπία *Raman* πολωμένου φωτός με διάταξη *micro – Raman*

Με τη χρήση φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε την κατανομή του προσανατολισμού των σκεδαζόμενων μονάδων, άρα στην παρούσα δουλειά αυτή είναι η καταλληλότερη *Raman* πειραματική τεχνική ώστε να μας δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις παραμέτρους τάξης ενός υγροκρυσταλλικού δείγματος. Η αρχή λειτουργίας της διάταξης *micro – Raman* για πολωμένο φως έχει ως εξής :

Το μη πολωμένο φως που εκπέμπεται από την πηγή της διεγείρουσας ακτινοβολίας (*laser Ar⁺ 514.5nm*) διέρχεται από κατάλληλο ουδέτερο φίλτρο η οπτική πυκνότητα του οποίου ρυθμίζεται ανάλογα με την πόλωση που επιβάλλουμε στην είσοδο ώστε για κάθε πόλωση εισόδου η ένταση της ακτινοβολίας που φθάνει στο

δείγμα να είναι η ίδια. Μετά το φίλτρο ακολουθεί ο πολωτής εισόδου, ο οποίος για τη δική μας περίπτωση είναι ένας περιστροφικός πόλωσης $\lambda/2$ (*compensator*) ο οποίος μπορεί να δημιουργεί παράλληλη ή κάθετη πόλωση ως προς το σύστημα του εργαστηρίου. Στη συνέχεια το πολωμένο πλέον φως με τη βοήθεια ενός κατόπτρου οδηγείται σε έναν μονοχρωμάτορα, δηλαδή ένα φίλτρο αποκοπής ανεπιθύμητων συνεισφορών πλάσματος, όπως είναι η ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που εκπέμπεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του *laser*.

Κατόπιν, η δέσμη κατευθύνεται προς το υπό μελέτη δείγμα το οποίο είναι τοποθετημένο στην τράπεζα του μικροσκοπίου. Η δέσμη εστιάζεται με τη βοήθεια του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου, ο οποίος προσφέρει μάλιστα μία τυπική διατομή εστιασμένης δέσμης, τάξεως μm . Η εστιασμένη πλέον δέσμη διαπερνά το προς μελέτη διπλοθλαστικό μέσο αλληλεπιδρώντας μαζί του σύμφωνα με όσα έχουμε περιγράψει ενώ στη συνέχεια κατευθύνεται προς τον πολωτή εξόδου δηλαδή τον αναλυτή, με τη βοήθεια του οποίου καθορίζεται η πόλωση της σχεδασζόμενης δέσμης για κάθε πόλωση εισόδου ώστε να δημιουργήσουμε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς πολώσεων σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής *Raman*. Πριν κατευθυνθεί προς το φασματομέτρο η δέσμη περνάει επίσης και από ένα πλακίδιο $\lambda/2$ το οποίο δημιουργεί μία διαφορά φάσης π και στρέφει κατάλληλα το επίπεδο πόλωσης, όπου αυτό είναι αναγκαίο, όπως υπαγορεύει η γεωμετρία της σχισμής εισόδου του φασματομέτρου, ώστε το σωστό σήμα να περάσει και να αναλυθεί στο φασματομέτρο.

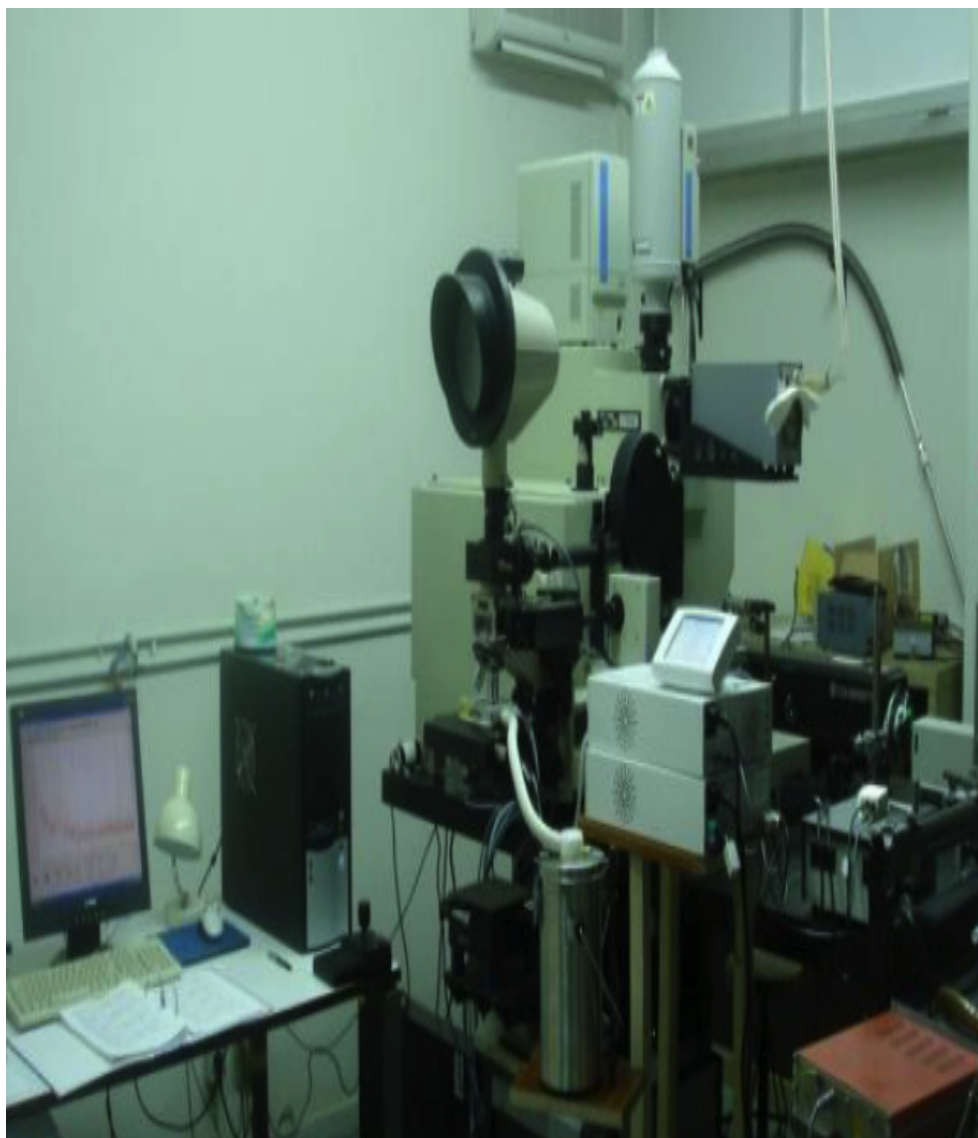
Σε αυτό το σημείο η δέσμη συλλέγεται από το φακό συλλογής το ρόλο του οποίου διαδραματίζει και πάλι ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου και οδηγείται προς τη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου για να γίνει ανάλυση των συχνοτήτων. Η ανάλυση αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός συστήματος κατόπτρων και φαγμάτων και στη συνέχεια η διάταξη *CCD* μέσω κατάλληλης μετατροπής που περιγράφηκε παραπάνω μας δίνει το τελικό σήμα.

Η καταγραφή των φασμάτων *Raman* γίνεται γραμμικά ως προς τη συχνότητα (και όχι ως προς το μήκος κύματος) καθώς το όργανο είναι βαθμονομημένο σε μονάδες κυματαριθμών (*wave numbers cm⁻¹*).

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής είναι βέβαια συνδεδεμένος με το φασματομέτρο μέσω κατάλληλου προγράμματος μετρήσεων, ώστε να λαμβάνει σήμα από αυτό και τη διάταξη *CCD*. Με τη βοήθεια του προγράμματος αυτού μπορούμε μάλιστα να ρυθμίσουμε την περιοχή συχνοτήτων που μας ενδιαφέρει, καθώς και το χρόνο λήψης φασμάτων.

Σημειώνουμε εδώ ότι η φασματοσκοπία *micro – Raman*, μπορεί να μας προσφέρει καλή διακριτική ικανότητα ($\sim \mu m$), μεγάλη απόδοση ανίχνευσης και πολύ ικανοποιητικό λόγο σήμα προς θόρυβο.

Τα πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έλαβαν χώρα με τη βοήθεια διάταξης *micro – Raman* που βρίσκεται στο κτίριο φυσικής της «Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



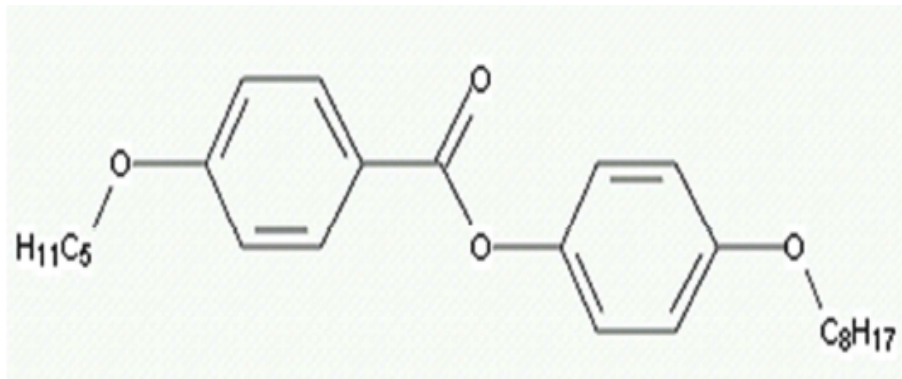
Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη *micro – Raman* , ΕΜΠ

Κεφάλαιο 7

Υγρός Κρύσταλλος 4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate

7.1 Μεσογόνο μόριο 4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate

Το δείγμα καθαρού υγρού κρυστάλλου το οποίο κατασκευάστηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει ονοματολογία :4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate και μοριακό τύπο $C_{26}H_{30}O_4$, ενώ το μοριακό του βάρος είναι $MB_{C_{26}H_{30}O_4} = 412, 57$. Η εικόνα του μορίου φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα :



Εικόνα 28. Μόριο υγρού κρυστάλλου
4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate

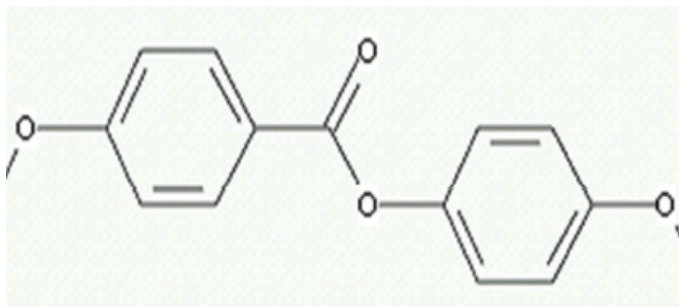
Γενικά , όπως πολλές φορές έχει αναφερθεί τα περισσότερα μεσογόνα μόρια θερμοτροπικών υγρών κρυστάλλων έχουν επιμήκες ραβδοειδές σχήμα (*rod-like*).

Η γεωμετρία τους έχει να κάνει με την ύπαρξη μίας κύριας δύσκαμπτης ραχοκοκκαλιάς με επίπεδες ομάδες (π.χ. βενζολικούς δακτυλίους), η οποία αποτελεί και τον κύριο μοριακό άξονα¹. Η επιπεδότητα ενισχύεται επίσης μέσω της ύπαρξης διπλών δεσμών.

Πέρα από τον κύριο αυτό άξονα, υπάρχουν και πλευρικοί υποκαταστάτες οι οποίοι αντιστοιχούν σε εύκαμπτες ομάδες όπως υδρογονοανθρακικές αλυσίδες.

Για να μπορεί ένα τέτοιο μόριο να εκδηλώσει υγροκρυσταλλική συμπεριφορά, είναι απαραίτητη η συνύπαρξη εύκαμπτων και δύσκαπτων τμημάτων, καθώς τα μεν δύσκαμπτα εξασφαλίζουν την τάξη προσανατολισμού και τη χωροθέτηση, ενώ τα εύκαμπτα σχετίζονται με την αλληλουχία εμφάνισης των υγροκρυσταλλικών φάσεων.

Μπορούμε σύμφωνα με όσα αναφέραμε παραπάνω να κατανοήσουμε ότι το μόριό μας (4-n-pentyloxyphenyl 4-n'-octyloxybenzoate) διαθέτει έναν κύριο μοριακό άξονα ο οποίος περιλαμβάνει δύο βενζολικούς δακτυλίους οι οποίοι συνδέονται στις θέσεις υποκαταστάσεως -πέρα με μία εστερική ομάδα και δύο οξυγόνα αντίστοιχα.



Εικόνα 29. Κύριος μοριακός άξονας μεσογόνου μορίου
4-n-pentyloxyphenyl 4-n'-octyloxybenzoate
(1-paraoxy-benzoic-acid-4-paraoxyphenyl)

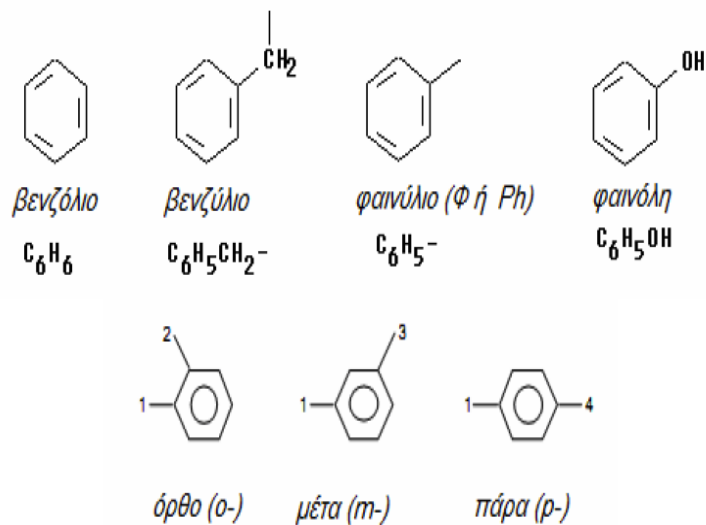
Ενώ το ρόλο των εύκαμπτων ομάδων παίζουν δύο υδρογονοανθρακικές αλυσίδες στα άκρα του κύριου μοριακού άξονα με πέντε και οκτώ άνθρακες αντίστοιχα.

Για να κατανοήσουμε καλύτερα τα παραπάνω, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι όταν υπάρχουν δύο υποκαταστάτες σε ένα βενζολικό δακτύλιο, τότε ανάλογα με τη σχετική τους θέση, δίδεται η ονομασία -όρθο(o), -μέτα(m) και -πέρα(π) για (1,2 ή 2-, 1,3 ή 3-, 1,4 ή 4- υποκατεστημένο βενζόλιο αντίστοιχως).

Σε ένα τυπικό υγροκρυσταλλικό μόριο, οι βενζολικοί δακτύλιοι είναι -πέρα υποκατεστημένοι, ώστε να επιτυγχάνεται το μέγιστο δυνατό μοριακό μήκος.

Παρακάτω παραθέτουμε την ονοματολογία ενώσεων που περιέχουν βενζόλιο καθώς και τις δυνατές θέσεις υποκατάστασης που περιγράφησαν ανωτέρω:

¹ ή άξονα συμμετρίας (μονοαξονική συμμετρία)



Εικόνα 30. Ενώσεις βενζολίου και θέσεις υποκατάστασης [17]

7.2 Γεωμετρίες δειγμάτων

Για τις ανάγκες των πειραμάτων μας δημιουργήθηκαν δύο γεωμετρικές δείγματος $4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate$, ένα *planar* και ένα ομοιοτροπικό (*homeotropic*) δείγμα. Για να κατανοήσουμε τις δύο αυτές γεωμετρίες, θα αναφερθούμε συνοπτικά στην ευθυγράμμιση υγροκρυσταλλικών δειγμάτων.

7.2.1 Ευθυγράμμιση υγροκρυσταλλικών δειγμάτων

Η ευθυγράμμιση των υγρών κρυστάλλων αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο για όλες σχεδόν τις διατάξεις υγρών κρυστάλλων που χρησιμοποιούνται στα πειράματα και τις διάφορες εφαρμογές.

Γενικά οι υγροί κρύσταλλοι μπορούν να ευθυγραμμίζονται από στερεές επιφάνειες λόγω του φαινομένου της αγκυροβόλησης (*anchoring*).

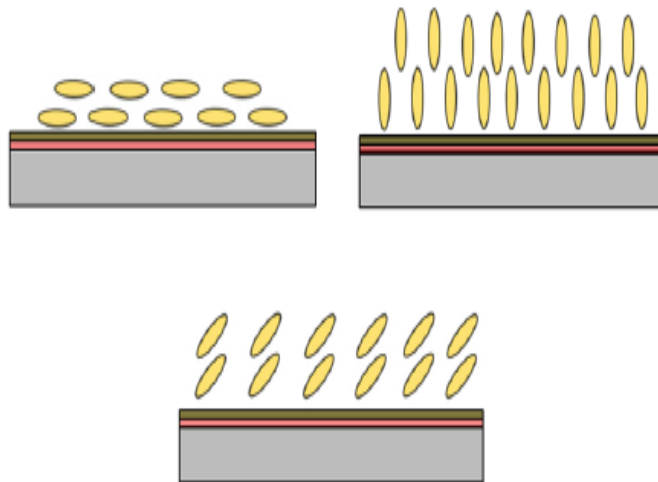
Η ισορροπία μεταξύ των υγρών κρυστάλλων και των επιφανειών, όταν ένα υγροκρυσταλλικό δείγμα τοποθετείται μεταξύ αυτών, καθορίζει και τη διεύθυνση την οποία επιλέγουν τα μόρια να προσανατολίζονται.

Όταν τα επιμήκη μόρια επιλέγουν να ταξινομούνται κάθετα μεταξύ των πλακών που τα περιορίζουν, τότε επικρατούν οι διαμοριακές δυνάμεις έναντι των επιφανειακών. Όταν από την άλλη τα μόρια επιλέγουν να «ξαπλώνουν» παράλληλα στις πλάκες, τότε είναι οι δυνάμεις από τις πλάκες που υπερισχύουν, ενώ όταν επιφανειακές και διαμοριακές δυνάμεις γίνονται το ίδιο σημαντικές, τότε τα μόρια ταξινομούνται υπό κλίση ως προς τις πλάκες.

Οι τρεις αυτοί τρόποι ταξινόμησης των υγροκρυσταλλικών μορίων μεταξύ επίπεδων στερεών επιφανειών που τα περιορίζουν , ορίζουν και τις αντίστοιχες γεωμετρίες υγροκρυσταλλικών δειγμάτων [18].

- Planar γεωμετρία : Στην περίπτωση γεωμετρίας *planar* τα μόρια επιλέγουν να ταξινομούνται παράλληλα στις επιφάνειες που τα περιορίζουν και έτσι επικρατούν οι ροπές των πλακών
- Ομοιοτροπική γεωμετρία : Στην ομοιοτροπική γεωμετρία , επικρατούν οι διαμοριακές δυνάμεις και τα μόρια επιλέγουν να ταξινομούνται κάθετα μεταξύ των πλακών
- Γεωμετρία υπό κλίση : Τα μόρια ταξινομούνται υπό κλίση ως προς τις πλάκες που τα περιορίζουν όταν οι δυνάμεις από τις επιφάνειες εξισορροπούνται με τις διαμοριακές δυνάμεις

Παρακάτω παρουσιάζουμε τις τρεις γεωμετρίες , αν και σε αυτήν την εργασία θα ασχοληθούμε με τις δύο πρώτες.



Εικόνα 31. *Planar* , ομοιοτροπική και υπό κλίση αντίστοιχα γεωμετρία υγροκρυσταλλικών δειγμάτων

Κεφάλαιο 8

Πειραματικά αποτελέσματα για το υγροκρυσταλλικό δείγμα $4 - n - \text{pentyloxyphenyl}4 -$ $n' - \text{octyloxybenzoate}$

8.1 Στόχοι πειράματος

Στόχος των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός και η μελέτη των παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τη νηματική φάση και τη μετάβαση Νηματική-Ισότροπη του υγροκρυσταλλικού δείγματος $4 - n - \text{pentyloxyphenyl}4 - n' - \text{octyloxybenzoate}$.

Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, αρχικά μελετήθηκαν οι μεταβάσεις φάσεων (*phase transitions*) για το παρόν δείγμα με τη βοήθεια μικροσκοπίας πολωμένου φωτός, ώστε να προσδιοριστούν τα θερμοκρασιακά όρια της νηματικής φάσης καθώς και η κρίσιμη θερμοκρασία της μετάβασης Νηματικής-Ισότροπης.

Στη συνέχεια, έλαβαν χώρα πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός με διάταξη *micro - Raman* σε δύο γεωμετρίες (*planar* και ομοιοτροπική) του υπό μελέτη δείγματος, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με σκοπό να προσδιοριστούν οι λόγοι αποπόλωσης (*depolarization ratios*) για διάφορες χαρακτηριστικές ζώνες *Raman* του υλικού. Με τη βοήθεια των λόγων αυτών, τελικά προσδιορίστηκαν οι παράμετροι τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$, σύμφωνα με τη μέθοδο των *Jen et al.* η οποία προτάθηκε το 1979.

Για την επιβολή δε κάποιων διορθωτικών παραγόντων που επιβάλλει η μέθοδος και σχετίζονται με τους δείκτες διάθλασης, έλαβαν χώρα πειράματα μετρήσης της

διπλοθλαστικότητας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας , με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου και αντισταθμιστή. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα της διπλοθλαστικότητας χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως ένα εναλλακτικό εργαλείο για τον προσδιορισμό της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία , με σκοπό οι δύο πειραματικές τεχνικές *Raman* και μικροσκοπία να συγκριθούν.

Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν και με αυτά κάποιων ημιεμπειρικών μεθόδων , αυτό του *Vuks* και αυτό της μεθόδου *molecular vibration*. Τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν συνολικά ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα.

Τέλος , με τη βοήθεια των πειραματικών δεδομένων προσδιορίστηκαν και οι συντελεστές του αναπτύγματος *Landau* για αλλαγές φάσης 1ης τάξης , όπως είναι η μετάβαση Νηματική-Ισότροπη.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια των προγραμμάτων *Origin8* , *Datlab05* και *Matlab*(2012).

8.2 Πειράματα μικροσκοπίας πολωμένου φωτός

8.2.1 Παρατήρηση μεταπτώσεων φάσης με πολωτικό μικροσκόπιο

Για την παρατήρηση των μεταπτώσεων φάσης του υδροκρυσταλλικού δείγματος που μελετάμε , χρησιμοποιήσαμε δείγμα γεωμετρίας *planar* , στην οποία τα μόρια του νηματικού δείγματος είναι «ξαπλωμένα» μεταξύ των πλακών της κυψελίδας πολυμερικού υλικού που τα περιορίζει και παράλληλα στη μικρή πλευρά αυτής (κατευθυντής παράλληλος στις πλάκες). Το δείγμα ήταν πάχους 18 μm .

Το *planar* δείγμα τοποθετήθηκε με τη βοήθεια μεταλλικής λαβίδας εντός κυψελίδας (φούρνου) η οποία είναι συνδεδεμένη με μία μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας , ώστε να μπορέσουμε να πραγματοποιήσουμε θερμοκρασιακές παρατηρήσεις. Η μονάδα ελέγχου μπορεί να ρυθμίζει τη θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων , ενώ υπάρχει επιλογή ψύξης και θέρμανσης με τον επιθυμητό ρυθμό.

Στη συνέχεια ο φούρνος τοποθετήθηκε πάνω στην περιστρεφόμενη τράπεζα του μικροσκοπίου και ακολούθησε η εστίαση του δείγματος. Το δείγμα εστιάστηκε με τη βοήθεια φακού μεγέθυνσης 10X ανεβάζοντας την τράπεζα στο επιθυμητό επίπεδο με τη βοήθεια του αντίστοιχου τυμπάνου , ενώ κατόπιν ρυθμίστηκε και η λεπτή εστίαση. Κατά τη διαδικασία της εστίασης το δείγμα παρατηρούταν μέσω των προσοφθάλμιων φακών , καθώς και στην οθόνη του υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένο το μικροσκόπιο. Τέλος ρυθμίστηκε η φωτεινότητα στα επιθυμητά επίπεδα.

Κατά τη διαδικασία της εστίασης το δείγμα βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου και έτσι ήταν κρυσταλλομένο.

Για τη διαδικασία της παρατήρησης των μεταπτώσεων φάσης , χρησιμοποιήσαμε φακό μεγέθυνσης 20X.

Αρχικά θερμάνουμε το δείγμα με γρήγορο ρυθμό μέχρι τους $90^{\circ}C$ και παρατηρήσαμε ότι μετέβει στην ισότροπη υγρή φάση στους $85,5^{\circ}C$ όπου στην οθόνη του υπολογιστή πια δέσποζε ένα διαυγές λευκό πεδίο. Στη συνέχεια ξεκίνησε η διαδικασία ψύξης του δείγματος με σταθερό ρυθμό ψύξης $0,4^{\circ}C/min$ προς παρατήρηση και των υπόλοιπων μεταπτώσεων αυτή τη φορά προς τις υδροκρυσταλλικές φάσεις. Παρατηρήσαμε τις εξής μεταβάσεις :

- Ισότροπη-Νηματική : $85,5^{\circ}C$
- Νηματική-ΣμηκτικήA (*SmA*) : $64,3^{\circ}C$
- ΣμηκτικήA-ΣμηκτικήC (*SmC*) : $62,1^{\circ}C$

Κοντά στους $46^{\circ}C$ παρατηρήσαμε μία ακόμη μετάπτωση , μάλλον προς κάποια κρυσταλλική φάση , ενώ μετά το πέρας της διαδικασίας ψύξης ξεκίνησε η διαδικασία θέρμανσης με τον ίδιο σταθερό ρυθμό $0,4^{\circ}C/min$, προς την παρατήρηση και πάλι των μεταπτώσεων φάσης. Παρατηρήθηκαν τα εξής :

- Κρυσταλλική-ΣμηκτικήA : $62,2^{\circ}C$
- ΣμηκτικήA-Νηματική : $64,3^{\circ}C$
- Νηματική-Ισότροπη : $85,5^{\circ}C$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να κάνουμε κάποια πρώτα σχόλια :

- Παρατηρούμε ότι η νηματική υδροκρυσταλλική φάση αποτελεί την κύρια φάση του παρόντος δείγματος , καθώς κυριαρχεί για ένα πολύ μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο περίπου 20 βαθμών Κελσίου
- Οι θερμοκρασίες των μεταπτώσεων στις διάφορες φάσεις είναι ίδιες σχεδόν για τις διαδικασίες ψύξης και θέρμανσης με τον ίδιο σταθερό ρυθμό
- Κοντά στις θερμοκρασιακές μεταβάσεις παρατηρήσαμε έντονες θερμικές διακυμάνσεις
- Κατά τη διαδικασία θέρμανσης δεν παρατηρήθηκε μετάπτωση στη σμηκτική *SmC* υδροκρυσταλλική φάση , αλλά απευθείας στην *SmA*, αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω μεταστάθειας ο υγρός κρύσταλλος είναι μονοτροπικός¹

Ο πρώτος μας στόχος που αφορά στον προσδιορισμό των θερμοκρασιακών ορίων της νηματικής υδροκρυσταλλικής φάσης , επιτεύχθηκε καθώς βρήκαμε ότι αυτή εμφανίζεται μεταξύ $64,3 - 85,5^{\circ}C$. Τα ίδια βέβαια πειράματα έγιναν και για ομοιοτροπική γεωμετρία στην οποία τα μόρια του δείγματος «στέκονται όρθια» μεταξύ των πλακών που τα περιορίζουν.

¹Με τον όρο μονοτροπικός υγρός κρύσταλλος εννοούμε ότι μία υδροκρυσταλλική φάση εμφανίζεται μόνο προς μία κατεύθυνση. Αυτό συνήθως το συναντάμε όταν η υδροκρυσταλλική φάση αντιστοιχεί σε θερμοκρασία κάτω του σημείου τήξης του στερεού , με αποτέλεσμα το αντίστοιχο *transition* προς αυτή να συναντάται μόνο κατά την ψύξη του δείγματος.

Στην περίπτωση αυτή βέβαια η παρατήρηση των μεταπτώσεων φάσης δυσκολεύει λόγω του ομοιοτροπικού προσανατολισμού των μορίων καθώς τα μόρια (κατευθυντής) είναι παράλληλα στη διεύθυνση διάδοσης του φωτός άρα με διασταυρωμένους πολωτές το πεδίο φαίνεται αρκετά σκοτεινό. Για το ομοιοτροπικό δείγμα 4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate πάχους 9μm εκτελέσαμε μόνο τη διαδικασία ψύξης με σταθερό ρυθμό και παρατηρήσαμε τα εξής :

- Ισότροπη-Νηματική : 85,5°C
- Νηματική-ΣμηκτικήA(SmA) : 64,4°C
- ΣμηκτικήA-ΣμηκτικήC(SmC) : 62,1°C

Όπως βλέπουμε , δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στις κρίσιμες θερμοκρασίες για την περίπτωση παρατηρήσεων μέσω ομοιοτροπικού δείγματος.

Πριν προχωρήσουμε στα πειράματα φασματοσκοπίας Raman πολωμένου φωτός θα ήταν προτιμότερο να περιγράψουμε τη διαδικασία προσδιορισμού της διπλοθλαστικότητας του δείγματος , η οποία αφορά την ίδια διάταξη (πολωτικό μικροσκόπιο).

8.2.2 Προσδιορισμός διπλοθλαστικότητας

Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενη ενότητα , οι υγροί κρύσταλλοι είναι υλικά οπτικώς ανισότοπα που σημαίνει ότι όταν μία δέσμη πολωμένου φωτός διέρχεται μέσα από αυτούς , τότε διαχωρίζεται δε δύο επιμέρους συνιστώσες πολωμένου φωτός που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ταχύτητες και άρα διαφορετικούς δείκτες διάθλασης και είναι κάθετες μεταξύ τους.

Αν από ένα σημείο του δείγματος , πάρουμε τις αντίστοιχες των συνιστωσών των ταχυτήτων αποστάσεις , προκύπτουν ως επίπεδα μία σφαίρα και ένα ελλειψοειδές , τα οποία ορίζουν μία κοινή διεύθυνση , τον οπτικό άξονα. Η συνιστώσα της ταχύτητας (δείκτη διάθλασης) που αντιστοιχεί στη σφαίρα ονομάζεται τακτική ακτίνα (ordinary) , ενώ αυτή που αντιστοιχεί στο ελλειψοειδές ονομάζεται έκτακτη (extraordinary) και η διαφορά των δεικτών διάθλασης έκτακτης και τακτικής ακτίνας ορίζει το μέγεθος που ονομάζουμε «διπλοθλαστικότητα».

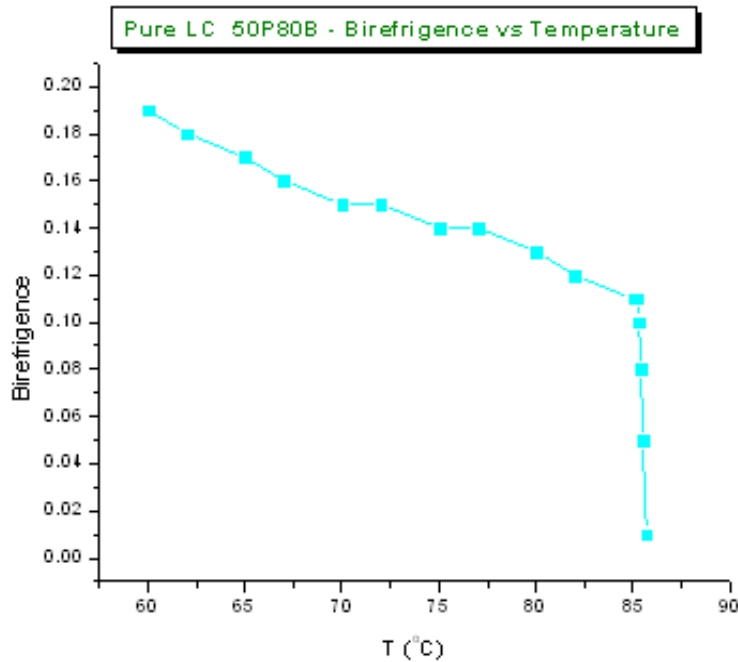
Οι δύο ακτίνες που εκτελούν διαφορετικό δρόμο στο μέσο , εξερχόμενες από αυτό συμβάλλουν στον αναλυτή με μία διαφορά φάσης (διαφορά δρόμου) την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε με τη βοήθεια του αντισταθμιστή που περιγράψαμε πριν και μέσω αυτής να προσδιορίσουμε τελικά τη διπλοθλαστικότητα του δείγματος για δεδομένο μήκος κύματος φωτός και πάχος δείγματος. Με τον αντισταθμιστή μπορούμε να προσδιορίσουμε συγκεκριμένα τη θέση των χροσσών συμβολής των συμβαλλομένων ακτίνων που εμφανίζονται με διαφορετικά χρώματα (χρώματα συμβολής). Τα βήματα που ακολουθήσαμε είχαν ως εξής :

Αρχικά μέσω της περιστρεφόμενης τράπεζας , η οποία όπως γνωρίζουμε μεταβάλλει τη φωτεινότητα του δείγματος , φέραμε το δείγμα στη θέση κατάσβεσης όπου τα χαρακτηριστικά του φαίνονται σκούρα η θέση αυτή προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της βαθμονομημένης κλίμακας στις 281°. Στη συνέχεια το δείγμα στράφηκε επιπλέον 45° (326°) και σε αυτό το σημείο έγινε η παρεμβολή του αντισταθμιστή.

Το βαθμονομημένο τύμπανο σε κλίμακα βερνιέρου του αντισταθμιστή , στράφηκε στη συνέχεια αριστερόστροφα και δεξιόστροφα ώστε να φανούν και στις δύο περιπτώσεις οι χροσσοί συμβολής και σημειώθηκε και για τις δύο περιπτώσεις η θέση του πιο σκουρόχρωμου από αυτούς (κατά σύμβαση και για καλύτερες μετρήσεις επιλέξαμε να πάρουμε μέτρηση στη θέση που ο σκουρόχρωμος χροσσός τέμνει διαγώνια την οθόνη του υπολογιστή).Με βάση τις δύο αυτές θέσεις προσδιορίστηκε η διπλοθλαστικότητα με τη βοήθεια πινάκων και διαδικασιών που προτείνονται από τον κατασκευαστή του οργάνου και δίδονται στο αντίστοιχο παράρτημα.Η διαδικασία επαναλήφθηκε στο εύρος θερμοκρασιών 85,5°-60°.Ο πίνακας και το γράφημα της διπλοθλαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας δίδονται παρακάτω :

T(°C)	Δn
60	0,19
62	0,18
65	0,17
67	0,16
70	0,15
72	0,15
75	0,14
77	0,14
80	0,13
82	0,12
85	0,11
85,1	0,11
85,2	0,11
85,3	0,1
85,4	0,08
85,5	0,05

Πίνακας 1. Διπλοθλαστικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας



Εικόνα 32. Γράφημα διπλοθλαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το δείγμα 4 - n - pentyloxyphenyl4 - n' - octyloxybenzoate

Από τα δεδομένα των μετρήσεων της διπλοθλαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι αυτή μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ όσο πλησιάζουμε τη θερμοκρασία μετάπτωσης στην ισότροπη φάση, αυτή τείνει στο μηδέν όπως βέβαια είναι αναμενόμενο, καθώς στην ισότροπη υγρή φάση αίρεται η ανισοτροπία και το σύστημα χαρακτηρίζεται από ίδιες φυσικές ιδιότητες σε όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς, άρα και ίδια τιμή δεικτών διάθλασης.

8.2.3 Προσδιορισμός δεικτών διάθλασης

Με δεδομένη τώρα τη διπλοθλαστικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, μπορούμε σε αυτό το σημείο να ελέγξουμε και την εξάρτηση των δεικτών διάθλασης του δείγματος (τακτικής και έκτακτης ακτίνας) από τη θερμοκρασία.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε την τιμή του δείκτη διάθλασης της τακτικής ακτίνας, όπως δίδεται από τον παρασκευαστή του υλικού ίσως με $n_o = 1,519$.

Είναι γνωστό, ότι ο δείκτης διάθλασης τακτικής ακτίνας δεν εμφανίζει έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία και διατηρείται σχεδόν σταθερός, αν και στην πραγματικότητα παρουσιάζει μία μικρή αύξηση με τη θερμοκρασία.

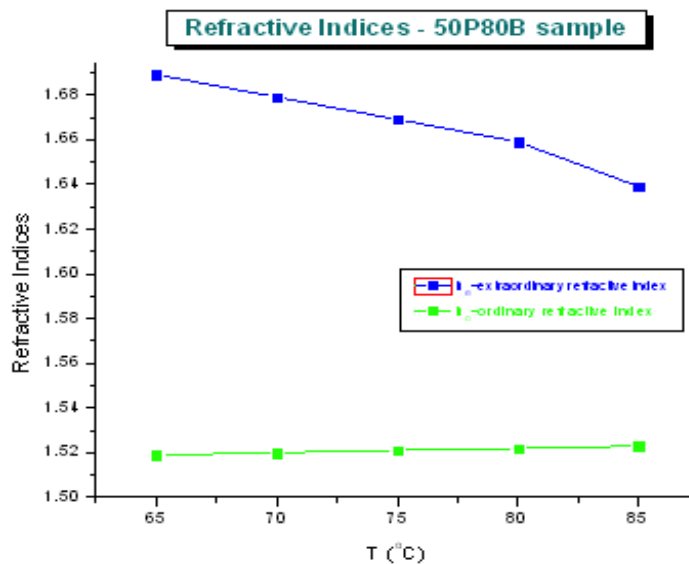
Για τις ανάγκες των υπολογισμών, ώστε να πετύχουμε καλύτερα αποτελέσματα για το δείκτη διάθλασης έκτακτης ακτίνας θεωρήσαμε αυθαίρετα άλλα χωρίς

σοβαρό λόγο που να μας το απαγορεύει , ότι ο δείκτης διάθλασης της τακτικής ακτίνας εμφανίζει μία μικρή αύξηση στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο , αυξανομένης της θερμοκρασίας.

Προφανώς , με αυτόν τον τρόπο μπορέσαμε να υπολογίσουμε το δείκτη διάθλασης της έκτακτης ακτίνας με τη θερμοκρασία καθώς διαθέτουμε τα δεδομένα της διπλοθλαστοκότητας. Παρουσιάζουμε ακολούθως τα αποτελέσματα :

T(°C)	n_o	n_e
60	1,519	1,709
65	1,520	1,69
70	1,521	1,671
75	1,522	1,662
80	1,523	1,653
85	1,524	1,634

Πίνακας 2. Δείκτες διάθλασης τακτικής και έκτακτης ακτίνας δείγματος 4 - n - pentyloxyphenyl4 - n' - octyloxybenzoate συναρτήσει θερμοκρασίας



Εικόνα 33. Γράφημα δεικτών διάθλασης τακτικής και έκτακτης ακτίνας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το δείγμα 4 - n - pentyloxyphenyl4 - n' - octyloxybenzoate

Στο παραπάνω γράφημα , παρατηρούμε ότι ο δείκτης διάθλασης της έκτακτης ακτίνας είναι μεγαλύτερος από αυτόν της τακτικής κάτι που μας υπαγορεύει αν σκεφτούμε και όσα αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα , ότι το υλικό μας οπτικά είναι θετικά ανισότροπο. Επιπλέον βλέπουμε ότι ο δείκτης διάθλασης έκτακτης ακτίνας , φθίνει με τη θερμοκρασία και σε συνδυασμό με τη μικρή αύξηση του τακτικού δείκτη διάθλασης , βλέπουμε τελικά όπως και αναμέναμε , ότι οι δύο δείκτες

διάθλασης τείνουν να εξισωθούν στην κρίσιμη θερμοκρασία. Εκεί το ελλειψοειδές το οποίο ορίζει η εκτατή ακτίνα και περιγράψαμε νωρίτερα μεταπόπτει σε μία επιφάνεια σφαίρας.

Σημειώνουμε τέλος, ότι θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιήσουμε μετρήσεις διπλοθλαστικότητας με το ομοιοτροπικό δείγμα, καθώς όπως είπαμε η διεύθυνση του κατευθυντή συμπίπτει με τον άξονα διάδοσης του φωτός.

8.3 Πειράματα φασματοσκοπίας *Raman*

8.3.1 Προσδιορισμός ζωνών *Raman* για το υλικό 4-*n*-*pentyloxyphenyl*4-*n'*-*octyloxybenzoate*

Πρώτος στόχος των πειραμάτων φασματοσκοπίας *Raman* είναι ο καθορισμός των ζωνών *Raman* (*Raman bands*), για τους χαρακτηριστικούς τρόπους ταλάντωσης του υλικού που μελετάμε.

Αυτό μας είναι βέβαια απαραίτητο τόσο για τον έλεγχο της σύστασης του υλικού μας, όσο και γιατί θα προσδιορίσουμε τις παραμέτρους τάξης και τη συνάρτηση κατανομής του προσανατολισμού από τα δεδομένα εκείνων των ζωνών *Raman* που έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο υλικό μας.

Για το σκοπό αυτό λάβαμε φάσματα *Raman* χωρίς την επιβολή κάποιας πόλωσης, ώστε να έχουμε αρκετά ισχυρό σήμα, σε διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του υλικού, όπως η θερμοκρασία δωματίου, μία θερμοκρασία εντός της νηματικής φάσης (70°C) και μία εντός της σημηκτικής A (63°C).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων είναι πολύ απλή:

Αρχικά επισημαίνουμε ότι αφού δεν επιβάλαμε κάποια πόλωση, από τη διάταξη απουσίαζαν τα δύο πολωτικά φίλτρα (πολωτής και αναλυτής), για την εισερχόμενη και σχεδάζόμενη δέσμη αντίστοιχα. Επίσης τα φάσματα αυτά ελήφθησαν από το υδροχρυσταλλικό δείγμα 4-*n*-*pentyloxyphenyl*4-*n'*-*octyloxybenzoate* γεωμετρίας *planar* και πάχους $18\mu\text{m}$.

Το δείγμα τοποθετήθηκε αρχικά με τη βοήθεια μεταλλικής λαβίδας, εντός μίας κυψελίδας που συνδέεται με μία μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας μεγάλης ακρίβειας. Στη συνέχεια πολύ προσεκτικά μεταφέρθηκε στην τράπεζα του μικροσκοπίου. Στο σημείο αυτό ενεργοποιήσαμε τη λυχνία *Laser Ar*⁺ ($514,5\text{nm}$) ρυθμίζοντας το ρεύμα στα 15A .

Επόμενο μας βήμα ήταν η εστίαση του δείγματος, αρχικά εστίασαμε με το *laser* και στη συνέχεια ελέγξαμε την εστίαση και με τη λάμπα του μικροσκοπίου. Για να επιτευχθεί αυτό, φέραμε το δείγμα στην επιθυμητή θέση μετακινώντας την τράπεζα στο επίπεδο, με τη βοήθεια ενός μοχλού. Εν συνεχεία στρέφοντας το τύμπανο της τράπεζας, αρχίσαμε να ανεβάζουμε το δοκίμιο προς τα πάνω, για να εστιαστεί το *laser* στο δείγμα χρειάστηκε να περάσουμε από τέσσερα επίπεδα εστίασης ώστε να προσπεράσουμε την πάνω και κάτω επιφάνεια του παραθύρου του φούρνου και την πάνω και κάτω επιφάνεια του πάνω πολυμερικού πλακιδίου που περιέχει το υδροχρυσταλλικό δείγμα. Στο σημείο αυτό παρατηρήσαμε ότι το *laser* ήταν εστιασμένο στο κέντρο του σταυρωνήματος της οθόνης του μικροσκοπίου.

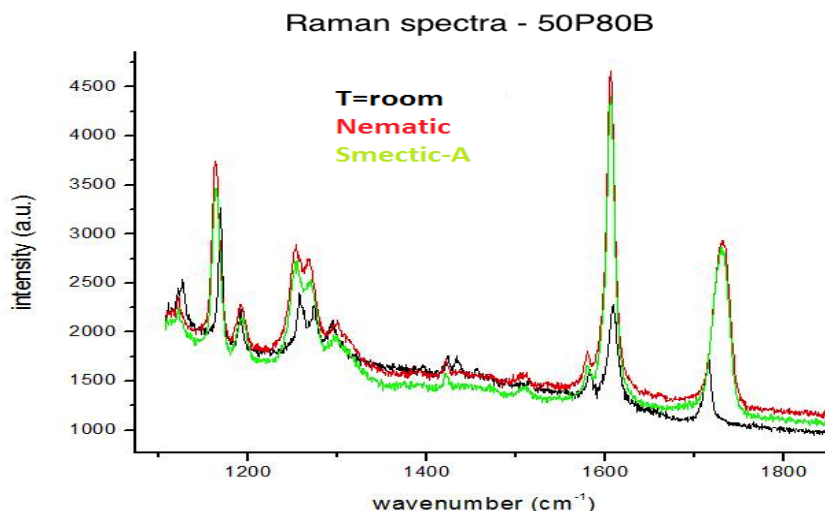
Κατόπιν , ανοίξαμε τη λάμπα στο κάτω μέρος του μικροσκοπίου και μεταφέραμε το φωτισμό του δείγματος σε αυτήν , έτσι μπορέσαμε να δούμε ότι το υλικό μας ήταν εστιασμένο , ενώ για καλύτερη εστίαση ρυθμίσαμε και τη λεπτή εστίαση. Ο φακός που χρησιμοποιήσαμε ήταν μεγέθυνσης 40X , ενώ σημειώνουμε ότι για να γίνει σωστά η εστίαση καθόλη τη διάρκεια αυτής το φως στο εργαστήριο ήταν κλειστό.

Η λήψη των φασμάτων μπορούσε πλέον να αρχίσει , πριν από αυτό όμως έπρεπε να ρυθμιστεί ο χρόνος λήψης καθώς και το κέντρο των φασματικών περιοχών που μας ενδιαφέρουν.

Για να μειώσουμε κατά το δυνατόν το θόρυβο στα φάσματα , επιλέξαμε να παίρνουμε φάσματα των 12 λεπτών σε δύο χρόνους λήψης (6 λεπτά ο καθένας) , ενώ από δοκιμές που πραγματοποιήσαμε είδαμε ότι μας ενδιαφέρουν δύο φασματικές περιοχές με κέντρα συχνοτήτων στα 1400cm^{-1} και 1800cm^{-1} .

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε εκτός από τη θερμοκρασία δωματίου και για τις άλλες δύο θερμοκρασίες εντός των υδροκρυσταλλικών φάσεων. Οι θερμοκρασίες αυτές ρυθμίστηκαν με τη βοήθεια της μονάδας ελέγχου θερμοκρασίας θερμαίνοντας το δείγμα με σταθερό ρυθμό $1^\circ\text{C}/\text{min}$ και περιμένοντας ένα χρονικό διάστημα ενός τετάρτου για να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο δείγμα καθώς η κυψελίδα που το εμπεριέχει είναι πολυμερικού υλικού και άρα κακός αγωγός της θερμότητας.

Τα φάσματα που ελήφθησαν , επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος *Origin8* και παρουσιάζονται στην επόμενη εικόνα :



Εικόνα 34. Φάσματα *Raman* για το υλικό $4 - n - \text{pentyl}oxyphenyl4 - n' - \text{octyl}oxybenzoate$ στη θερμοκρασία δωματίου , τη νηματική και τη σηκτική A υδροκρυσταλλική φάση

Παρακάτω παρουσιάζουμε τον πίνακα συσχέτισμού των εμφανιζόμενων ζωνών *Raman* με τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του υλικού σύμφωνα με

τις βιβλιογραφικές αναφορές. Επίσης αναφέρουμε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο εύρος συχνοτήτων $1200-1350\text{ cm}^{-1}$ καθώς και η κορυφή στη θέση περίπου 1120 cm^{-1} δεν αντιστοιχούν στο υλικό αλλά είναι παρασιτικές κορυφές των φακών, γι' αυτό από εδώ και στο εξής δε θα τις εμφανίζουμε.

<i>Vibration band's wavenumber (cm^{-1})</i>	<i>Specific vibrational mode</i>
1735	<i>C = O Ester stretching mode</i> (διάταση διπλού δεσμού <i>C = O</i> εστερικής ομάδας)
1607	<i>(CC) Stretch of aromatic ring</i> (διάταση ανθράκων στον αρωματικό δακτύλιο)
1580	<i>Quadrant stretching mode of the aromatic rings</i> (διάταση τεταρτοκυκλίου αρωματικών δακτυλίων)
1515	<i>Semicircular stretching mode of the aromatic rings</i> (ημικυκλική διάταση αρωματικών δακτυλίων)
1420	<i>CH₂ and CH₃ deformations of pentyl and octyl chains</i> (παραμορφώσεις εύκαμπτων αλυσίδων)
1180	<i>C–O–C antisymmetric stretch in esters</i> (αντισυμμετρική διάταση ομάδας <i>C – O – C</i>)
1165	<i>C–O–C antisymmetric stretch in esters</i> (αντισυμμετρική διάταση ομάδας <i>C – O – C</i>)

Πίνακας 3. Ταυτοποίηση ζωνών *Raman* για τους χαρακτηριστικούς τρόπους ταλάντωσης του υλικού $4 - n - \text{pentyloxyphenyl}4 - n' - \text{octyloxybenzoate}$

Ο παραπάνω πίνακας αποτελεσμάτων διαμορφώθηκε βάσει της αναφοράς [19], που παρατίθεται στον κατάλογο της βιβλιογραφίας.

8.3.2 Προσδιορισμός λόγων αποπόλωσης και παραμέτρων τάξης

Έχοντας ήδη αναφερθεί στα προκαταρκτικά πειράματα που αφορούσαν στον προσδιορισμό των θερμοκρασιακών ορίων της νηματικής φάσης του υγροκρυσταλλικού δείγματος $4 - n - \text{pentyloxyphenyl}4 - n' - \text{octyloxybenzoate}$, καθώς και των χαρακτηριστικών ζωνών *Raman* αυτού, μπορούμε τώρα να προχωρήσουμε στο κεντρικό πείραμα της παρούσας εργασίας που αφορά στον προσδιορισμό των παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τη νηματική φάση και τη μετάβαση Νηματική-Ισότροπη του υπό μελέτη δείγματος.

Για να εκπληρώσουμε το σκοπό μας , εκτελέσαμε πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός με διάταξη *micro-Raman* , για διάφορες θερμοκρασίες της νηματικής φάσης και εντός της ισότροπης.

Η ακριβής πειραματική μέθοδος που ακολουθήθηκε , προτάθηκε από τον *Jen* και τους συνεργάτες του το 1979 , στην αντίστοιχη δημοσίευση με τίτλο «*Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases*» [12] και παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

8.3.2.1 Η πειραματική μέθοδος των *Jen et al.* για τον προσδιορισμό παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$

Το 1979 , ο *Jen* και οι συνεργάτες του επηρεασμένοι από το γεγονός ότι η φασματοσκοπική μέθοδος *Raman* πολωμένου φωτός μπορεί να επιστρατευτεί για τη λήψη ποσοτικών πληροφοριών της κατανομής του προσανατολισμού των σκεδαζόμενων μονάδων , διαμόρφωσαν μία πειραματική μέθοδο ώστε να συσχετίσουν το μακροσκοπικό τανυστή *Raman* με τις μικροσκοπικές παραμέτρους τάξης.

Προσπάθησαν με άλλα λόγια να συσχετίσουν το σύστημα του εργαστηρίου στο οποίο λαμβάνονταν τα φάσματα *Raman* με το μοριακό σύστημα αναφοράς των υλικών τους ώστε έτσι να οδηγηθούν στις παραμέτρους τάξης.

Για να ορίσουν το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου , ώστε να εφαρμόσουν κατάλληλα τις πολώσεις , θεώρησαν δύο γεωμετρικές υδροκρυσταλλικού δείγματος με σκοπό να προσδιορίσουν τρεις λόγους αποπόλωσης των ολοκληρωμένων εντάσεων *Raman* για διάφορους συνδυασμούς πολώσεων.

Στην ουσία οι λόγοι αυτοί αποπόλωσης είναι και λόγοι των στοιχείων του τανυστή *Raman* καθώς είναι γνωστό ότι η ολοκληρωμένη ένταση *Raman* είναι ανάλογη του τετραγώνου της παραγώγου του τανυστή πολωσιμότητας , δηλαδή $I_{ji} \sim (a'_{ji})^2$, όπου $i, j = x, y, z$ και ο δείκτης j αναφέρεται στην πόλωση της σκεδαζόμενης δέσμης ενώ ο δείκτης i αναφέρεται στην πόλωση της εισερχόμενης στο δείγμα δέσμης.

Οι τρεις λόγοι αποπόλωσης (*depolarization ratios*) δίδονται από τις σχέσεις :

$$R1 = \frac{I_{yz}}{I_{zz}} \quad R2 = \frac{I_{zy}}{I_{yy}} \quad R3 = \frac{I_{yx}}{I_{xx}} \quad [54]$$

όπου το σύστημα αξόνων x, y, z , αναφέρεται στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου.

Οι δύο πρώτοι λόγοι $R1$ και $R2$, μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά από ένα δείγμα γεωμετρίας *planar* , θεωρώντας ότι ο κύριος μοριακός άξονας είναι παράλληλος στη διεύθυνση z του εργαστηρίου και οι άξονες x, y είναι κάθετοι σε αυτόν. Ο λόγος $R3$ από την άλλη μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από ένα ομοιοτροπικό δείγμα όπου και πάλι ο z είναι παράλληλος στον κύριο μοριακό άξονα. Στους λόγους $R1$, $R2$ εισήχθησαν κάποιες διορθώσεις που αφορούν στο υλικό και έτσι αυτοί πήραν τη μορφή :

$$R1 = C_n r1 \quad R2 = \frac{r2}{C_n} \quad R3 = r3 \quad [55]$$

όπου :

$$C_n = \left(\frac{n_{out} + \sqrt{e_{zz}}}{n_{out} + \sqrt{e_{xx}}} \right)^2 = \left(\frac{n_g + n_e}{n_g + n_o} \right)^2 \quad [56]$$

Όπου e_{zz} , e_{xx} οι διηλεκτρικές σταθερές παράλληλα και κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα αντίστοιχα , n_g ο δείκτης διάθλασης του γυαλιού της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα και n_o , n_e οι δείκτες διάθλασης τακτικής και έκτακτης ακτίνας αντίστοιχα στο διπλοθλαστικό μέσο. Άρα αν λάβουμε υπόψιν μας και την αναλογία των μετρούμενων εντάσεων με τα στοιχεία του τανυστή *Raman* οι μετρούμενοι λόγοι αποπόλωσης παίρνουν τη μορφή :

$$r1 = \frac{(a'_L)_{yz}^2}{(a'_L)_{zz}^2} \quad r2 = \frac{(a'_L)_{zy}^2}{(a'_L)_{yy}^2} \quad r3 = \frac{(a'_L)_{yx}^2}{(a'_L)_{xx}^2} \quad [57]$$

όπου ο δείκτης L (a'_L) , αναφέρεται στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου (*laboratory*).

Στόχος του *Jen* και της ομάδας του , ήταν να συσχετίσουν τους παραπάνω λόγους με τη στατιστική προσανατολισμού των υδροχρυσταλλικών μορίων.

Εδώ ήρθε η υπόθεση της μονοαξονικής συμμετρίας , σύμφωνα με την οποία θεώρησαν τα υδροχρυσταλλικά μόρια κυλινδρικού σχήματος με έναν άξονα συμμετρίας , κάτι που βέβαια στην πραγματικότητα δεν ισχύει , καθώς οι διάφορες χημικές μονάδες εμφανίζουν περιστροφικές κινήσεις και έτσι δεν είναι απόλυτα παράλληλες στον κύριο μοριακό άξονα.

Με βάση τώρα αυτόν τον άξονα συμμετρίας όρισαν ένα νέο σύστημα αναφοράς τριών αξόνων (1,2,3) αυτό του μορίου. Αν θεωρήσουμε έναν οποιοδήποτε τρόπο δόνησης ενεργό κατά *Raman* , ο τανυστής *Raman* μπορεί να γραφεί ως προς αυτό το μοριακό σύστημα αναφοράς (m).

Για ευκολία μπορούμε να θεωρήσουμε ένα άλλο σύστημα αναφοράς (D) το οποίο συνδέεται μέσω μετασχηματισμών με τη βοήθεια τριων γωνιων *Euler* ($\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$) με το μοριακό σύστημα αναφοράς και στο οποίο ο τανυστής *Raman* είναι διαγώνιος :

$$a'_D = \alpha \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [58]$$

Για ένα σύστημα με μακροσκοπική μοριακή κυλινδρική συμμετρία , όπως αυτή που θεωρούμε εδώ , αν θεωρήσουμε ότι ο κύριος μοριακός άξονας είναι στη διεύθυνση z , τότε οι διευθύνσεις x και y θα είναι ισοδύναμες , επίσης λαμβάνοντας υπόψιν μας ότι ο τανυστής *Raman* είναι συμμετρικός , δηλαδή $a_{ij} = a_{ji}$, για κανονική φασματοσκοπία *Raman* , οι τρεις λόγοι αποπόλωσης της σχέσης [57] γράφονται ως προς το σύστημα του εργαστηρίου :

$$r1 = \frac{(a'_L)_{xz}^2}{(a'_L)_{zz}^2} \quad r2 = \frac{(a'_L)_{xz}^2}{(a'_L)_{xx}^2} \quad r3 = \frac{(a'_L)_{xy}^2}{(a'_L)_{xx}^2} \quad [59]$$

Στην πραγματικότητα λοιπόν , για κάθε σύστημα με μονοαξονική συμμετρία υπάρχουν μόνο τέσσερα ανεξάρτητα στοιχεία του τανυστή *Raman*. Οι μακροσκοπικοί αυτοί λόγοι αποπόλωσης , μπορούν να συσχετιστούν με τις μικροσκοπικές

ποσότητες a, b , τις γωνίες *Euler* ($\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$) και τις παραμέτρους τάξης για βαθμό τάξης $L = 2, 4$ ως εξής :

$$A^{-2} \langle (a'_L)_{xx}^2 \rangle = \frac{1}{4} + \frac{3B}{16} + \frac{C}{4} + \frac{11D^2}{288} + \left(\frac{B}{8} + \frac{C}{2} - \frac{D}{8} - \frac{5D^2}{48}\right) \langle \cos^2(\beta) \rangle + \left(\frac{3B}{15} - \frac{3C}{4} + \frac{3D^2}{32}\right) \langle \cos^4(\beta) \rangle \quad [60]$$

$$A^{-2} \langle (a'_L)_{xy}^2 \rangle = \frac{B}{16} + \frac{C}{4} + \frac{D^2}{32} + \left(\frac{3B}{8} - \frac{D^2}{16}\right) \langle \cos^2(\beta) \rangle + \left(\frac{B}{16} - \frac{C}{4} + \frac{D^2}{32}\right) \langle \cos^4(\beta) \rangle \quad [61]$$

$$A^{-2} \langle (a'_L)_{xz}^2 \rangle = \frac{B}{4} + \frac{C}{4} - \left(\frac{3C}{4} - \frac{D^2}{8}\right) \langle \cos^2(\beta) \rangle - \left(\frac{B}{4} - C + \frac{D^2}{8}\right) \langle \cos^4(\beta) \rangle \quad [62]$$

$$A^{-2} \langle (a'_L)_{zz}^2 \rangle = \frac{1}{9} + \frac{B}{2} - \frac{D}{9} + \frac{D^2}{36} - \left(B - 2C - \frac{D}{3} + \frac{D^2}{6}\right) \langle \cos^2(\beta) \rangle + \left(\frac{B}{2} - 2C + \frac{D^2}{4}\right) \langle \cos^4(\beta) \rangle \quad [63]$$

όπου οι σταθερές A, B, C, D , δίδονται από τις σχέσεις :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = a'_{11} + a'_{22} + a'_{33} \\ B = \frac{1}{A^2} \left[\frac{1}{4}(a'_{11} - a'_{22})^2 + (a'_{12})^2 \right] \\ C = \frac{1}{A^2} (a'_{13}{}^2 + a'_{23}{}^2) \\ D = \frac{1}{A} (2a'_{33} - a'_{11} - a'_{22}) \end{array} \right.$$

[64]

Όπου ισχύει για το μοριακό σύστημα συντεταγμένων με μονοαξονική συμμετρία κατά μήκος του άξονα 3 :

$$a'_m = \begin{pmatrix} a'_{11} & a'_{12} & a'_{13} \\ a'_{21} & a'_{22} & a'_{23} \\ a'_{31} & a'_{32} & a'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [65]$$

Άρα οι σχέσεις [64] γράφονται :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = a + b + 1 \\ B = \frac{1}{4(a + b + 1)^2} (a - b)^2 \\ C = 0 \\ D = \frac{1}{1 + a + b} (2 - a - b) \end{array} \right.$$

[66]

Διαιρώντας τις σχέσεις [60]-[63] μεταξύ τους όπως υπαγορεύεται από τις σχέσεις [59] , όπου οι λόγοι αποπόλωσης προσδιορίζονται πειραματικά και θεωρώντας τις σχέσεις [66] , προκύπτει ένα σύστημα τριών γραμμικών εξισώσεων με 4 αγνώστους , τα a , b , $\langle \cos^2(\beta) \rangle$ και $\langle \cos^4(\beta) \rangle$. Άρα χρειαζόμαστε ακόμα μία εξίσωση ώστε να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε τους παραπάνω αγνώστους.

Αυτή μπορεί να προκύψει από την ισότροπη φάση μετρώντας το λόγο αποπόλωσης R_{ISO} :

$$R_{ISO} = \frac{I_{xz}(ISO)}{I_{zz}(ISO)} = \frac{I_{zx}(ISO)}{I_{xx}(ISO)} \quad [67]$$

Αφού στην ισότροπη φάση όλες οι διευθύνσεις είναι ισοδύναμες.

Ο $R(ISO)$ δίδεται τώρα συναρτήσει των μικροσκοπικών ποσοτήτων a , b μέσω της σχέσης :

$$R_{ISO} = \frac{3(a^2 + b^2 + 1 - a - b - ab)}{5(a + b + 1)^2 + 4(a^2 + b^2 + 1 - a - b - ab)} \quad [68]$$

Τώρα λοιπόν έχει δημιουργηθεί το ζητούμενο σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους το οποίο μπορούμε να επιλύσουμε και να προσδιορίσουμε τα a , b , $\langle \cos^2(\beta) \rangle$ και $\langle \cos^4(\beta) \rangle$.

Τελικά από τα $\langle \cos^2(\beta) \rangle$ και $\langle \cos^4(\beta) \rangle$, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις παραμέτρους τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ για κάθε δονητικό τρόπο ταλάντωσης *Raman* του υλικού και για οποιαδήποτε θερμοκρασία στη νηματική φάση , μέσω των γνωστέν μας σχέσεων :

$$\langle P2 \rangle = \frac{3}{2}(\langle \cos^2(\beta) \rangle - 1) \quad [69]$$

και

$$\langle P4 \rangle = \frac{1}{8}(35 \langle \cos^4(\beta) \rangle - 30 \langle \cos^2(\beta) \rangle + 3) \quad [70]$$

8.3.2.2 Εφαρμογή της μεθόδου των *Jen et al.* για τον προσδιορισμό παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ του δείγματος 4 - n - *pentylxyphenyl*4 - n' - *octylxybenzoate*

Για να λάβουμε τις παραμέτρους τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ για το υδροκρυσταλλικό δείγμα 4 - n - *pentylxyphenyl*4 - n' - *octylxybenzoate* σύμφωνα με τη μέθοδο των *Jen et al.* , πραγματοποιήσαμε πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός , με διάταξη *micro - Raman*.

Η διάταξη *micro - Raman* διαμορφώθηκε κατάλληλα ώστε να μπορούμε να επιβάλλουμε διαφορετικούς συνδυασμούς πολώσεων για την εισερχόμενη και τη σκεδαζόμενη δέσμη.

Οι διευθύνσεις παράλληλων και κάθετων πολώσεων εισόδου και εξόδου , ως προς τον κύριο μοριακό άξονα , ορίστηκαν βάσει του συστήματος εργαστηρίου το οποίο επιβλήθηκε από τη δόμη της γεωμετρίας του δείγματος , *planar* και ομοιοτροπική.

Από την *planar* γεωμετρία μπορέσαμε να προσδιορίσουμε τους λόγους αποπόλωσης $R1$ και $R2$, που ορίστηκαν παραπάνω , καθώς και το λόγο αποπόλωσης

R_{ISO} για την ισότροπη φάση , ενώ από την ομοιοτροπική γεωμετρία προσδιορίστηκε ο λόγος $R3$.

Οι παραπάνω λόγοι ($R1$, $R2$, $R3$) υπολογίστηκαν για τις θερμοκρασίες 65 , 70 , 75 , 80 , 85 , εντός της νηματικής φάσης , ενώ ο λόγος R_{ISO} προσδιορίστηκε βαθιά στην ισότροπη φάση στη θερμοκρασία των $91^{\circ}C$ μέσω διαδικασίας ψύξης με σταθερό ρυθμό $1^{\circ}C/min$.

Οι ζώνες *Raman* οι οποίες επιλέχθηκαν για την παραπάνω μελέτη , είναι αυτές που αντιστοιχούν στις συχνότητες $1165cm^{-1}$, $1607cm^{-1}$ και $1735cm^{-1}$ και αντιστοιχούν στην αντισυμμετρική διάταξη $C - O - C$, τη διάταξη $C - C$ των αρωματικών δακτυλίων και $C = O$ της εστερικής ομάδας , καθώς είναι ιδιαίτερα οξείες και έτσι μπορούμε εύκολα μέσω *fitting* να υπολογίσουμε την ολοκληρωμένη ένταση , δηλαδή το εμβαδόν που περικλύεται κάτω από αυτές καθώς επίσης και δίνουν σημαντικές στοιχειομετρικές πληροφορίες και φυσικά ανήκουν στον κύριο μοριακό άξονα.

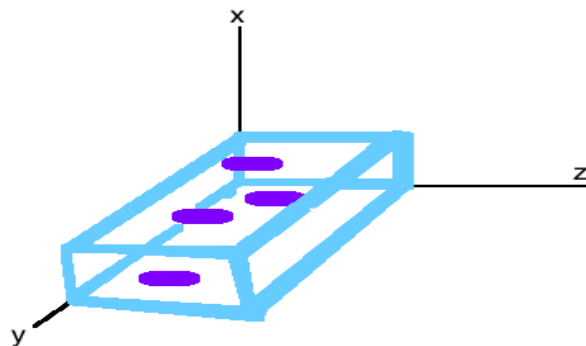
Η διαδικασία του *fitting* έγινε με το πρόγραμμα *Datlab(05)* εφαρμόζοντας τις κορυφές *Raman* σε Λορεντζιανές συναρτήσεις.

Τέλος , οι παράμετροι τάξης υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen* από τους λόγους αποπόλωσης για κάθε θερμοκρασία και δονητικό τρόπο τάλαντωσης , επιλύοντας το προκύπτον σύστημα με το υπολογιστικό πρόγραμμα *Matlab(2012)*.

Τα γραφήματα που προέκυψαν για τα φάσματα , τους λόγους αποπόλωσης και τις παραμέτρους τάξης , επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα *Origin8*.

8.3.2.3 Επιλογή του συστήματος εργαστηρίου

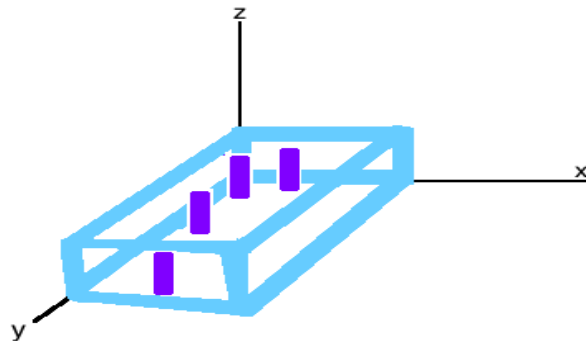
Για το δείγμα (*50P80B*) *planar* γεωμετρίας και πάχους $18\mu m$, γνωρίζουμε ότι τα μόρια είναι «ξαπλωμένα» μεταξύ των πλακών και παράλληλα προς τη μικρή πλευρά της κυψελίδας. Η κυψελίδα τοποθετήθηκε στην τράπεζα του μικροσκοπίου και εντός του φούρνου όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα με τη μικρή της πλευρά παράλληλα προς εμάς :



Εικόνα 35. Σύστημα εργαστηρίου για την *planar* γεωμετρία

Στο παραπάνω σχήμα η διεύθυνση z του εργαστηρίου , υποδηλώνει τη διεύθυνση του κύριου μοριακού άξονα (κατευθυντή). Η διεύθυνση y είναι η κάθετη διεύθυνση η οποία επιβάλλει και την κάθετη πόλωση , ενώ το κυματόνισμα του φωτός είναι παράλληλο στη διεύθυνση x .

Το σύστημα εργαστηρίου στην περίπτωση της ομοιοτροπικής γεωμετρίας όπου τα μόρια «στέκονται όρθια» μεταξύ των πλακών και παράλληλα στη διεύθυνση z , έχει ως εξής :



Εικόνα 36. Σύστημα εργαστηρίου για την ομοιοτροπική γεωμετρία

Εδώ το κυματόνισμα του φωτός είναι κατά μήκος του άξονα z .

8.3.2.4 Διαμόρφωση διάταξης / Πειραματική διαδικασία

Στην περίπτωση φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός και για θερμοκρασιακές μετρήσεις , η διάταξη *micro – Raman* πρέπει να διαμορφωθεί κατάλληλα.

Αρχικά το δείγμα τοποθετήθηκε εντός κυψελίδας συνδεδεμένης με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας ώστε να μπορούμε να ψύχουμε και να θερμαίνουμε το δείγμα με σταθερό ρυθμό.

Η εστίαση του δείγματος ακολουθεί , είτε μέσω της εστίασης του *laser* , είτε με τη βοήθεια της λάμπας , μετακινώντας την τράπεζα στο επίπεδο με το μοχλό και περνώντας μέσα από τέσσερα εσώπεδα εστίασης , για λόγους που έχουμε ήδη περιγράψει. Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεγέθυνσης $40X$.

Η πηγή διέγερσης *laser* , είναι μία πηγή Ar^+ που εκπέμπει στα $514,5nm$ στην περιοχή του ορατού , ενώ το ρεύμα λειτουργίας αυτής ρυθμίστηκε στα $15A$.

Μετά τη λυχνία του *laser* ακολουθεί ουδέτερο φίλτρο , η οπτική πυκνότητα του οποίου ρυθμίζεται κατάλληλα ανάλογα με την επιλογή της πόλωσης εισόδου , ώστε να επιτυγχάνουμε την ίδια ισχύ ακτινοβολίας που φθάνει στο δοκίμιο.

Μετά το ουδέτερο φίλτρο ακολουθεί ο πολωτής εισόδου , ο οποίος είναι ένας αντισταθμιστής $\lambda/2$.

Για το σύστημα του εργαστηρίου ορίσαμε ότι επιτυγχάνεται παράλληλη πόλωση στον z για το *planar* και στον x για το ομοιοτροπικό , όταν ο αντισταθμιστής είναι στις 90° , ενώ κάθετη πόλωση (άξονας y εργαστηρίου) επιτυγχάνεται όταν ο αντισταθμιστής στραφεί στις 45° .

Για να επιτύχουμε όπως είπαμε ίδια ισχύ δέσμης *laser* που φθάνει στο δοκίμιο και για τις δύο πολώσεις εισόδου, βρέθηκε ότι στην περίπτωση ρύθμισης του αντισταθμιστή στις 90° , η οπτική πυκνότητα του ουδέτερου φίλτρου πρέπει να ρυθμίζεται στην ένδειξη 0,2, ενώ για την κάθετη πόλωση (45°) πρέπει να ρυθμίζεται στο 0,58.

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, η ισχύς της δέσμης που φθάνει στο δοκίμιο είναι περίπου $1,15 \text{ mWatt}$.

Η πολωμένη στην είσοδο δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας, με τη βοήθεια ενός κατόπτρου περνάει από το μονοχρωμάτορα, ο οποίος και «κόβει» τις ανεπιθύμητες συνεισφορές πλάσματος και στη συνέχεια κατευθύνεται προς το δοκίμιο όπου εστιάζεται με τη βοήθεια του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επιβάλλουμε την πόλωση εξόδου για τη σχεδιαζόμενη ακτινοβολία.

Ο πολωτής εξόδου (αναλυτής), είναι ένα πλακίδιο το οποίο παρεμβάλλεται στη διάταξη μηχανικά από εμάς σε ειδικά προσαρμοσμένη υποδοχή. Το πλακίδιο αυτό έχει δύο ενδείξεις, μία λευκή και μία κόκκινη. Βρέθηκε ότι σύμφωνα με το σύστημα του εργαστηρίου, θα πρέπει για το *planar* δείγμα να τοποθετούμε τον αναλυτή στην κόκκινη ένδειξη, για πόλωση παράλληλη στον *z*-άξονα, ενώ στη λευκή για κάθετη πόλωση. Αντίστοιχα στο ομοιοτροπικό σύστημα, η κόκκινη ένδειξη αντιστοιχεί στη *x* διεύθυνση του εργαστηρίου και η λευκή στην *y*.

Σε μερικές περιπτώσεις συνδυασμού πολώσεων, είναι αναγκαίο εκτός από τον αναλυτή, να παρεμβάλλουμε στην έξοδο ένα πλακίδιο $\lambda/2$ «*Half wave plate*», το οποίο είναι στην ουσία ένας στροφέας πόλωσης.

Ο λόγος χρήσης του πλακιδίου $\lambda/2$, αφορά τη λήψη του σωστού σήματος της σχεδιαζόμενης κατά *Raman* δέσμης προς επεξεργασία στο φασματομέτρο και έχει να κάνει με τη διαμόρφωση της εκάστοτε διάταξης και την επιλογή του συστήματος εργαστηρίου. Το πλακίδιο $\lambda/2$ στρέφει το επίπεδο πόλωσης της σχεδιαζόμενης δέσμης κατά π ώστε το σήμα της σχεδιαζόμενης δέσμης να κατευθυνθεί προς τη σχισμή του φασματομέτρου.

Για την παρούσα διάταξη, αν (ij) οι συνδυασμοί πολώσεων (σχεδιαζόμενη-εισερχόμενη), βρέθηκε ότι :

- Για (zz) συνδυασμό απαιτείται η παρεμβολή του στροφέα $\lambda/2$ (45°)
- Για (yz) συνδυασμό δεν απαιτείται η παρεμβολή του στροφέα $\lambda/2$, ή εναλλακτικά ο στροφέας παρεμβάλλεται σε ουδέτερη θέση
- Για (zy) συνδυασμό απαιτείται η παρεμβολή του στροφέα $\lambda/2$ (45°)
- Για (yy) συνδυασμό δεν απαιτείται η παρεμβολή του στροφέα $\lambda/2$, ή εναλλακτικά ο στροφέας παρεμβάλλεται σε ουδέτερη θέση

Αντίστοιχα για την περίπτωση της ομοιοτροπικής γεωμετρίας στις περιπτώσεις χρήσης αναλυτή πόλωσης *x*, απαιτείται και πάλι ο στροφέας φάσης $\lambda/2$.

Τώρα, έχοντας διαμορφώσει κατάλληλα τη διάταξη *micro – Raman*, είμαστε σε θέση να ξεκινήσουμε τη διαδικασία λήψης φασμάτων για διάφορους συνδυασμούς πολώσεων, στις διάφορες θερμοκρασίες και φασματικές περιοχές και για αμφότερες τις γεωμετρίες.

Ξεκινάμε με το *planar* δείγμα , το οποίο αρχικά θερμαίνεται βαθιά στην ισότροπη φάση , στους $91^{\circ}C$ με ρυθμό θέρμανσης $1^{\circ}C/min$. Στη συνέχεια περιμένουμε να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στην κυψελίδα για 15 λεπτά. Κεντράρουμε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή τη φασματική περιοχή στα $1400cm^{-1}$ και ρυθμίζουμε το χρόνο λήψης φασμάτων στα 12 λεπτά και σε 2 κύκλους λήψης των 6 λεπτών.

Αρχικά εφαρμόζουμε παράλληλη πόλωση εισόδου και εναλλάσσοντας τις πολώσεις εξόδου λαμβάνουμε φάσματα για συνδυασμούς πολώσεων (*yz*) και (*zz*).

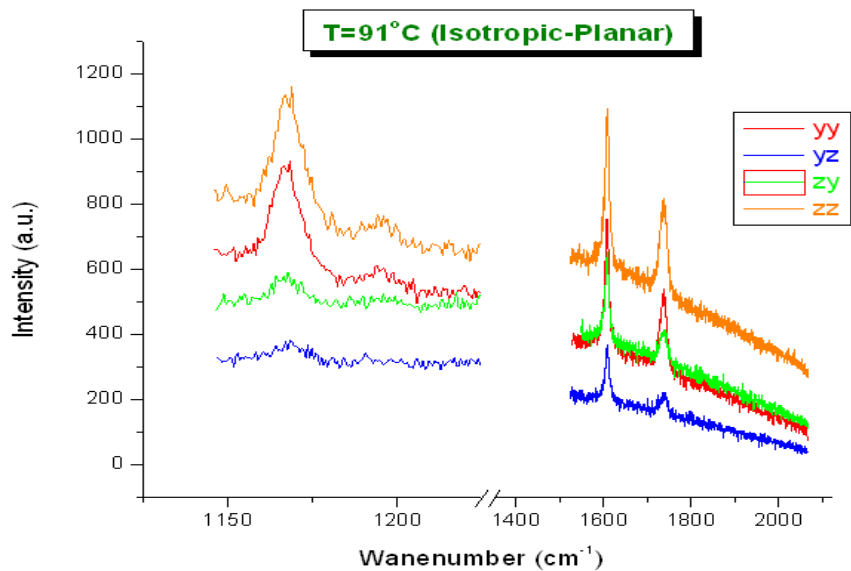
Στη συνέχεια αλλάζουμε την πόλωση εισόδου σε κάθετη και λαμβάνουμε άλλα δύο φάσματα για τις διαφορετικές πολώσεις εξόδου , άρα λαμβάνουμε τα φάσματα για τους συνδυασμούς (*zy*) και (*yy*) , ενώ δεν ξεχνάμε να παρεμβάλλουμε το στροφέα $\lambda/2$ όπου αυτό απαιτείται.

Επαναλαμβάνουμε ακριβώς την ίδια διαδικασία για τη φασματική περιοχή με κέντρο στα $1800cm^{-1}$ και λαμβάνουμε ακόμα τέσσερα φάσματα.

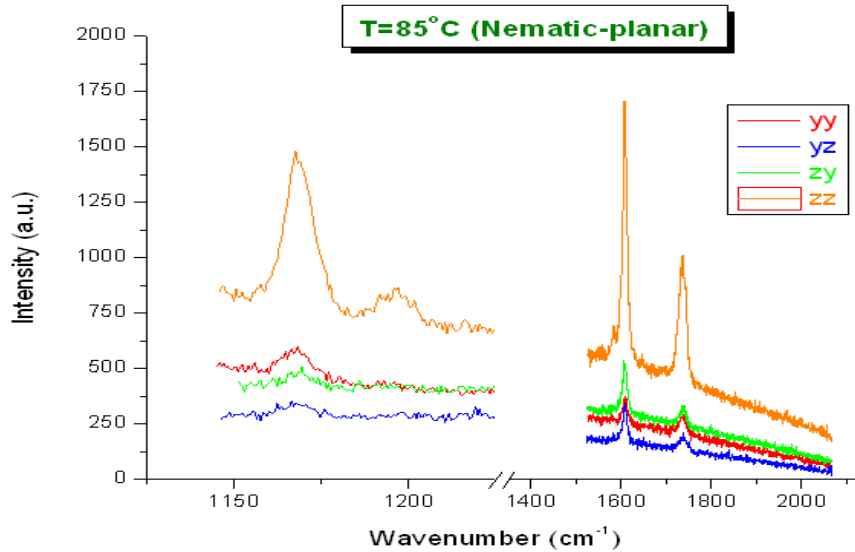
Εδώ αξίζει να αναφέρουμε ότι για την ισότροπη φάση , θα μπορούσαμε να μην είχαμε λάβει τα φάσματα όλων των συνδυασμών πολώσεων καθώς λόγω της ισοτροπίας , οι διευθύνσεις *y* και *z* της εισόδου και οι αντίστοιχες της εξόδου είναι ισοδύναμες λόγω ισοτροπίας των φυσικών ιδιοτήτων. Η λήψη όμως έγινε για λόγους πληρότητας.

Ακολούθως το δείγμα ψύχεται με σταθερό ρυθμό $1^{\circ}C/min$ ώστε να μεταβεί στη νηματική φάση και επαναλαμβάνουμε κατά γράμμα τη διαδικασία που περιγράφηκε παρά πάνω για τις θερμοκρασίες της νηματικής φάσης 85 , 80 , 75 , 70 και 65 και έτσι για κάθε θερμοκρασία λαμβάνουμε οκτώ φάσματα των 12 λεπτών , περιμένοντας βέβαια να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία 15 λεπτά.

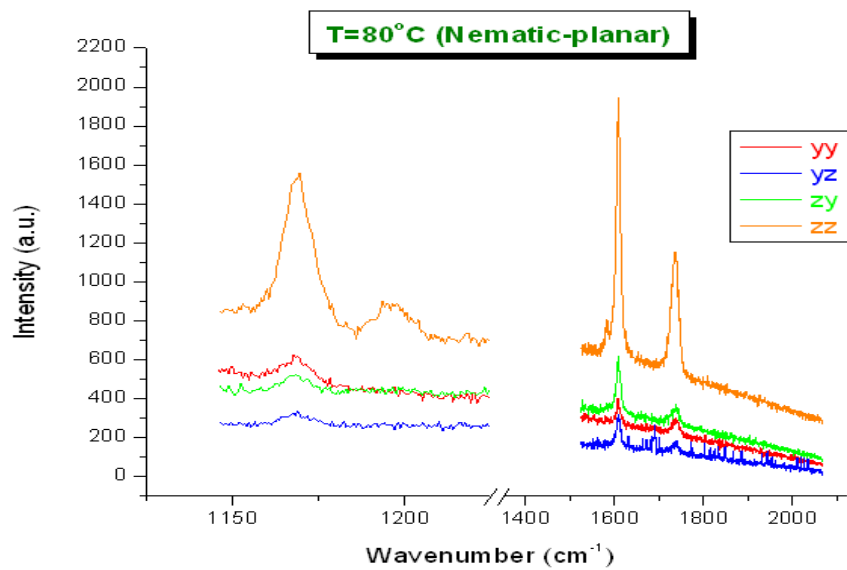
Τα φάσματα του *planar* δείγματος , επεξεργάστηκαν συγκεντρωτικά για κάθε θερμοκρασία περιέχοντας και τις δύο φασματικές περιοχές , με το πρόγραμμα *Origin8* και παρουσιάζονται ακολούθως :



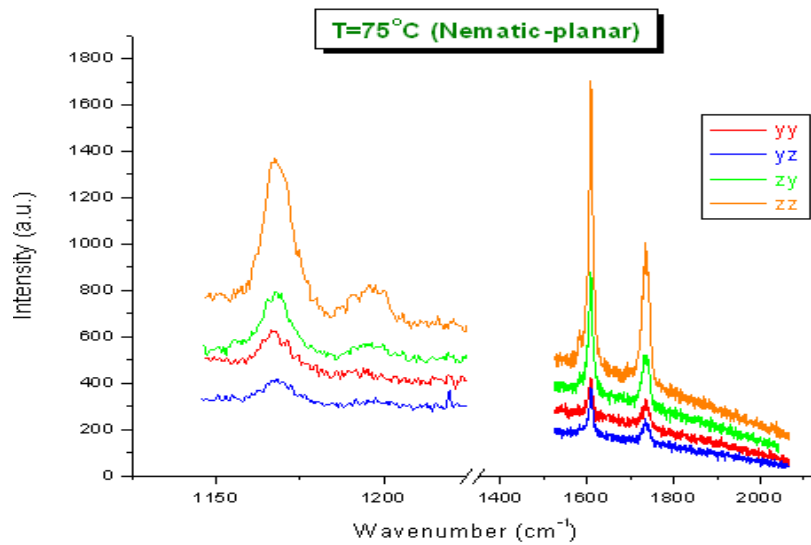
Εικόνα 37. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Ισότροπη φάση



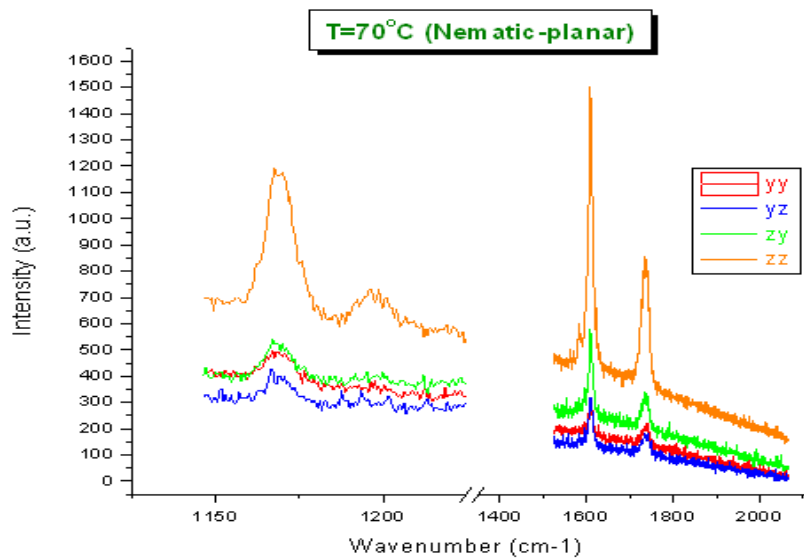
Εικόνα 38. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 85^{\circ}C$



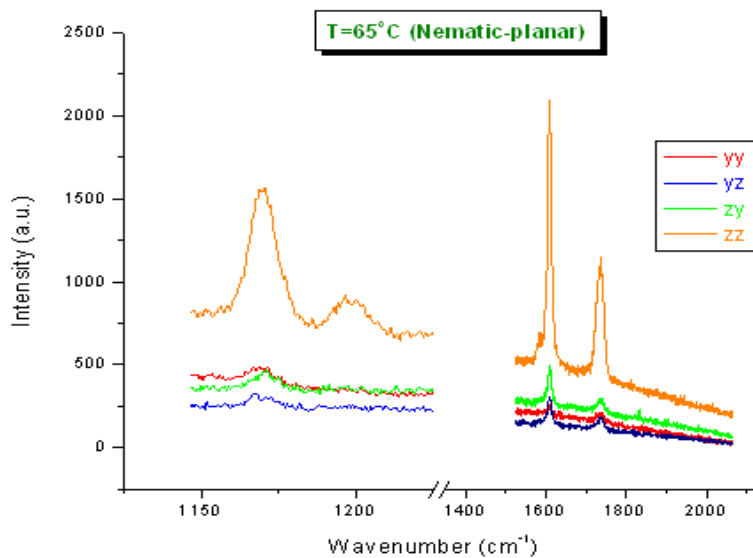
Εικόνα 39. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 80^\circ\text{C}$



Εικόνα 40. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 75^\circ\text{C}$



Εικόνα 41. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 70^{\circ}C$



Εικόνα 42. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 65^{\circ}C$

Με βάση τα φάσματα που παραθέσαμε παραπάνω, μπορούμε να εξάγουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα, ώστε να αξιολογήσουμε σε μία πρώτη φάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα:

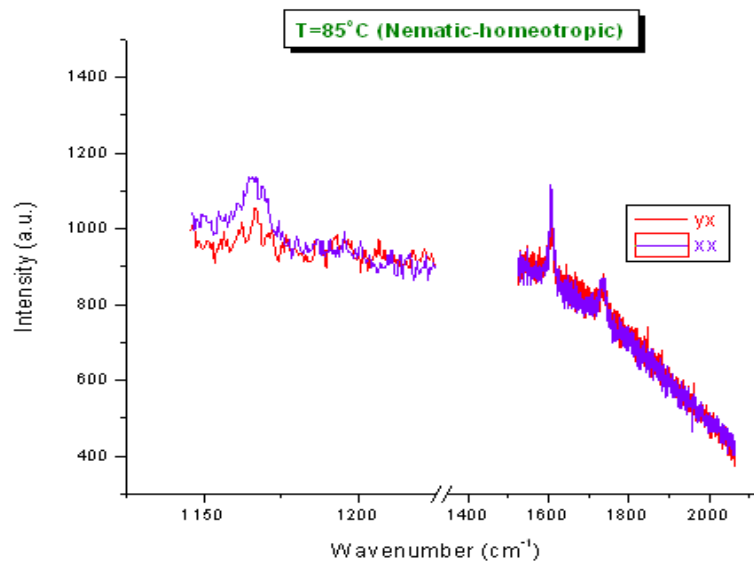
- Παρατηρούμε στα φάσματα που αφορούν την ισότροπη φάση ($T = 91^{\circ}C$) , ότι το περικλυόμενο εμβασδόν για τους συνδυασμούς πολώσεων $(yz) - (zy)$ και $(zz) - (yy)$, είναι το ίδιο. Αυτό ήταν άλλωστε αναμενόμενο , καθώς στην ισότροπη φάση οι φυσικές ιδιότητες δε μεταβάλλονται στις διαφορετικές διευθύνσεις. Επίσης αν πάρουμε δύο ολοκληρωμένες εντάσεις π.χ. τις (I_{yz}) και (I_{zz}) μπορούμε να διακρίνουμε ακόμα και χωρίς υπολογισμούς ότι ο $R(ISO)$ κυμαίνεται εντός των επιτρεπτών ορίων $0 < R(ISO) < \frac{3}{4}$, στα οποία είχαμε αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα..
- Στα φάσματα που αφορούν τις διάφορες θερμοκρασίες εντός της νηματικής φάσης , παρατηρούμε ότι αν και δεν έχουμε την ίδια απόλυτη ένταση λόγω της διαφοράς στο επίπεδο του υποβάθρου , εντούτοις τα εμβασδά που περικλύονται στις κορυφές για τις διασταυρωμένες πολώσεις , είναι εν γένει περίπου ίσα. Αυτό με τη σειρά του μας επιβεβαιώνει ότι ο τανυστής *Raman* είναι συμμετρικός για τα στοιχεία ως προς τη διαγώνιό του , αφού τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν αναλογία με τις ολοκληρωμένες και όχι με τις απόλυτες εντάσεις *Raman*.
- Βλέπουμε ότι σε κάθε περίπτωση , ο ευνοϊκότερος συνδυασμός πολώσεων , αφορά πολώσεις εισόδου και εξόδου παράλληλα στον κύριο μοριακό άξονα (άξονα z εργαστηρίου) κάτι που είναι απόλυτα λογικό καθώς το μόριο λόγω της μονοαξονικής του συμμετρίας πολώνεται περισσότερο όταν το επίπεδο πόλωσης είναι κατά μήκος του κύριου μοριακού του άξονα.
- Αξίζει επίσης μέσα στα συμπεράσματα να αναφερθούμε στο γεγονός , αν και δε γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω φάσματα , ότι στην περίπτωση που πέρασε την ίδια κορυφή για κεντράρισμα στις δύο διαφορετικές φασματικές περιοχές (π.χ. η κορυφή στα $1607cm^{-1}$ εμφανιζόταν και στις δύο περιοχές) η ολοκληρωμένη ένταση αυτής δεν ήταν η ίδια , το γεγονός αυτό όμως εξηγείται λόγω της διαφορετικής απόδοσης του φασματομέτρου στις διαφορετικές φασματικές περιοχές.

Για το δείγμα ομοιοτροπικής γεωμετρίας , εκτελέσαμε ανάλογα πειράματα με αυτά που περιγράψαμε ανωτέρω , σκοπός μας είναι μέσω αυτών να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε το λόγο αποπόλωσης $R3$.

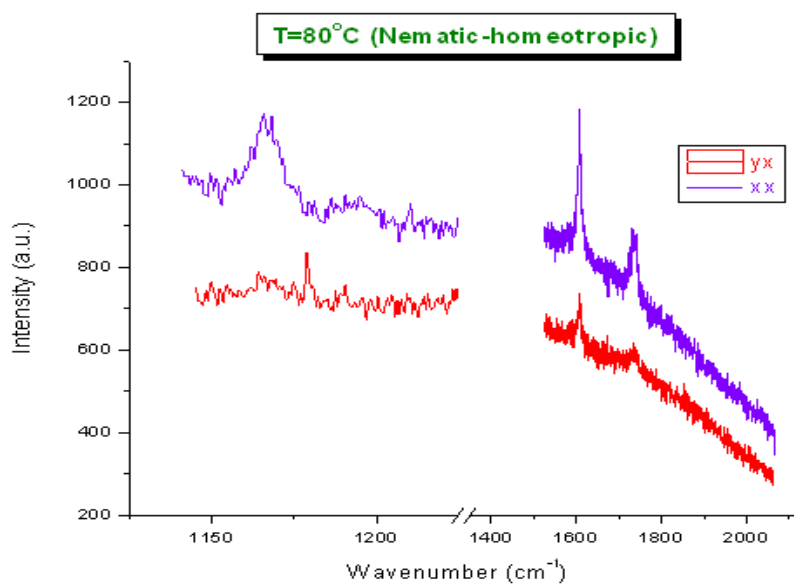
Εδώ όμως , δεν χρειάζεται να λάβουμε φάσματα και για τους 4 συνδυασμούς πολώσεων , διότι λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας των μορίων , με άξονα συμμετρίας τον z , οι κάθετες ως προς αυτόν διευθύνσεις x και y , είναι ισοδύναμες.

Άρα λάβαμε μετρήσεις κρατώντας σταθερή την πόλωση εισόδου y (πολωτής στις 45° και φίλτρο πυκνότητας 0,58) και εναλλάξαμε απλώς τις πολώσεις του αναλυτή x και y , εστιάζοντας και στις δύο φασματικές περιοχές και ρυθμίζοντας το χρόνο λήψης στα 12 λεπτά σε δύο κύκλους. Έτσι για κάθε θερμοκρασία εντός της νηματικής φάσης ($85, 80, 75, 70$ και $65^{\circ}C$) λάβαμε 4 φάσματα των 12 λεπτών.

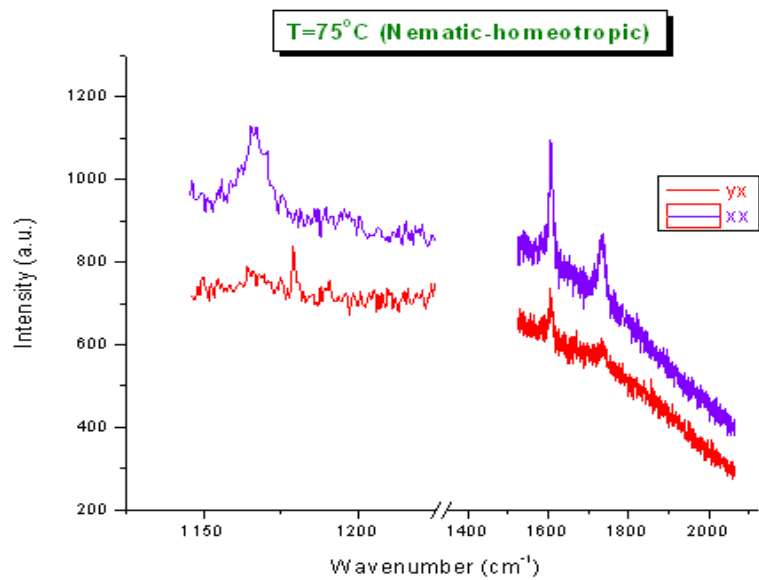
Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται ακολούθως επεξεργασμένα με το πρόγραμμα *Origin8* :



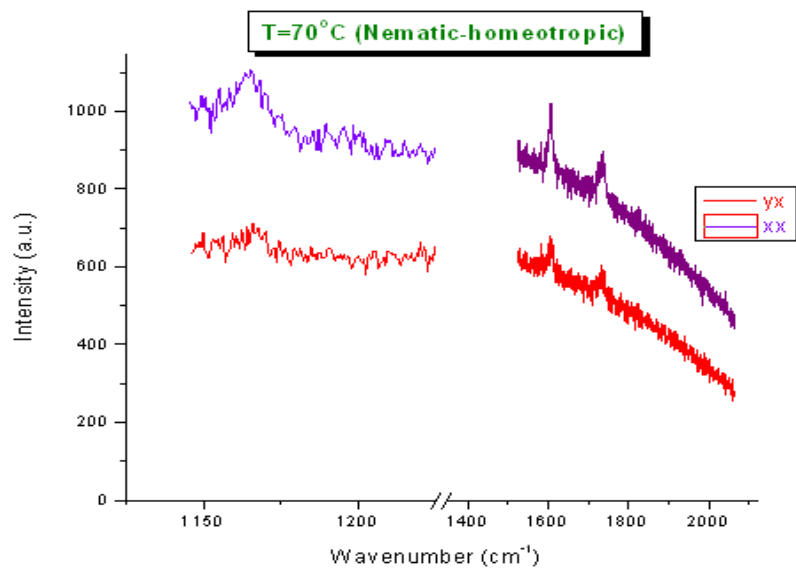
Εικόνα 43. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 85^\circ\text{C}$



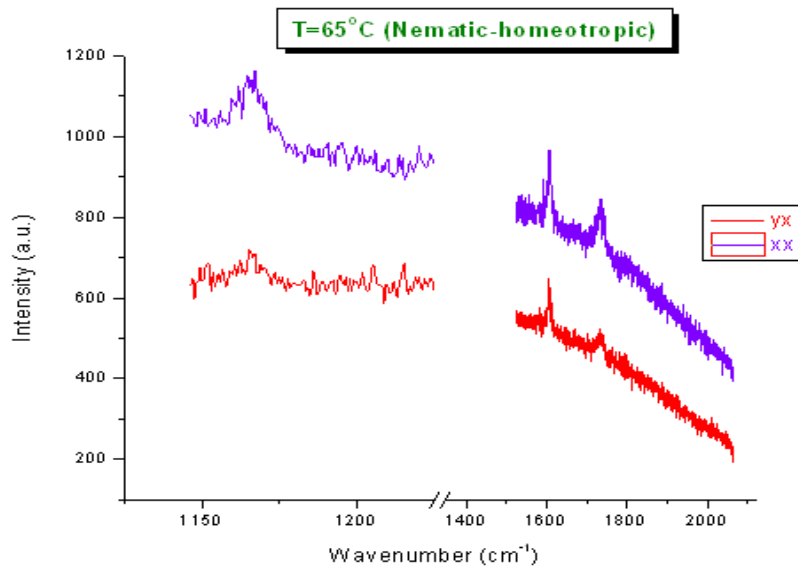
Εικόνα 44. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 80^\circ\text{C}$



Εικόνα 45. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 75^{\circ}C$



Εικόνα 46. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 70^{\circ}C$



Εικόνα 47. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 65^{\circ}C$

8.3.2.5 Προσδιορισμός λόγων αποπόλωσης

Διαθέτοντας πλέον τα απαραίτητα δεδομένα, μπορούμε να μεταβούμε στον υπολογισμό των λόγων αποπόλωσης $R1$, $R2$ και $R3$ για τις κορυφές του ενδιαφέροντός μας. Αυτοί δίδονται όπως αναφέραμε από τις σχέσεις:

$$R1 = \frac{I_{yz}}{I_{zz}} \quad R2 = \frac{I_{zy}}{I_{yy}} \quad R3 = \frac{I_{xy}}{I_{yy}}$$

Όπου $I_{ij} = I_{scattered,incident}$ οι ολοκληρωμένες εντάσεις για τους διάφορους συνδυασμούς πολώσεων, δηλαδή το εμβαδό που περικλείεται κάτω από κάθε κορυφή.

Για τον υπολογισμό των ολοκληρωμένων αυτών εντάσεων, κάναμε γραφική προσαρμογή (*fitting*) στα φάσματά μας με κατάλληλες συναρτήσεις, με τη βοήθεια του προγράμματος *Datlab05*, το οποίο μας επιτρέπει μάλιστα να υπολογίζουμε ταυτόχρονα τις ολοκληρωμένες εντάσεις διαφόρων κορυφών της επιλογής μας.

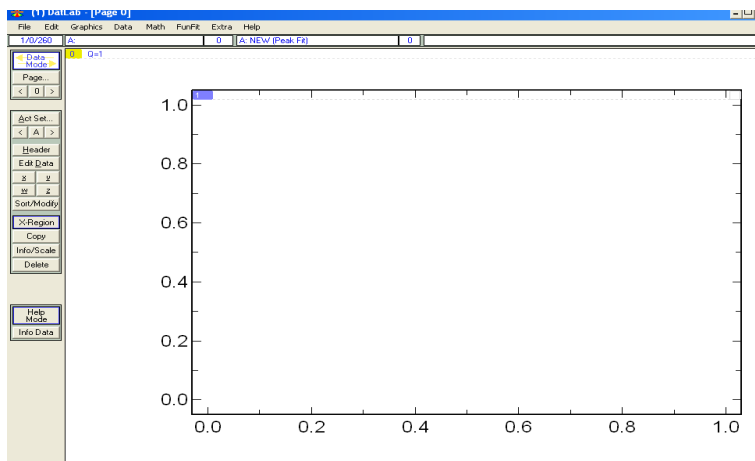
Η ιδέα της τεχνικής του *fitting* είναι ότι προσαρμόζουμε κατά το δυνατόν τη γραμμή της κορυφής που μας ενδιαφέρει με αυτής μίας γνωστής μας συνάρτησης π.χ. Γκαουσιανή ή Λορεντζιανή, έχοντας προσαρμόσει κατάλληλα το υπόβαθρο το οποίο βέβαια μας υπαγορεύει το επίπεδο από το οποίο ξεκινάει ο υπολογισμός του εμβαδού.

Στη συνέχεια, το πρόγραμμα μέσω της βάσης δεδομένων του υπολογίζει το ζητούμενο εμβαδό χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του ύψους και του εύρους της κορυφής για την εκάστοτε συνάρτηση ολοκλήρωσης.

Το πρόγραμμα *Datlab05*, είναι ένα πρόγραμμα το οποίο μας επιτρέπει να κά-
νουμε *fitting* ταυτόχρονα σε πολλές κορυφές, με περισσή ευκολία.

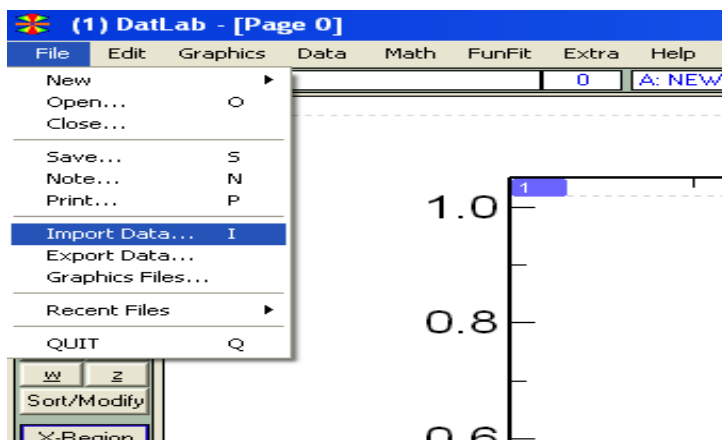
Παρακάτω, αναφέρουμε αναλυτικά τα βήματα που ακολουθούμε για να φιτά-
ρουμε μία κορυφή με το πρόγραμμα *Datlab05*:

Αρχικά ανοίγουμε το πρόγραμμα και τότε στην οθόνη του υπολογιστή μας θα
έχουμε την ακόλουθη εικόνα:



Εικόνα 48. Άνοιγμα προγράμματος *Datlab05*

Στη συνέχεια ανοίγουμε τα δεδομένα των φασμάτων *Raman* (ένταση και συ-
χνότητα) τα οποία είναι αποθηκευμένα σε αρχεία κειμένου (*.txt*), για ένα συνδυα-
σμό πολώσεων. Για το λόγο αυτό πηγαίνουμε στην επιλογή «*file*» πάνω αριστερά
στην οθόνη και επιλέγουμε το «*ImportData*»:



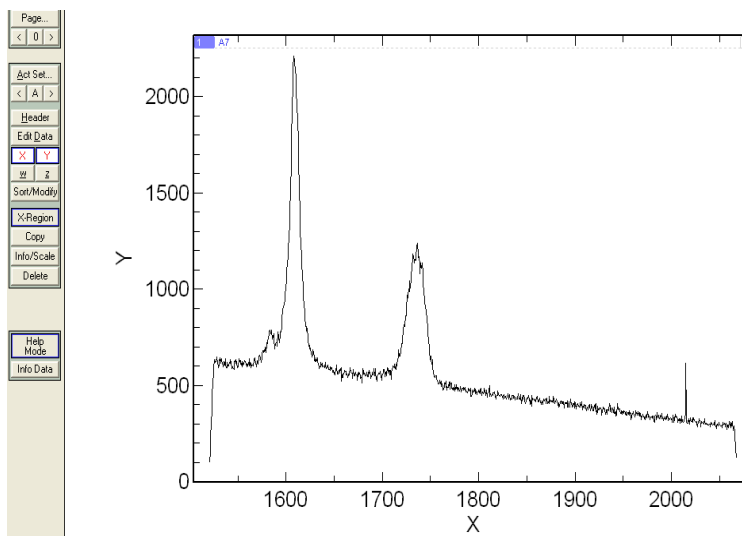
Εικόνα 49. Εισαγωγή αρχείων στο πρόγραμμα *Datlab05*

Ακολούθως βλέπουμε τα δεδομένα των μετρήσεων *Raman* να έχουν εισαχθεί στο πρόγραμμα:

X	Y
1520.7046	101.00684
1521.2649	155
1521.8269	236
1522.3871	294
1522.9471	381.00684
1523.5092	457
1524.0692	509
1524.6312	562
1525.1912	593
1525.751	633.00684
1526.3129	617
1526.8727	620
1527.4325	622
1527.9943	648
1528.5541	632
1529.1138	600.00684
1529.6754	591
1530.235	600.00684
1530.7946	624.00684
1531.3561	641
1531.9156	614.00684
1532.4751	633
1533.0347	637.00684
1533.5959	612.00684
1534.1554	619
1534.7147	597
1535.274	607.00684
1535.8353	622
1536.3945	605.00684
1536.9537	636.00684
1537.5129	606
1538.0721	589
1538.6312	590
1539.1923	617

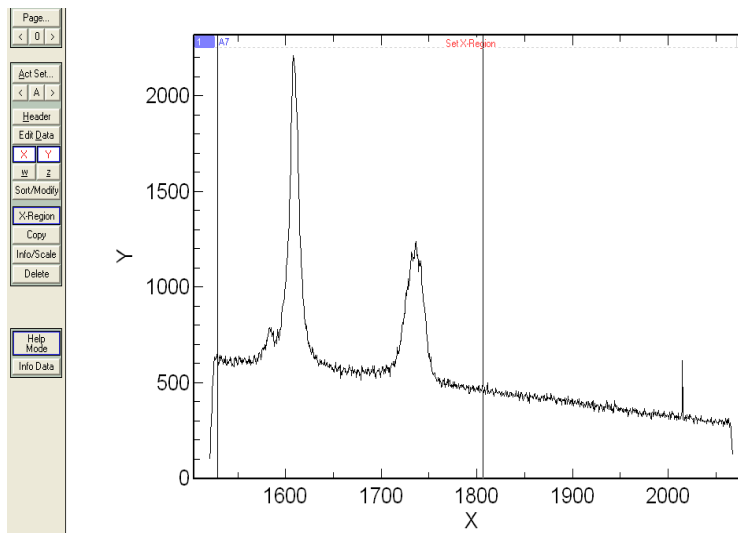
Εικόνα 50. Δεδομένα μετρήσεων *Raman* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Πατώντας την ένδειξη «ok» στο παραπάνω εμφανιζόμενο παράθυρο, εμφανίζεται το φάσμα *Raman* για τα εισαχθέντα δεδομένα.



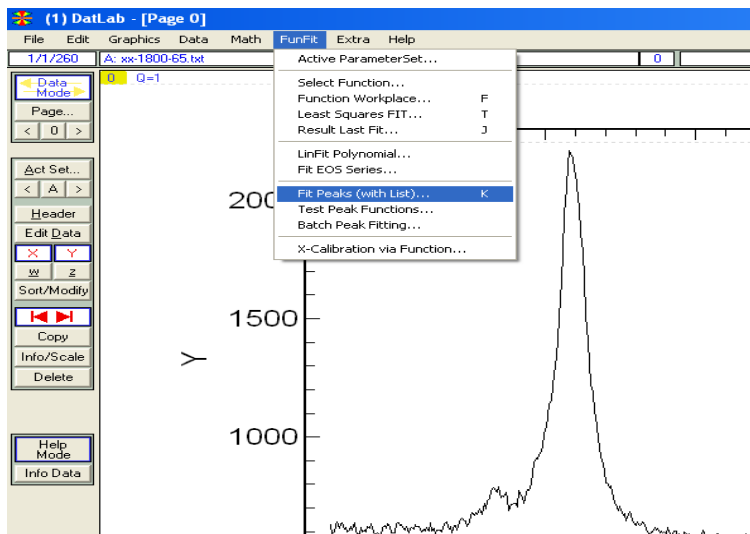
Εικόνα 51. Φάσμα *Raman* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Στο σημείο αυτό επιλέγουμε τα όρια της περιοχής που θα εκτελέσουμε *fitting*, επιλέγοντας την επιλογή «X - Region» και μεταφέροντας κατάλληλα τους κέρσορες :

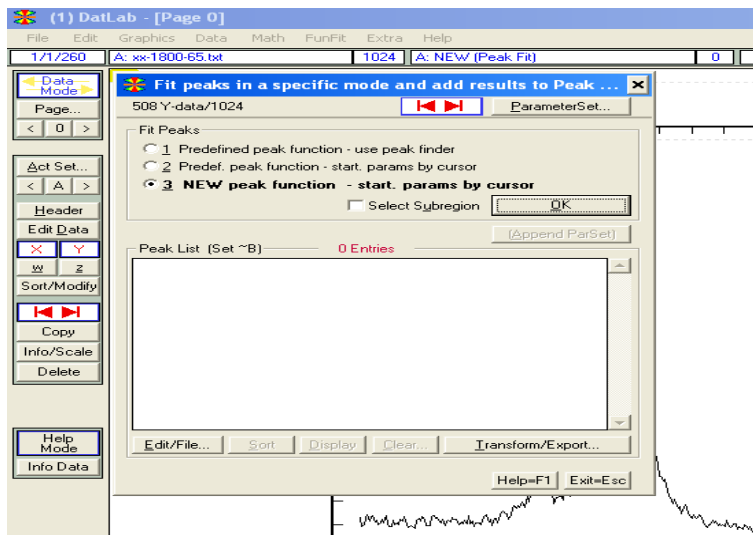


Εικόνα 52. Επιλογή ορίων ολοκλήρωσης στο πρόγραμμα *Datlab05*

Για να προβούμε στο *fitting* επιλέγουμε την επιλογή «*FunFit*» στο πάνω μέρος της οθόνης και συγκεκριμένα την ένδειξη «*Fit Peaks (with list)*» και ακολούθως διαλέγουμε το πεδίο (*New Peak Function start parameters by cursor*) :

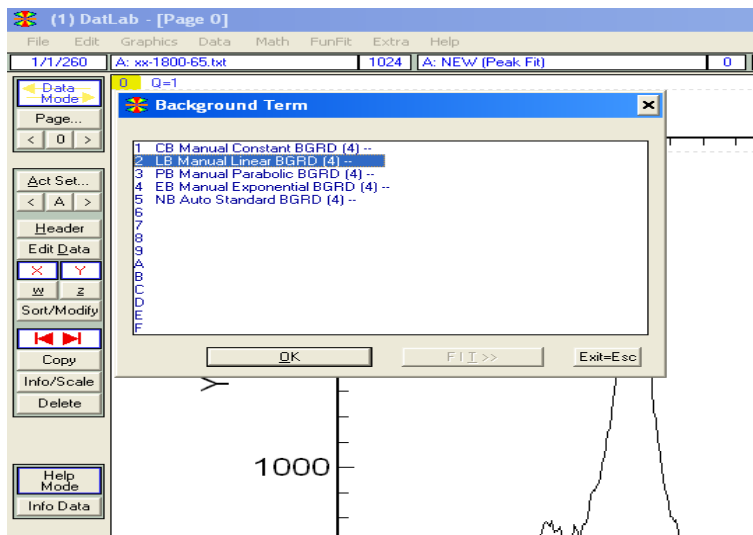


Εικόνα 53. Επιλογή *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*



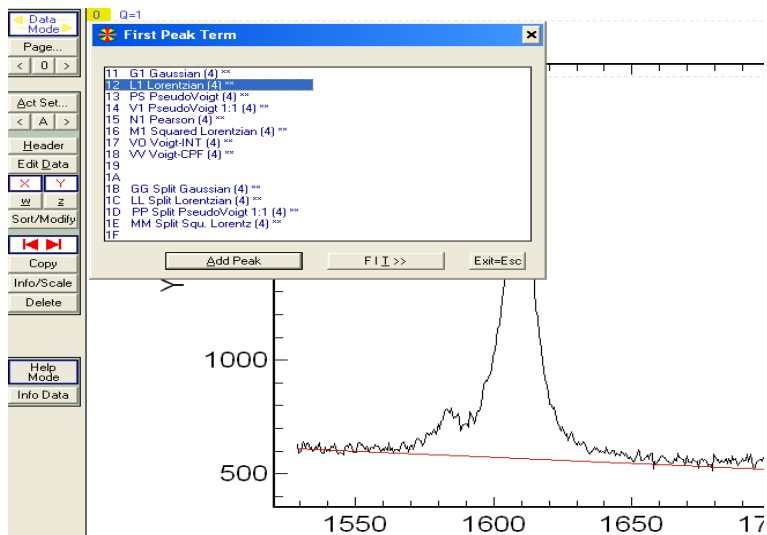
Εικόνα 54. Επιλογή fitting στο πρόγραμμα Datlab05

Για να επιλέξουμε τώρα το επίπεδο του υποβάθρου, διαλέγουμε αρχικά το είδος του υποβάθρου που θεωρούμε ότι θα προσαρμοστεί καλύτερα στο φάσμα μας, είναι εύλογο ότι λόγω της μορφής των φασμάτων μας, χρησιμοποιήσαμε γραμμικό υπόβαθρο :



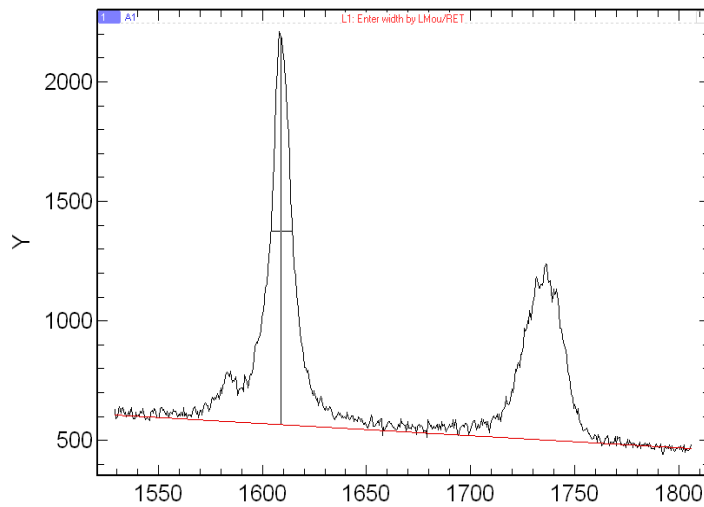
Εικόνα 55. Επιλογή υποβάθρου στο πρόγραμμα Datlab05

Αφού προσαρμόσαμε το υπόβαθρο της ολοκλήρωσης (βλ. Εικόνα 48 την κόκκινη γραμμή), επιλέγουμε τη συνάρτηση ολοκλήρωσης μέσα από μία λίστα διαφόρων συναρτήσεων.Εμείς επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε Λορεντζιανές συναρτήσεις :



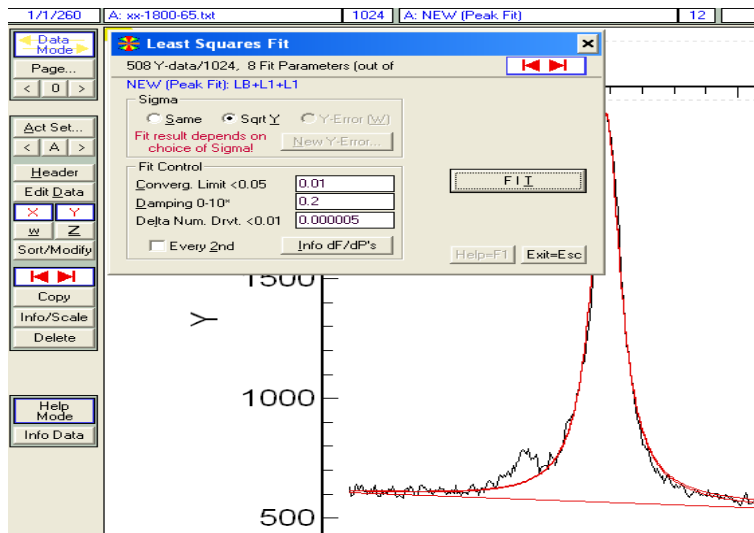
Εικόνα 56. Επιλογή συνάρτησης ολοκλήρωσης στο πρόγραμμα *Datlab05*

Με τη βοήθεια του κέρσορα , επιλέγουμε το ύψος και το εύρος της προς ολοκλήρωσης κορυφής και ακολουθεί η προσαρμογή της καμπύλης.



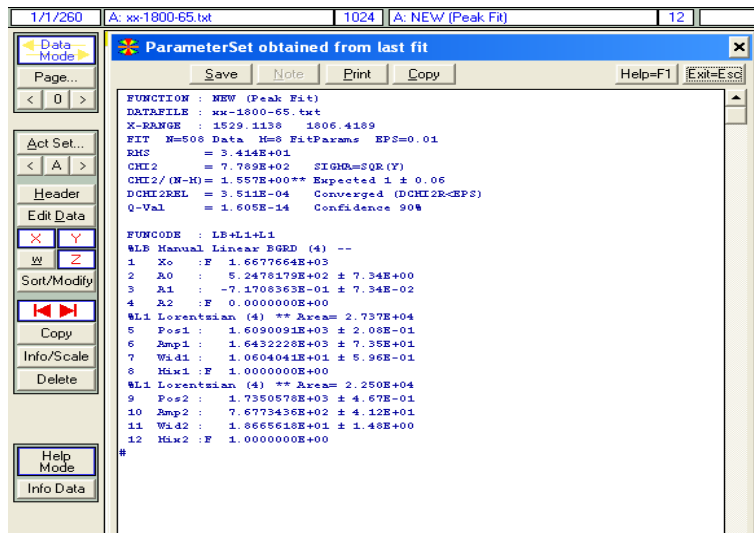
Εικόνα 57. Επιλογή ύψους και εύρους κορυφής *Datlab05*

Στην οθόνη μας τώρα εμφανίζεται ένα παράθυρο κάποιων παραμέτρων προσαρμογής , για την καλύτερη εφαρμογή της επιλεγμένης συνάρτησης στην καμπύλη , τις οποίες μπορούμε να ρυθμίσουμε κατάλληλα για καλύτερο αποτέλεσμα.



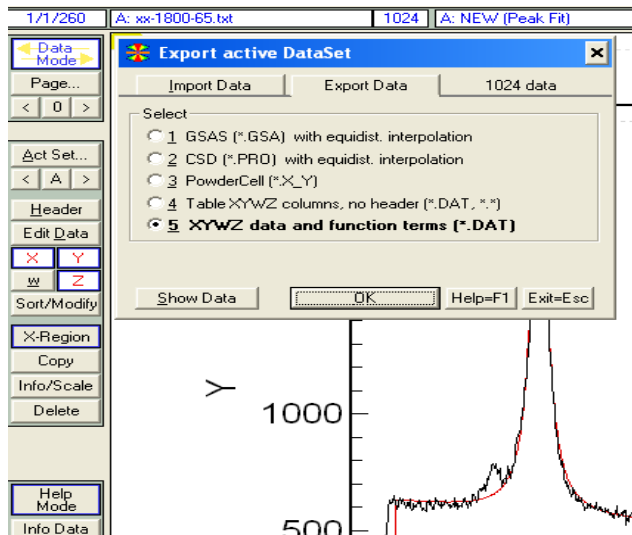
Εικόνα 58. Ρύθμιση παραμέτρων *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Πατώντας την ένδειξη «FIT» στο προηγούμενο παράθυρο, λαμβάνουμε τα αποτελέσματα του *fitting* και το «Area» μας δίνει το ζητούμενο εμβαδό.



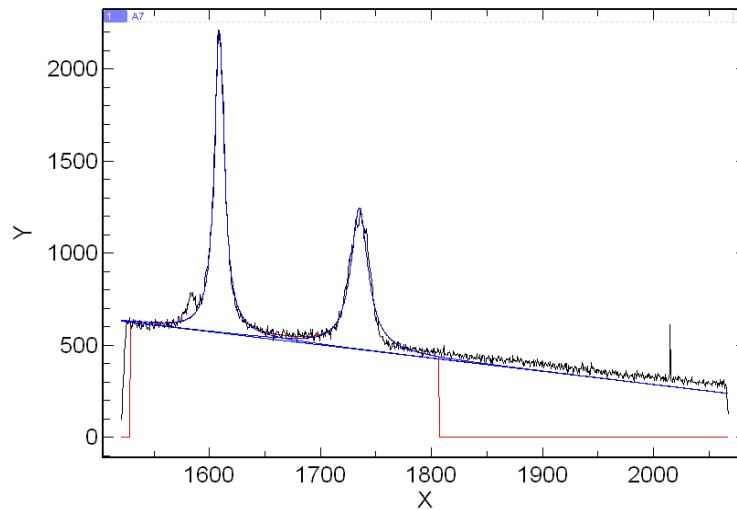
Εικόνα 59. Αποτελέσματα *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Για να ελέγξουμε τα αποτελέσματα του *fitting* γραφικά, επιλέγουμε στο *file* την επιλογή «Export Data» και κατόπιν την ένδειξη (*XYZ data and function terms*):



Εικόνα 60. Εξαγωγή αποτελεσμάτων *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Τέλος λαμβάνουμε το φάσμα το οποίο έχει υποστεί ταυτόχρονο *fitting* δύο κορυφών του με τη Λορεντζιανή συνάρτηση :



Εικόνα 61. Γραφικό αποτέλεσμα *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*

Για να ελέγξουμε το κατά πόσον το *fitting* που κάναμε είναι ικανοποιητικό μπορούμε να εξετάσουμε μία παράμετρο χ^2 (βλ. Εικόνα 59) η οποία εμφανίζεται στον πίνακα των αποτελεσμάτων του *fitting* και κάνοντας κατάλληλες αλλαγές στις παραμέτρους προσαρμογής του *fitting* που περιγράψαμε νωρίτερα (βλ. Εικόνα 58) να προσπαθήσουμε να την ελαχιστοποιήσουμε κατά το δυνατόν.

Εκτελούμε λοιπόν την παραπάνω διαδικασία για όλα τα φάσματα που λάβαμε, για κάθε θερμοκρασία και κάθε γεωμετρία δείγματος και έτσι υπολογίζουμε τις ολοκληρωμένες εντάσεις για κάθε συνδυασμό πολώσεων, στη συνέχεια διαιρούμε κατάλληλα τις ολοκληρωμένες εντάσεις για κάθε κορυφή ξεχωριστά και υπολογίζουμε τους λόγους αποπόλωσης που αντιστοιχούν σε αυτήν. Παρακάτω παραθέτουμε τα αποτελέσματα όπου βέβαια χρησιμοποιήσαμε τους ισχυρισμούς του *Jep* περί ισότητας των συμμετρικών στοιχείων του τανυστή *Raman* καθώς και της μονοαξονικής συμμετρίας. Συγκεκριμένα για να βελτιστοποιήσουμε κατά το δυνατόν τους υπολογισμούς μας, χρησιμοποιήσαμε ένα μέσο όρο των εντάσεων που αντιστοιχούν στις δασταυρωμένες πτώσεις για το *planar* δείγμα καθώς και ένα μέσο όρο των ολοκληρωμένων εντάσεων $I_{xx}-I_{yy}$ και $I_{xy}-I_{yx}$ για το ομοιοτροπικό δείγμα, καθώς παρά τις υποθέσεις μας περί κυλινδρικής συμμετρίας των μορίων, αυτές δεν προκύπτουν απόλυτα ίδιες. Επίσης οι λόγοι αποπόλωσης $R1$ και $R2$ διορθώθηκαν με το διορθωτικό παράγοντα $C_n = \left(\frac{n_g+n_e}{n_g+n_o}\right)^2$ διαιρώντας και πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα, όπου ο δείκτης διάθλασης του γυαλιού της κυψελίδας θεωρείται ίσος με $n_g = 1,5$ ενώ οι δείκτες διάθλασης τακτικής και έκτακτης ακτίνας δίδονται από τον πίνακα 2 προηγούμενης ενότητας. Έχουμε:

T(°C)	$\left(\frac{n_g+n_e}{n_g+n_o}\right)^2$
65	1,12
70	1,1
75	1,09
80	1,08
85	1,07

Πίνακας 4. Διορθωτικός παράγοντας λόγω αποπόλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Τα αποτελέσματα των λόγων αποπόλωσης για την κορυφή 1165cm^{-1} δίδονται στον επόμενο πίνακα αλλά και γραφικά. Για το λόγο αποπόλωσης της ισότροπης φάσης βρέθηκε ότι $R_{ISO}(1165) = 0,22$.

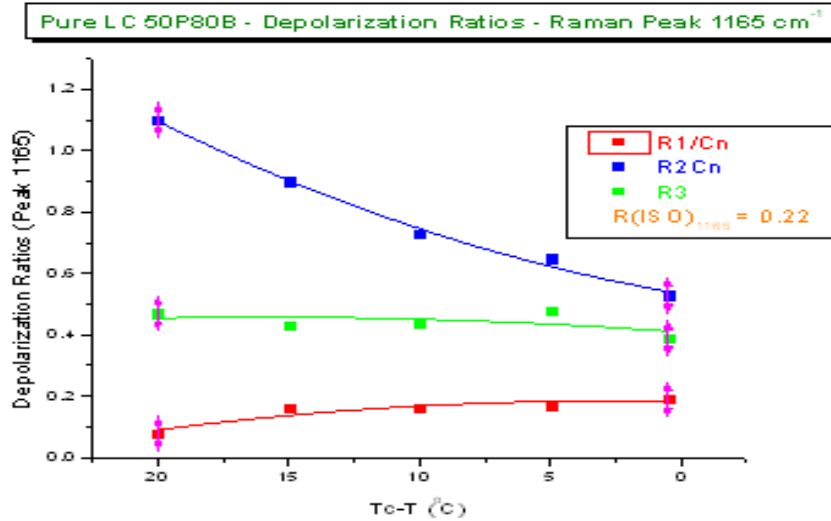
T(°C)	$R1(1165)/C_n$	$R2(1165)C_n$	$R3(1165)$
65	0.08	1.1	0.47
70	0.16	0.9	0.43
75	0.16	0.73	0.44
80	0.17	0.65	0.48
85	0.19	0.53	0.39

Πίνακας 5. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}

Στο ακόλουθο γράφημα δίδονται οι λόγοι αποπόλωσης όπως προσδιορίστηκαν από τις εντάσεις φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός που αντιστοιχούν στην ζώνη *Raman* στα 1165cm^{-1} για την αντισυμμετρική διάταξη της ομάδας $C-O-C$.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι λόγοι $R1$ και $R3$ είναι μικρότεροι της μονάδας ενώ ο λόγος $R2$ είναι μεγαλύτερος. Επιπλέον οι λόγοι $R1$ και $R2$ παρατηρούμε

ότι εμφανίζουν αντίστοιχα αύξουσα και φθίνουσα συμπεριφορά με τη θερμοκρασία , ενώ ο $R3$ δε μας δίνει κάποια ξεκάθαρη συμπεριφορά και οι τιμές του κυμαίνονται σε πολύ κοντινά επίπεδα :



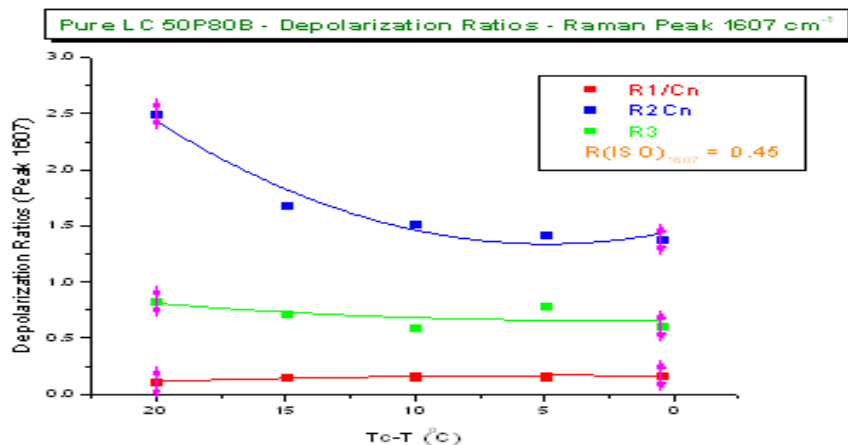
Εικόνα 62. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη $Raman\ 1165cm^{-1}$

Για τη ζώνη $Raman$ που αντιστοιχεί στο δονητικό τρόπο ταλάντωσης του δακτυλίου της φαινυλικής ομάδας , ο λόγος αποπόλωσης στην ισότροπη υγρή βρέθηκε ίσος με $R_{ISO}(1607)=0,45$ ενώ τα αποτελέσματα για τους άλλους λόγους αποπόλωσης φαίνονται ακολούθως :

T(°C)	R1(1607)/C _n	R2(1607)C _n	R3(1607)
65	0.11	2.5	0.83
70	0.15	1.68	0.72
75	0.16	1.52	0.60
80	0.16	1.42	0.79
85	0.17	1.38	0.61

Πίνακας 6. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή $Raman\ 1607cm^{-1}$

Γραφικά παρατηρούμε και πάλι μία αύξουσα συμπεριφορά για τον $R1$, ενώ μία φθίνουσα για τον $R2$:

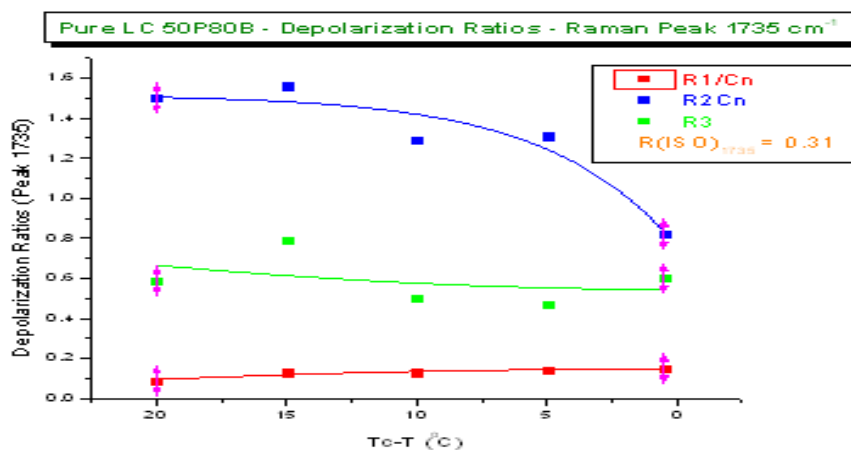


Εικόνα 63. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη $Raman\ 1607cm^{-1}$

Για τη ζώνη $Raman$ στα $1735cm^{-1}$ ο λόγος αποπόλωσης στην ισότροπη υγρή βρέθηκε ίσος με $R_{ISO}(1735)=0,31$ και τα αποτελέσματα για τους άλλους λόγους αποπόλωσης φαίνονται ακολούθως :

$T(^{\circ}C)$	$R1(1735)/C_n$	$R2(1735)C_n$	$R3(1735)$
65	0.09	1.5	0.59
70	0.13	1.56	0.79
75	0.13	1.29	0.5
80	0.14	1.31	0.47
85	0.16	0.82	0.60

Πίνακας 7. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή $Raman\ 1735cm^{-1}$

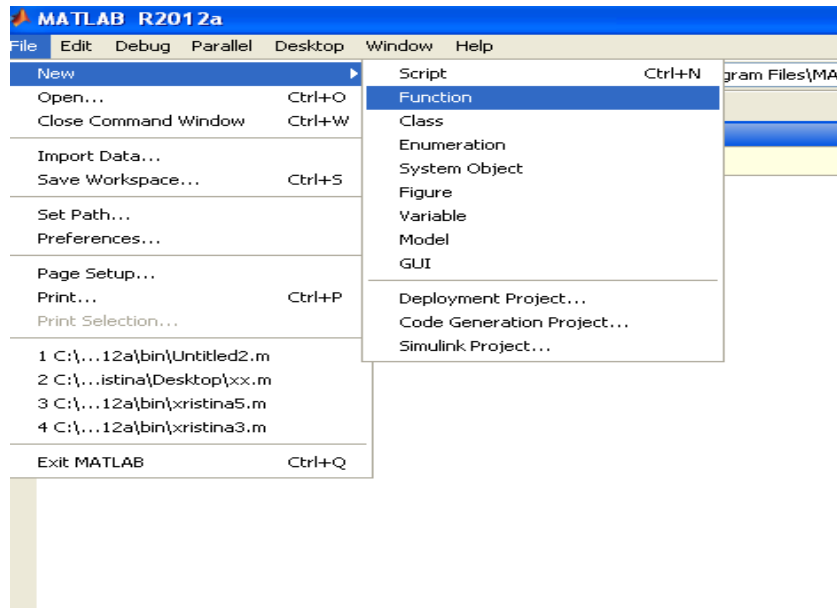


Εικόνα 64. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη $Raman\ 1735cm^{-1}$

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$, καθώς και των μικροσκοπικών παραμέτρων a και b του διαγώνιου τανυστή *Raman* ως προς το σύστημα του μορίου, όπως αναφέραμε σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen*, πρέπει να λύσουμε το σύστημα 4 εξισώσεων με 4 αγνώστους που προκύπτει διαρώντας κατάλληλα τις σχέσεις [60]-[63] και διαμορφώνοντας την έκφραση του R_{ISO} όπως αυτός δίδεται από τη σχέση [68] ως προς τις σταθερές B και D μέσω των σχέσεων [66]. Τελικά το σύστημα επιλύθηκε για τα δεδομένα κάθε κορυφής και για κάθε μελετούμενη θερμοκρασία με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος *Matlab*(2012).

Αρχικά επιλύσαμε το 4×4 σύστημα με αγνώστους τα B , D , $\langle \cos^2\beta \rangle$ και $\langle \cos^4\beta \rangle$, τα οποία για ευκολία θέσαμε αντίστοιχα ως $x1$, $x2$, $x3$ και $x4$, ενώ στη συνέχεια με δεδομένα τα $x3$ και $x4$ καταλήξαμε λόγω των σχέσεων [49] σε ένα γραμμικό σύστημα 2 εξισώσεων με 2 αγνώστους τα a , b . Προφανώς τα $x1$ και $x2$ μας δίνουν τελικά τις ζητούμενες παραμέτρους τάξης.

Για την επίλυση των συστημάτων με το πρόγραμμα *Matlab*(2012), ανοίγουμε το πρόγραμμα και επιλέγουμε να χρησιμοποιήσουμε ένα υποπρόγραμμα (συνάρτηση) στο οποίο εισάγουμε το σύστημα που μας ενδιαφέρει, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες προγραμματιστικές εντολές της επίλυσης συστημάτων :



Εικόνα 65. Επιλογή υποπρογράμματος στο πρόγραμμα *Matlab*

```

Editor - C:\Documents and Settings\christina\Desktop\kristina3.m*
File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop Window Help
[Icons]
Stacks Base
- 1.0 + 1.1 x [Icons]
Exit debug mode (Shift+F5)
- e1= R1*(1/9+x1/2-x2/9+(x2)^2/360-(x1-x2/3+(x2)^2/6)*x3+(x1/2+(x2)^2/4)*x4) = x1/4+(x2)^2/8)*x3-(x1/4+(x2)^2/8)*x4';
- e2= R2*(1/9+3*x1/16+x2/18+11*x2^2/288+(x1/8-x2/6-5*x2^2/48)*x3+(3*x1/16+3*x2^2/32)*x4) = x1/4+(x2)^2/8)*x3-(x1/4+x2^2/8
- e3= R3*(1/9+3*(x1/16)+x2/18+11*(x2^2/288)+(x1/8-x2/6-5*(x2^2/48))*x3+(3*(x1/16)+3*(x2^2/32))*x4) = x1/16+x2^2/32+(3*x1
- e4= 4*TRISO*(5+12*x1+x2^2) = 36*x1+3*x2^2';
- [x1,x2,x3,x4]=solve(e1,e2,e3,e4)

```

Εικόνα 66. Εισαγωγή συστήματος στο πρόγραμμα Matlab

Όπως μπορούμε να καταλάβουμε από την παραπάνω εικόνα, αντικαθιστούμε τους αντίστοιχους λόγους αποπόλωσης για κάθε κορυφή και θερμοκρασία. Στη συνέχεια καλούμε και τρέχουμε το υποπρόγραμμα στο κεντρικό μας πρόγραμμα και λαμβάνουμε το σύνολο των λύσεων που μας ενδιαφέρουν, προφανώς διαλέγουμε πραγματικές λύσεις και λύσεις που ανταποκρίνονται σε τετράγωνα συνημιτόνων. Στα γραφήματα για την παράμετρο τάξης συμπεριλαμβάνουμε και ένα στατιστικό σφάλμα.

```

MATLAB R2012a
File Edit Debug Parallel Desktop Window Help
Current Folder: C:\Program Files\MATLAB\R2012a\bin
Shortcuts How to Add What's New
Command Window
New to MATLAB? Watch this Video, see Demos, or read Getting Started.
x1 =
0.071583170349486561143495343769281
0.207109852233736592306499438276
4.2776933272916405415717817249405 + 0.53350378834306786996036200674593 * i
4.2776933272916405415717817249405 - 0.53350378834306786996036200674593 * i
x2 =
1.6917246195419338405537752942826
-1.1115808588462201597617107905134
0.46286929612273139489808539517416 - 6.9156082653830747304158592384128 * i
0.46286929612273139489808539517416 + 6.9156082653830747304158592384128 * i
x3 =
0.78447169601333200479764128896354
-0.33154197285033569732213624238935
0.34714786639677115165611631644903 + 0.0011047596452892916740306827849805 * i
0.34714786639677115165611631644903 - 0.0011047596452892916740306827849805 * i
x4 =

```

Εικόνα 67. Λήψη συνόλου λύσεων συστήματος με το πρόγραμμα *Matlab*

Παραθέτουμε τα αποτελέσματα για τις διάφορες κορυφές *Raman* :

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.9	0.75	0.43	-0.1	0.85	0.28
70	0.81	0.56	0.54	-0.14	0.72	-0.18
75	0.8	0.55	0.6	-0.16	0.7	-0.22
80	0.79	0.53	0.69	-0.2	0.68	-0.26
85	0.73	0.46	0.7	-0.19	0.59	-0.35

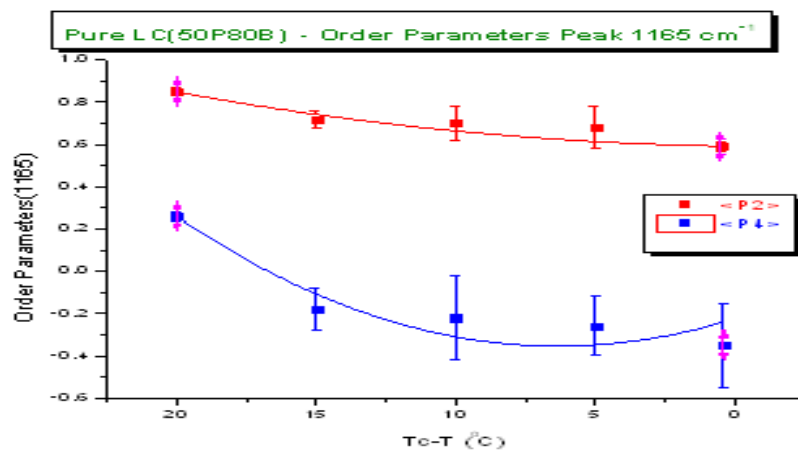
Πίνακας 8. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.86	0.72	0.26	-0.21	0.79	0.3
70	0.81	0.64	0.32	-0.25	0.72	0.14
75	0.77	0.61	0.29	-0.23	0.66	0.15
80	0.77	0.6	0.29	-0.23	0.66	0.11
85	0.76	0.59	0.32	-0.25	0.64	0.1

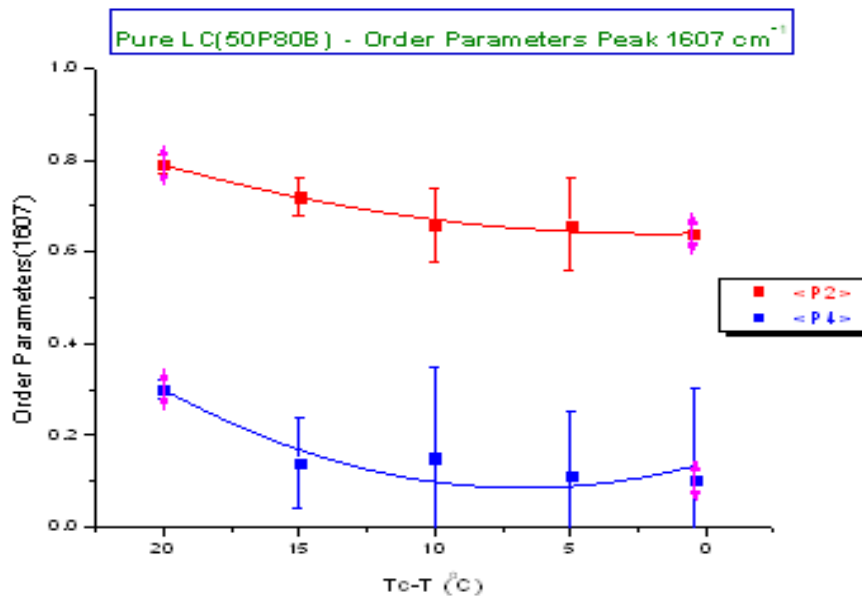
Πίνακας 9. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1607cm^{-1}

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.85	0.73	0.268	-0.17	0.78	0.38
70	0.85	0.68	0.39	-0.25	0.78	0.16
75	0.78	0.63	0.27	-0.17	0.67	0.2
80	0.76	0.61	0.27	-0.17	0.64	0.19
85	0.73	0.56	0.4	-0.25	0.59	0.08

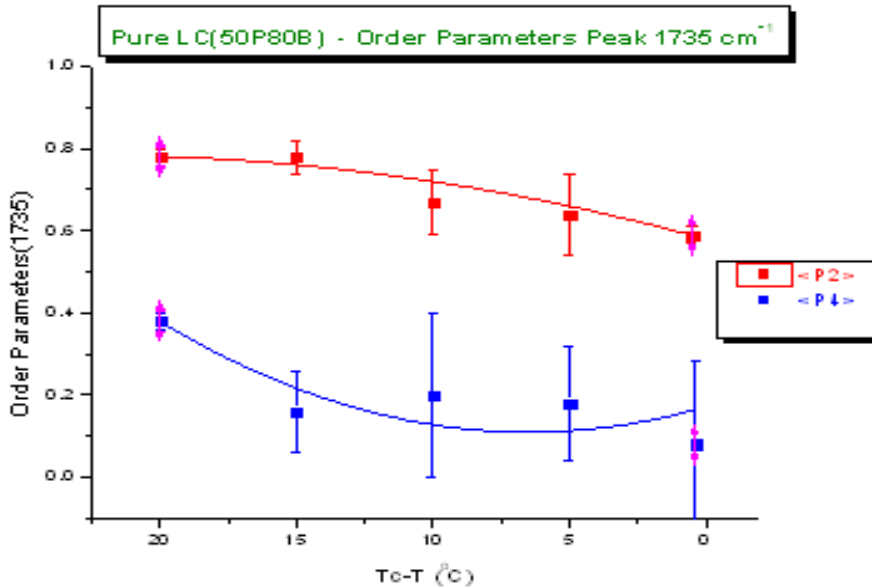
Πίνακας 10. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1735cm^{-1}



Εικόνα 68. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη Raman 1165cm^{-1}



Εικόνα 69. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη Raman 1607cm^{-1}



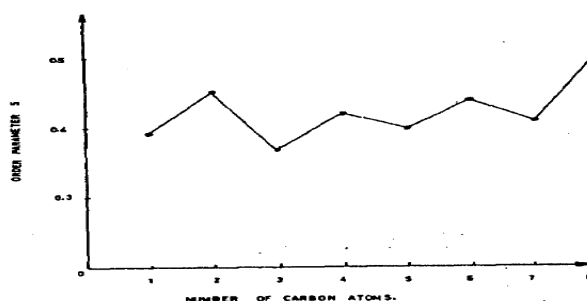
Εικόνα 70. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη Raman 1735cm^{-1}

Αξιολογώντας τα παραπάνω αποτελέσματα για τις παραμέτρους τάξης θα μπορούσαμε να πούμε αρχικά, ότι η παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$, η οποία είναι και

η κύρια παράμετρος τάξης που πραγματεύονται και όλες οι στατιστικές θεωρίες , φαίνεται να κινείται σε φυσιολογικά όρια τιμών και βέβαια εμφανίζει τη σωστή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Είναι λογικό δηλαδή να αναμένουμε όσο αυξάνει η θερμοκρασία και οδηγούμαστε προς τη μετάβαση Νηματική-Ισότροπη , η παράμετρος τάξης να μειώνεται , καθώς το σύστημα τείνει σε πιο «άτακτες καταστάσεις». Επιπλέον αναμέναμε η παράμετρος τάξης να είναι μικρότερη της μονάδας , γιαυτό αρκεί να σκεφτούμε απλά και μόνο το γεγονός ότι υπολογίζουμε την παράμετρο τάξης $\langle P^2 \rangle$ από τη σχέση $\langle P^2 \rangle = (3\cos^2(\beta) - 1)/2$, άρα εφόσον το συνημίτονο και άρα το τετράγωνο αυτού λαμβάνουν μέγιστη τιμή τη μονάδα είναι αδύνατο η παράμετρος τάξης να βρεθεί μεγαλύτερη από 1.

Ως προς τις ακραίες τιμές της , βλέπουμε ότι και για τις τρεις μελετούμενες κορυφές , αυτή κινείται μεταξύ των 0,8-0,57 περίπου. Οι *Maier – Saupe* είχαν τοποθετήσει την τιμή της παραμέτρου τάξης στο σημείο του *transition* στο 0,43 περίπου , παρόλαυτά αν σκεφτούμε ότι έχουμε ένα μόριο με αρκετά μακρύ και σταθερό λόγω χημικών μονάδων , κύριο μοριακό άξονα και μελετώντας και άλλες αντίστοιχες πειραματικές δουλειές σε άλλα αντίστοιχα υδροκρυσταλλικά υλικά , το αποτέλεσμά μας φαντάζει απόλυτα λογικό σε συνδυασμό και με το επιχείρημα ότι η ακραία θερμοκρασία $85^\circ C$ είναι λίγο χαμηλότερη της θερμοκρασίας του *transition* , άρα στους $85,5^\circ C$ αναμένουμε η παράμετρος τάξης να έχει μειωθεί περαιτέρω. Εδώ είναι σημαντικό να παραθέσουμε σχετικά με την παράμετρο τάξης και τον αριθμό των ανθράκων του μορίου , ότι η συμπεριφορά σχετίζεται με το φαινόμενο «άρτιο-περιττό» (*odd – even effect*) , καθώς έχει βρεθεί ότι η παράμετρος τάξης είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση μορίων με άρτιο αριθμό ανθράκων στις πλευρικές αλυσίδες. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί κυρίως για μόρια τα οποία έχουν ίσο αριθμό ανθράκων στις δύο ακραίες πλευρικές αλυσίδες τους. Στην περίπτωση μας δε συμβαίνει αυτό , καθώς έχουμε δύο ακραίες αλυσίδες με 5 και 8 άνθρακες αντίστοιχα. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι το φαινόμενο αυτό εξασθενεί όσο μεγαλώνει το μήκος των αλυσίδων , όπως στην περίπτωση μας όπου οι ακραίες αλυσίδες έχουν αρκετά μεγάλο μήκος.

Πειμένουμε εν γένει οι ακραίες αλυσίδες λόγω των άτακτων θερμικών κινήσεών τους να εμποδίζουν την τάξη , παρόλαυτά στην περίπτωση μας ο πολύ σταθερός κύριος μοριακός άξονας , φαίνεται να επικρατεί και συνεπώς αυτός θα μας βοηθήσει κυρίως να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματά μας.



Εικόνα 71. Εξάρτηση παραμέτρου τάξης από τον αριθμό ανθράκων του μορίου [11]

Ως προς τις ακραίες τιμές , και συγκεκριμένα τη μέγιστη τιμή της παραμέτρου τάξης , μπορούμε ακόμα να επιχειρηματολογήσουμε σκεπτόμενοι ότι οι σχετικά υψηλές τιμές της παραμέτρου τάξης στους $65^{\circ}C$ μπορεί να σχετίζονται και με το γεγονός ότι είμαστε θερμοκρασιακά πάρα πολύ κοντά στη σημαντική φάση ($63,4^{\circ}C$) και άρα τα μόρια οργανώνονται καλύτερα.

Όσον αφορά την παράμετρο τάξης $\langle P4 \rangle$, όπως αυτή προσδιορίστηκε από τα δεδομένα των τριών κορυφών *Raman* , αρχικά βλέπουμε όπως και ήταν αναμενόμενο , ότι αυτή λαμβάνει μικρότερες τιμές από την παράμετρο τάξης $\langle P2 \rangle$.Επιπλέον τα όρια τιμών που λαμβάνει στο μελετούμενο θερμοκρασιακό εύρος είναι λίγο μεγαλύτερα από αυτό υλικών με μικρότερο μήκος αλυσίδας που έχουν μελετηθεί από άλλες δουλειές (όπως αντίστοιχα τα όρια της $\langle P2 \rangle$) , όμως όπως είπαμε λόγω μεγαλύτερης αλυσίδας αναμένουμε και μία αύξηση στην παράμετρο τάξης.

Σχετικά με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του $\langle P4 \rangle$, βλέπουμε ότι και αυτή εν γένει φθίνει με τη θερμοκρασία.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι σε κάποιες θερμοκρασίες βρήκαμε την παράμετρο τάξης $\langle P4 \rangle$ να παίρνει υπερβολικά μικρές θετικές τιμές ή και αρνητικές τιμές κάτι που δεν προκύπτει από τις διάφορες στατιστικές θεωρίες ακόμα και με τη θεώρηση των μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεων.Ανάλογες παρατηρήσεις είχαν γίνει τόσο από τον *Jen* [12] όσο και από τους *Miyano* [20] και *Dalmolen* [21].Σύμφωνα με αυτούς οι αποκλίσεις στην τιμή της $\langle P4 \rangle$, έχει να κάνει με το γεγονός ότι στην πραγματικότητα οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι δεν είναι μονοαξονικά συστήματα και έτσι δε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο κατευθυντής σχηματίζει μία συγκεκριμένη μικρή γωνία με τον κύριο μοριακό άξονα , όπως εδώ όπου σε αυτή τη θεώρηση βασίσαμε όλους τους υπολογισμούς μας.

Η επίλυση του 2×2 συστήματος που δίνει τις μικροσκοπικές παραμέτρους a , b , του διαγωνοποιημένου ταυστή *Raman* ως προς το μοριακό σύστημα , σε κάθε περίπτωση δίνει δύο πραγματικές συζυγείς λύσεις για κάθε παράμετρο για τις οποίες ισχύει ότι όταν $a = k$ τότε $b = w$ ενώ όταν $a = w$ τότε $b = k$, όπου έστω k , w οι δύο προκύπτουσες πειραματικές λύσεις για κάθε μικροσκοπική παράμετρο. Για τις παραμέτρους αυτές βλέπουμε ότι δε προκύπτει κάποια ιδιαίτερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Επιπλέον οι παράμετροι αυτοί μας δίνουν την πληροφορία για την πραγματική συμμετρία που διέπει το σύστημά μας. Συγκεκριμένα όταν $a = b$ το σύστημα είναι μονοαξονικό ενώ όταν a το σύστημα είναι διαξονικό.

Βλέπουμε ότι στην πραγματικότητα , το σύστημα μας δεν είναι απόλυτα μονοαξονικό , κάτι που οφείλεται στις μικροσκοπικές περιστροφικές κινήσεις των μορίων , η υπόθεση εντούτοις της μονοαξονικότητας δεν είναι αυθαίρετη καθώς βλέπουμε ότι οι παράμετροι a και b λαμβάνουν πολύ κοντινές τιμές μεταξύ τους , κοντά στο μηδέν.

Στην επόμενη ενότητα θα επιχειρηματολογήσουμε περεταίρω για τα αποτελέσματά μας , συγκρίνοντας τις ευρεθείσες τιμές για την παράμετρο $\langle P2 \rangle$ από τα πειράματα της φασματοσκοπίας *Raman* , με τις τιμές της προκύπτουν για αυτή αν θεωρήσουμε την οπτική ανισοτροπία του συστήματος και χρησιμοποιήσουμε πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας.

8.4 Πειραματικός προσδιορισμός της βαθμωτής παραμέτρου τάξης $\langle P2 \rangle$ από δεδομένα διπλοθλαστικότητας

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την παράμετρο τάξης ενός υδροκρυσταλλικού συστήματος μέσω διάφορων μακροσκοπικών ανισοτροπικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν το υδροκρυσταλλικό σύστημα και είναι προσεγγίσιμες πειραματικά.

Τέτοιες ιδιότητες είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα, η διαμαγνητική επιδεκτικότητα καθώς και ο δείκτης διάθλασης.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η οπτική ανισοτροπία του υπό μελέτη υδροκρυσταλλικού συστήματος, μέσω μετρήσεων διπλοθλαστικότητας που έλαβαν χώρα, συναρτήσει της θερμοκρασίας με την τεχνική της μικροσκοπίας πολωμένου φωτός.

Η βαθμωτή παράμετρος τάξης δευτέρας τάξης S ($\langle P2 \rangle$), μπορεί έτσι να προκύψει από το λόγο της ανιτροπίας του δείκτη διάθλασης στο υδροκρυσταλλικό σύστημα, προς την ανισοτροπία του ίδιου μεγέθους σε κατάσταση απόλυτης τάξης. Στο κεφάλαιο 3 αναφέραμε ότι η κατάσταση απόλυτης τάξης θα μπορούσε να προκύψει αν είχαμε ένα σύστημα με ένα μοναδικό μόριο, το οποίο προφανώς θα εμφάνιζε απόλυτη ευθυγράμμιση. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή η βαθμωτή παράμετρος τάξης θα δίδεται από τη σχέση:

$$S = \frac{\Delta n}{\Delta n_o} \quad [71]$$

Όπου Δn η διπλοθλαστικότητα του υδροκρυσταλλικού συστήματος και Δn_o η διπλοθλαστικότητα σε κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης.

Όπως προέκυψε από τις μετρήσεις *Raman* που έλαβαν χώρα, η παράμετρος τάξης εμφανίζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία και μάλιστα ελαττώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία του συστήματος. Ο *Haller* πρότεινε μία προσεγγιστική σχέση η οποία δίνει τη συνάρτηση εξάρτησης της παραμέτρου τάξης δευτέρας τάξης από τη θερμοκρασία:

$$S = \left(1 - \frac{T}{T^{**}}\right)^\beta \quad [72]$$

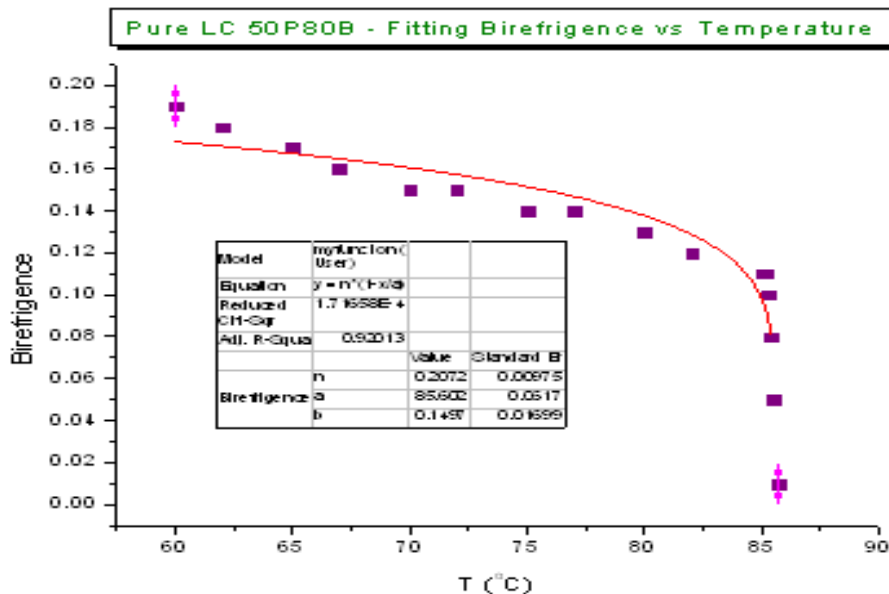
Στην παραπάνω έκφραση T είναι η υπό μελέτη θερμοκρασία του συστήματος, T^{**} είναι η θερμοκρασία πλήρους εκκαθάρισης της υδροκρυσταλλικής φάσης (η θερμοκρασία που στην περιγραφή της θεωρία *Landau* αναφέραμε ως T^\dagger) και είναι λίγο μεγαλύτερη της κρίσιμης θερμοκρασίας και β είναι ένας κρίσιμος εκθέτης ο οποίος σχετίζεται με το υλικό και με τη θεώρηση ενός μέσου πεδίου.

Αν συνδέσουμε τις δύο σχέσεις [72],[74] θα λάβουμε την ακόλουθη έκφραση:

$$\Delta n = \Delta n_o \left(1 - \frac{T}{T^{**}}\right)^\beta \quad [73]$$

Σε προηγούμενη ενότητα παραθέσαμε τις μετρήσεις διπλοθλαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1., διαθέ-

τουμε αρκετά θερμοκρασιακά σημεία άρα όπως καταλαβαίνουμε μπορούμε να χαράξουμε τη διπλοθλαστικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και στη συνέχεια να κάνουμε *Fitting* της καμπύλης με τη συνάρτηση της σχέσης [73]. Τα αποτελέσματα του *fitting* θα μας δώσουν τη διπλοθλαστικότητα Δn_o στην κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης, τη θερμοκρασία εκκαθάρισης της φάσης καθώς και τον κρίσιμο εκθέτη β . Τα αποτελέσματα του *fitting* παρουσιάζονται ακολούθως:



Εικόνα 72. *Fitting* καμπύλης διπλοθλαστικότητας με τη θερμοκρασία με τη συνάρτηση της προσεγγιστικής σχέσης του *Haller*

Στην παραπάνω εικόνα έχουμε συμβολίσει με n τη διπλοθλαστικότητα στην κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης, με a τη θερμοκρασία εκκαθάρισης της νηματικής φάσης και με b τον κρίσιμο εκθέτη.

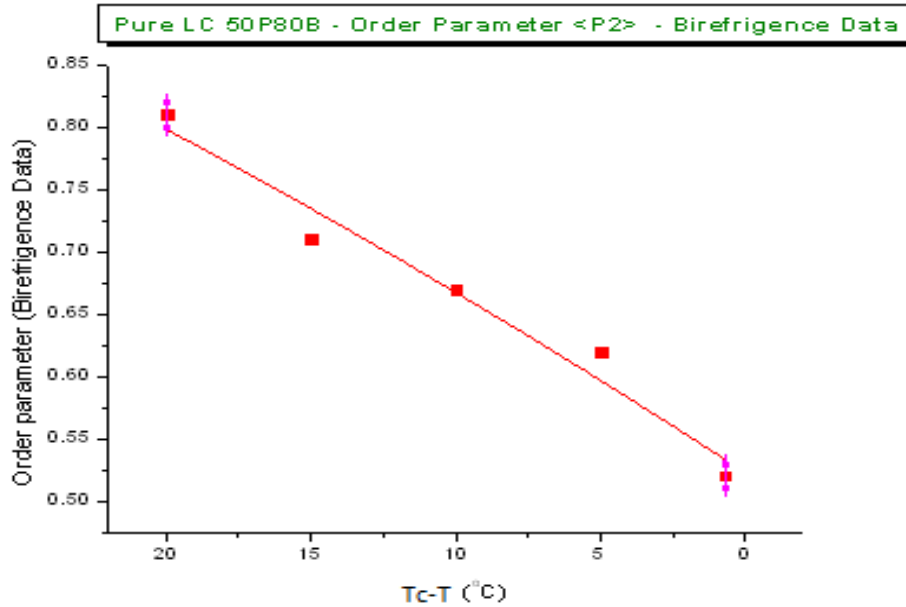
Βλέπουμε ότι το *Fitting* μας έχει δώσει εξαιρετικά αποτελέσματα, συγκεκριμένα βλέπουμε ότι η διπλοθλαστικότητα στην κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης είναι περίπου 0,21, κάτι αναμενόμενο καθώς η τιμή της διπλοθλαστικότητας στη θερμοκρασία 60°C , κάτω των σημηματικών φάσεων κυμαίνεται γύρω στο 0,19. Επιπλέον η θερμοκρασία εκκαθάρισης προέκυψε $85,6^\circ\text{C}$, ελαφρώς μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του *transition* Νηματική-Ισότροπη, ενώ ο κρίσιμος εκθέτης προέκυψε 0,15 περίπου.

Γενικά η θεωρητική τιμή του κρίσιμου εκθέτη σχετίζεται με την ενέργεια αλληλεπίδρασης των μορίων με τους πλησιέστερους γείτονες καθώς και από τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων και έχει βρεθεί από μελέτες της θεωρίας μέσου πεδίου, ότι για ένα μέσο πεδίο αλληλεπίδρασης αυτός πρέπει να είναι μικρότερος του $\frac{1}{2}$. Για υγροκρυσταλλικά δείγματα έχει βρεθεί από πειραματικά δεδομένα ότι ο κρίσιμος αυτός εκθέτης παίρνει τιμές κοντά στο 0,2, άρα το αποτέλεσμά μας είναι ικανοποιητικό.

Στο σημείο αυτό θέλουμε να δούμε πως αποτυπώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα στην παράμετρο τάξης και έτσι θα έχουμε προσδιορίσει την παράμετρο τάξης και από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας. Αυτό που έχουμε να κάνουμε είναι απλά να διαιρέσουμε τις τιμές της διπλοθλαστικότητας που έχουμε μετρήσει για τις 5 θερμοκρασίες που μελετάμε, με το $\Delta n_o=0,21$. Παραθέτουμε τον ακόλουθο πίνακα :

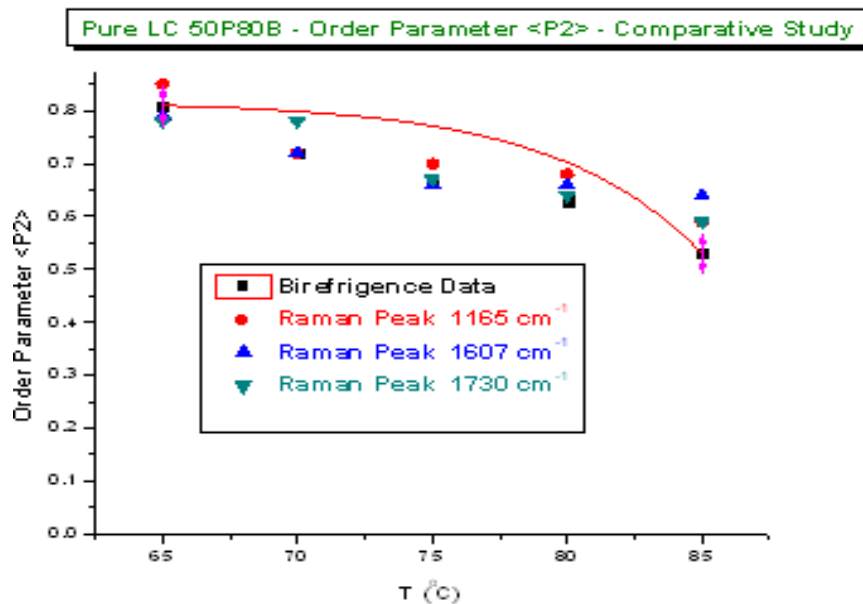
T(°C)	< P2 >
65	0.81
70	0.72
75	0.67
80	0.63
85	0.53

Πίνακας 11. Παράμετρος τάξης < P2 > από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας



Εικόνα 73. Παράμετρος τάξης < P2 > από δεδομένα διπλοθλαστικότητας

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι πολύ ικανοποιητικά και σε ικανοποιητική συμφωνία με τα αποτελέσματα για την παράμετρο τάξης < P2 > από την πειραματική τεχνική *Raman*. Παρακάτω παρουσιάζουμε σε συγκεντρωτικό γράφημα τα αποτελέσματα για την παράμετρο τάξης < P2 > από την πειραματική τεχνική *Raman* για τις τρεις κύριες κορυφές του υλικού καθώς και από την πειραματική τεχνική της μικροσκοπίας πολωμένου φωτός, μέσω μετρήσεων διπλοθλαστικότητας :



Εικόνα 74. Παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$ από δύο συγκριτικές πειραματικές μεθόδους

8.5 Σύγκριση πειραματικών και ημιεμπειρικών τιμών μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας

Στην παρούσα ενότητα, μελετάμε συγκριτικά την τιμή της μέσης μοριακής πολωσιμότητας και της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας καθώς και το λόγο τους τον οποίο ορίζουμε ως παράγοντα κλίμακας ($Scaling\ Factor = \frac{\alpha M}{\Delta a}$), όπως προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα της φασματοσκοπίας Raman πολωμένου φωτός, από δεδομένα δεικτών διάθλασης καθώς και από την ημιεμπειρική μέθοδο μοριακών δονήσεων (*molecular vibration method*), για το υδροχρυσταλλικό μόριο 4 - n - pentyloxyphenyl4 - n' - octyloxybenzoate.

Παρακάτω παρουσιάζουμε αναλυτικά τις μεθόδους και τα συλλογικά αποτελέσματα. Η συμφωνία των αποτελεσμάτων θα μας βοηθήσει να ταυτοποιήσουμε περαιτέρω τα πειραματικά μας αποτελέσματα για την παράμετρο τάξης από την τεχνική Raman και να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα.

8.5.1 Η σχέση του $Vuks$ για τη βαθμωτή παράμετρο τάξης

Η κλασική εξίσωση *Clausioux-Mossoti* [22] συσχετίζει τη διηλεκτρική σταθερά (δείκτη διάθλασης) ενός ιστροπικού συστήματος με τη μοριακή πολωσιμότητα, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.

Παρολαυτά , η σχέση αυτή δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε υλικά που παρουσιάζουν ανισοτροπία , καθώς η μοριακή πολωσιμότητα παρουσιάζει ανισοτροπία.

Ο $Vuks$, ήταν αυτός ο οποίος κατάφερε να συσχετίσει την πολωσιμότητα ενός ανισοτροπικού συστήματος με τους δείκτες διάθλασης , κάνοντας την υπόθεση ενός ιστροπικού μέσου πεδίου , δηλαδή ότι το εφαρμοζόμενο πεδίο το οποίο επάγει την ανισοτροπία στο σύστημα είναι το ίδιο τόσο παράλληλα όσο και κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα.

Σύμφωνα με τις ημιεμπειρικές σχέσεις του $Vuks$ η πολωσιμότητα παράλληλα και κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα θα δίδεται από τις αντίστοιχες σχέσεις :

$$a_e = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)\left(\frac{n_e^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2}\right) \quad [71]$$

$$a_o = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)\left(\frac{n_o^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2}\right) \quad [72]$$

Όπου:

$$\langle n^2 \rangle = \left(\frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3}\right) \quad [73]$$

N είναι ο αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου , με $N = N_A\rho/M$, όπου N_A ο αριθμός *Avogadro* , ρ η πυκνότητα και M το μοριακό βάρος του υπό μελέτη μορίου.

Η βαθμωτή παράμετρος τάξης S , όπως αναφέραμε και στο τρίτο κεφάλαιο , μπορεί να προκύψει από το λόγο της ανισοτροπίας του μοριακού συστήματος ως προς την ανισοτροπία ενός απομονωμένου μορίου (κατάσταση απόλυτης ευθυγράμμισης). Έτσι για την ανισοτροπία στην πολωσιμότητα θα ισχύει για την παράμετρο τάξης :

$$S = \frac{a_e - a_o}{a_{\parallel} - a_{\perp}} \quad [74]$$

Εδώ θα πρέπει να σκεφτούμε ότι το ισότροπο τμήμα προφανώς θα είναι το ίδιο και η μέση μοριακή πολωσιμότητα συστήματος και του ενός μορίου θα είναι ίσες :

$$a_M = \frac{a_e + 2a_o}{3} = \frac{a_{\parallel} + 2a_{\perp}}{3} \quad [75]$$

Αντικαθιστώντας τώρα στη σχέση [74] τις σχέσεις του $Vuks$, προκύπτει :

$$S = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{(a_{\parallel} - a_{\perp})(\langle n^2 \rangle + 2)}\right) \quad [76]$$

Επίσης αν γράψουμε τη μέση μοριακή πολωσιμότητα σύμφωνα με τις σχέσεις του $Vuks$ θα προκύψει :

$$a_M = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\langle n^2 \rangle - 1}{\langle n^2 \rangle + 2}\right) \quad [77]$$

Αντικαθιστώντας την [77] στην [76] προκύπτει τελικά η σχέση του $Vuks$ για την παράμετρο τάξης, από την οποία ορίζουμε και τον παράγοντα κλίμακας (*Scaling Factor*) και στην οποία και θα στηριχτούμε από εδώ και στο εξής στα πλαίσια της παρούσας ενότητας.

$$S = \frac{a_M}{\Delta a^M} \left(\frac{n_e^2 - n_o^2}{\langle n^2 \rangle - 1} \right) \quad [78]$$

8.5.2 Υπολογισμός μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας

Για να υπολογίσουμε το ανισότροπο και ισότροπο τμήμα της μοριακής πολωσιμότητας καθώς και τον παράγοντα κλίμακας (*Scaling factor*) της σχέσης του $Vuks$ από δεδομένα δεικτών διάθλασης, θα χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις [71], [72], [73] και [75] ώστε να βρούμε τα a_e , a_o και a_M χρησιμοποιώντας και τα δεδομένα των υπολογισθέντων δεικτών διάθλασης από μετρήσεις διπλοθλαστικότητας που παρουσιάστηκαν στον πίνακα 2, στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε τις ευρεθείσες τιμές για τον προσδιορισμό της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας του μοριακού συστήματος. Κατόπιν ώστε να καταλήξουμε στην τιμή της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας του ενός μορίου, θα χρησιμοποιήσουμε τις τιμές της παραμέτρου τάξης από πειράματα διπλοθλαστικότητας που δίδονται στον πίνακα 11. και τη σχέση [74].

Για να χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις του $Vuks$ για την έκτακτη και τακτική συνιστώσα του ελλειψοειδούς της πολωσιμότητας, χρειάζεται να υπολογίσουμε τον αριθμό μορίων ανά μονάδα όγκου του συστήματός μας.

Από τον παρασκευαστή έχουμε ότι το μοριακό βάρος του υγροκρυσταλλικού μας μορίου είναι $M = 412,562 \text{ Da} \left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right)$, επιπλέον η πυκνότητα είναι $\rho = 1.0 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ και ο αριθμός Avogadro $6.022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Ο αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου είναι $N = N_A \rho / M$, προκύπτει λοιπόν ότι $N = 0,0145 * 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ και συνεπώς $\frac{3}{4\pi N} = 163.5 * 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Εκτελώντας τα βήματα που αναφέραμε παραπάνω και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα δεικτών διάθλασης και την παράμετρο τάξης από πειράματα διπλοθλαστικότητας, παρουσιάζουμε τελικά τον ακόλουθο πίνακα αποτελεσμάτων :

T(°C)	$\langle n^2 \rangle$	$a_e (10^{-24} \text{ cm}^3)$	$a_o (10^{-24} \text{ cm}^3)$	a_M	Δa	Δa^M	<i>Scaling Factor</i>
65	2.44	68.67	49.05	55.59	19.62	26.07	2.13
70	2.46	65.4	47.42	53.41	17.98	24.49	2.18
75	2.464	63.77	49.05	53.96	14.72	24.96	2.16
80	2.473	63.77	49.05	53.96	14.72	23.13	2.33
85	2.492	60.78	47.42	51.87	13.35	23.49	2.21

Πίνακας 12. Πολωσιμότητα, ανισοτροπία πολωσιμότητας και *Scaling Factor* από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας

Παρατηρούμε ότι η μέση μοριακή πολωσιμότητα και η ανισοτροπία αυτής που είναι εξεφρασμένες σε μονάδες όγκου πολωσιμότητας ($10^{-24}cm^3$), δεν εμφανίζουν κάποια ιδιαίτερη εξάρτηση από τη θερμοκρασία, όπως βέβαια και ο *Scalling factor*.

8.5.3 Υπολογισμός ανισοτροπίας μοριακής πολωσιμότητας από πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας *Raman*

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέση μοριακή πολωσιμότητα του υπό μελέτη υδροχρυσταλλικού συστήματος, από τη σχέση του *Vuks*, η οποία συνδέει τις συνιστώσες του ελλειψοειδούς της πολωσιμότητας με τους μακροσκοπικούς δείκτες διάθλασης.

Για να μεταβούμε τώρα στην ανισοτροπία της πολωσιμότητας του ενός μορίου, με δεδομένη τη μέση μοριακή πολωσιμότητα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη σχέση του *Vuks* για την παράμετρο τάξης (σχέση [77]). Προηγουμένως με βάση τη σχέση αυτή, εκτιμήσαμε την ανισοτροπία στην πολωσιμότητα του μορίου χρησιμοποιώντας την ευρειθείσα παράμετρο τάξης από τα δεδομένα δεικτών διάθλασης για τις διάφορες θερμοκρασίες. Σε αυτό το σημείο θα πράξουμε ακριβώς το ίδιο χρησιμοποιώντας την παράμετρο τάξης όπως αυτή προέκυψε από τα πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* και την επεξεργασία των τριών κορυφών των χαρακτηριστικών τρόπων ταλάντωσης του κύριου μοριακού συστήματος που μελετάμε στην παρούσα εργασία, ώστε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων.

Τα αποτελέσματα της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας του ενός μορίου που υπολογίστηκαν από την παράμετρο τάξης κατά την πειραματική τεχνική *Raman* για δεδομένη μέση μοριακή πολωσιμότητα παρουσιάζονται ακολούθως για τις τρεις κορυφές *Raman* στα $1165cm^{-1}$, $1607cm^{-1}$ και $1735cm^{-1}$. Επίσης παρατίθεται και ο λόγος *Scalling Factor* (*S.F*):

T(°C)	$a_M (10^{-24}cm^3)$	Δa_{1165}^M	<i>S.F</i> (1165)	Δa_{1607}^M	<i>S.F</i> (1165)	Δa_{1165}^M	<i>S.F</i> (1735)
65	55.59	24.85	2.24	26.73	2.08	27.07	2.06
70	53.41	24.49	2.18	24.47	2.18	27.07	1.97
75	53.96	23.89	2.26	25.33	2.13	24.96	2.16
80	53.96	21.43	2.51	22.1	2.44	22.77	2.36
85	51.37	21.1	2.46	19.46	2.66	21.1	2.46

Πίνακας 13. Ανισοτροπία μοριακής πολωσιμότητας και *Scalling Factor* από πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας *Raman* για την παράμετρο τάξης

Στον παραπάνω πίνακα, οι ανισοτροπίες της μοριακής πολωσιμότητας έχουν προφανώς μονάδες όγκου πολωσιμότητας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν βάσει των τιμών παραμέτρου τάξης από τα πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας *Raman* είναι σε πολύ ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από τις τιμές των παραμέτρων τάξης από τα πειράματα διπλοθλαστικότητας, τόσο για την ανισοτροπία της πολωσιμότητας όσο και για το λόγο πολωσιμοτήτων *Scalling factor*.

8.5.4 Υπολογισμός μέσης μοριακής πολωσιμότητας και ανισοτροπίας πολωσιμότητας από την ημιεμπειρική μέθοδο μοριακών δονήσεων (*Molecular Vibration Method*)

Η τελευταία μέθοδος που θα χρησιμοποιήσουμε για την ανάδειξη της μέσης μοριακής πολωσιμότητας, της ανισοτροπίας στην πολωσιμότητα καθώς και του *Scalling Factor*, δε στηρίζεται στα πειραματικά αποτελέσματα που λάβαμε, αλλά χρησιμοποιεί κάποια ημιεμπειρικά βιβλιογραφικά δεδομένα και τη δομή του μορίου $4 - n - \text{pentyloxyphenyl}4 - n - \text{octyloxybenzoate}$.

Παραθέτουμε τη μέθοδο αυτή συμπληρωματικά, ως ένα μέτρο σύγκρισης των αποτελεσμάτων που αναδείξαμε με πειραματικές μεθόδους ώστε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα.

Στη μέθοδο μοριακών δονήσεων, η ανάδειξη της μέσης μοριακής πολωσιμότητας και της ανισοτροπίας στην πολωσιμότητα του μορίου, στηρίζεται στην αξιοποίηση δεδομένων της βιβλιογραφίας για τις τιμές των εγκάρσιων και διαμήκων πολωσιμοτήτων των δεσμών που εμφανίζονται στο υπό μελέτη μοριακό σύστημα.

Τα δεδομένα αυτά προέκυψαν από μία αλληλουχία σχέσεων και θεωρήσεων που περιλαμβάνουν ατομικά και μοριακά χαρακτηριστικά και οδηγούν σε ένα σύστημα εξισώσεων με αγνώστους τη διαμήκη (b_L) και εγκάρσια (b_T) πολωσιμότητα δεσμού.

Με αυτόν τον τρόπο εξάγονται λοιπόν τα διάφορα b_L και b_T για τα είδη δεσμών που συμμετέχουν στο μόριο, ως συνάρτηση γνωστών θεωρητικών παραμέτρων καθώς και κάποιων βιβλιογραφικών πειραματικών δεδομένων.

Πιο συγκεκριμένα, το 1956, ο *Lefevre* [11] σκέφθηκε να συσχετίσει τη μετρούμενη σταθερά του φαινομένου *Kerr* με τον παράγοντα αποπόλωσης σφαιρικής συμμετρικών μορίων, εξετάζοντας τις αποκλίσεις που επάγονται στη σφαιρικότητα των μορίων με την επιβολή κάποιου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Το ηλεκτροοπτικό φαινόμενο *Kerr* (*DC - Kerr effect*), αφορά την επαγόμενη διπλοθλαστικότητα σε ένα υλικό όταν σε αυτό επιδράσει ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση:

$$\Delta n = \lambda K E^2 \quad [79]$$

Όπου:

λ το μήκος κύματος του φωτός, K , η σταθερά του *Kerr* και E , η ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Σύμφωνα με τον *Lefevre*, η παρατηρούμενη σταθερά του *Kerr* για δεδομένη θερμοκρασία θ , μπορεί να συνδεθεί με την παραμόρφωση της πολωσιμότητας κατά τις ταλαντώσεις των δεσμών που επάγονται στο σύστημα όταν επιδράσει σε αυτό μία εξωτερική διέγερση, όπως ένα ηλεκτρικό πεδίο.

$$\theta = \frac{8}{5}(B_1 + C) \quad [80]$$

Όπου:

$$B_1 = \frac{\mu^2}{18k^2}(b_L - b_T) \quad [81]$$

και

$$C = \frac{2\mu e}{8Kk} \left(\frac{\partial b_L}{\partial r} - \frac{\partial b_T}{\partial r} \right) \quad [82]$$

Όπου, μ , η ροπή του δεσμού, e το ενεργό φορτίο, k , η σταθερά ταλάντωσης και $\frac{\partial b_L}{\partial r}$, $\frac{\partial b_T}{\partial r}$, αντίστοιχα οι πρώτες παράγωγοι διαμήκων και εγκάρσιων πολωσιμότητων δεσμών ως προς την απόσταση μεταξύ των ατόμων που λαμβάνουν μέρος στο δεσμό.

Η σχέση [82] δίνει :

$$d(b_L - b_T) = \left(\frac{9Ck}{2\mu e} \right) K dr \quad [83]$$

Ο Gordy τώρα, το 1946 είχε ήδη συσχετίσει τη σταθερά του Kerr με το μήκος δεσμού μέσω της σχέσης :

$$K = \left(\frac{X_1 X_2}{r^2} \right)^{\frac{3}{4}} aN + b \quad [84]$$

Όπου X_1 , X_2 οι ηλεκτραρνητικότητες των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό, N , η τάξη του δεσμού και a , b γνωστές σταθερές.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις των Gordy και Lefevre και με κατάλληλη ολοκλήρωση προκύπτει :

$$b_L - b_T = A \left[(X_1 X_2)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{aN}{k-b} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^S \quad [85]$$

Όπου :

$$S = \frac{K}{3b - 2k} \quad [86]$$

Με το A να είναι μία χαρακτηριστική παράμετρος του δεσμού, η οποία έχει να κάνει με τη θέση των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό στον περιοδικό πίνακα.

Μία ακόμη σχέση που μπορεί να μας δώσει την εγκάρσια και διαμήκη πολωσιμότητα δεσμού είναι η ακόλουθη :

$$b_L + 2b_T = CP^j j^{nr} \sigma^{\frac{1}{2}} \quad [87]$$

Όπου η σταθερά C , είναι ίση με $5,24 * 10^{-15}$, P είναι μία χαρακτηριστική ποσότητα του δεσμού η οποία παίρνει τιμές 1, 1.2, 1.3, 1.4 ή 1.5, ανάλογα με το αν το άτομο ανήκει στην 2η, 3η, 4η, 5η ή 6η γραμμή του περιοδικού πίνακα η οποία επισημαίνεται με το γράμμα j . Το n επίσης, λαμβάνει τις τιμές -1 ή +1 ανάλογα αν ο δεσμός είναι ή όχι υδρογόνου ενώ το r είναι παράγον κορεσμού που στην ουσία υποδηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους. Τέλος το σ , είναι το μέσο πλάτος ταλάντωσης του δεσμού.

Το σύστημα των εξισώσεων [85] και [87] και τα γνωστά δεδομένα, μας δίδουν τελικά τα b_L και b_T για τα διάφορα είδη δεσμών, καθώς και τη μέση πολωσιμότητα δεσμού $a_M^{bond} = \frac{b_L + 2b_T}{3}$.

Παρουσιάζουμε λοιπόν τον ακόλουθο πίνακα που περιλαμβάνει τα δεδομένα των δεσμών του ενδιαφέροντός μας :

Bond	Stretching Force ($\text{mdyne}\text{\AA}^{-1}$)	b_L (10^{-24} cm^3)	b_T (10^{-24} cm^3)	a_M^{bond} (10^{-24} cm^3)
$C = C$	7.459	1.305	0.5	0.769
$C - O$	6.227	1.86	0.54	0.981
$O - C$	5.171	1.267	0.908	1.03
$C - H$	5.160	0.75	0.63	0.67
$C - C$	6.572	1.448	0.466	0.793
$C = O$	10.264	1.869	0.362	0.864

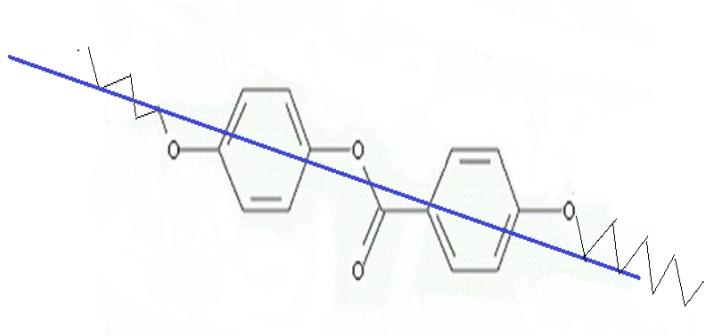
Πίνακας 14. Πίνακας εγκάρσιων και διαμήκων πολωσιμότητων δεσμών σύμφωνα με τη μέθοδο μοριακών δονήσεων (*D.V Subbaiah et al.,2010*)

Διαθέτοντας τώρα όλα τα απαραίτητα στοιχεία , καλούμαστε να υπολογίσουμε τη μέση μοριακή πολωσιμότητα , δηλαδή το ισότροπο τμήμα του τανυστή της πολωσιμότητας του μορίου. Αυτή θα προκύψει από τη σχέση :

$$a_M = \sum_{n_i} \left(\frac{b_L + 2b_T}{3} \right)_i \quad [89]$$

Η μέση μοριακή πολωσιμότητα δηλαδή προκύπτει κατά τη μέθοδο μοριακών δονήσεων , αθροίζοντας τις μέσες πολωσιμότητες δεσμού των n δεσμών i -είδους που συμμετέχουν στο μόριο.

Για να καταμετρήσουμε όλους τους δεσμούς του μορίου , καθώς και για τις διαδικασίες που θα ακολουθήσουν για την ανάδειξη της ανισοτροπίας στην πολωσιμότητα του μορίου , είναι απαραίτητο να σχεδιάσουμε το μόριο που μελετάμε , ορίζοντας παράλληλα τον κύριο μοριακό άξονα. Ο κύριος μοριακός άξονας θα προκύψει ενώνοντας τα κέντρα των δύο βενζολικών δακτυλίων , όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα :



Εικόνα 75. Μόριο 4 - *n* - pentyloxyphenyl4 - *n* - octyloxybenzoate

Έχοντας σχεδιάσει το μόριο μας , είμαστε πλέον σε θέση να καταμετρήσουμε όλους τους εμφανιζόμενους δεσμούς. Είναι :

- $C - O$ Δεσμοί : 3
- $O - C$ Δεσμοί : 3
- $C = O$ Δεσμοί : 1
- $C - C$ Δεσμοί : 20
- $C = C$ Δεσμοί : 6
- $C - H$ Δεσμοί : 36

Από τη σχέση [89] και τα παραπάνω δεδομένα τελικά προκύπτει η μέση μοριακή πολωσιμότητα σύμφωνα με τη μέθοδο μοριακών δονήσεων ίση με :

$$a_M = 51.49 * 10^{-24} cm^3$$

Για να υπολογίσουμε την ανισοτροπία στην πολωσιμότητα του μορίου:

$$\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp} \quad [90]$$

χρειαζόμαστε τις συνιστώσες του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας , παράλληλα και κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα. Εδώ είναι σημαντικό να κατανοήσουμε ότι επειδή οι διάφοροι δεσμοί δεν είναι ακριβώς παράλληλοι ή κάθετοι ως προς τον κύριο μοριακό άξονα θα πρέπει να θεωρήσουμε τις προβολές τους ως προς αυτόν. Άρα η παράλληλη συνιστώσα του ελλειψοειδούς της πολωσιμότητας του μορίου ως προς τον κύριο μοριακό άξονα , θα προκύψει από μία σχέση της μορφής :

$$a_{\parallel} = \sum_i b_L \cos^2(\theta) + \sum_i b_T \sin^2(\theta) \quad [91]$$

Όπου θ η γωνία που σχηματίζει κάθε δεσμός με τον κύριο μοριακό άξονα. Μπορούμε να κάνουμε μία εκτίμηση των γωνιών αυτών από την εικόνα του μορίου που παρουσιάζεται στην εικόνα [75]. Όσον αφορά τις πλευρικές υδρογονοανθρακικές αλυσίδες του μορίου , εδώ τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα καθώς αυτές δεν έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς τον κύριο μοριακό άξονα και άρα μπορούμε να θεωρήσουμε μία μέση συνεισφορά τόσο παράλληλα όσο και κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα.

Η συνιστώσα του ελλειψοειδούς της πολωσιμότητας παράλληλα στον κύριο μοριακό άξονα προκύπτει περίπου :

$$a_{\parallel} = 65.5 * 10^{-24} cm^3 \quad [92]$$

Για να βρούμε τώρα τη συνιστώσα της πολωσιμότητας κάθετα στον κύριο μοριακό άξονα , χρησιμοποιούμε τη σχέση :

$$a_{\perp} = \frac{3a_M - a_{\parallel}}{2} \quad [93]$$

$$a_{\perp} = 44.35 * 10^{-24} cm^3 \quad [94]$$

Η ανισοτροπία στην πολωσιμότητα είναι σε αυτή την περίπτωση :

$$\Delta a = 21.2 * 10^{-24} cm^3$$

Με τα δεδομένα που διαθέτουμε , μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε τον *Scalling Factor* και έτσι με τη βοήθεια των δεδομένων δεικτών διάθλασης που διαθέτουμε να κάνουμε μία εκτίμηση της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία από τη μέθοδο μοριακών δονήσεων. Είναι :

$$ScallingFactor = 2.43$$

Από τη σχέση [77] του *Vuks* η εκτίμηση για την παράμετρο τάξης με τη θερμοκρασία από την ημιεμπειρική μέθοδο παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα :

$T^{\circ}C$	S
65	0.89
70	0.80
75	0.75
80	0.66
85	0.58

Πίνακας 15. Πίνακας αποτελεσμάτων για την παράμετρο τάξης από τη μέθοδο μοριακών δονήσεων (*Molecular Vibration Method*)

Τα αποτελέσματα που μας έδωσε η ημιεμπειρική μέθοδος μοριακών δονήσεων , είναι σε γενικές γραμμές ικανοποιητικά και σε σχετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα , συγκεκριμένα η τιμή της μέσης μοριακής πολωσιμότητας που προέκυψε από τη μέθοδο αυτή , είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές , η εξαγωγή της ανισοτροπίας στην πολωσιμότητα δεν είναι τόσο ακριβής , αλλά με την κατάλληλη επιλογή των γωνιών των δεσμών ως προς τον κύριο μοριακό άξονα και πάντα σε συμφωνία με την εικόνα του μορίου , μπορεί να μας δώσει ικανοποιητικά σε γενικές γραμμές αποτελέσματα.

8.6 Πρόβλεψη συντελεστών *Landau* για τη μετάβαση φάσης Ισότροπη-Νηματική από τα πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας

Στην ενότητα αυτή καλούμαστε να προβλέψουμε τους συντελεστές *Landau* , οι οποίοι εμφανίζονται στο ομώνυμο ανάπτυγμα της ελεύθερης ενέργειας για τη μετάβαση Ισότροπη-Νηματική του υπό μελέτη υγροκρυσταλλικού συστήματος.

Σύμφωνα με όσα αναφέραμε και στο αντίστοιχο θεωρητικό κεφάλαιο της θεωρίας *Landau-De Gennes* , η αλλαγή φάσης Ισότροπη-Νηματική είναι πρώτης τάξης , κάτι που υποδηλώνει ότι η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας είναι συνεχής στην θερμοκρασία μετάβασης , ενώ η παράμετρος τάξης είναι ασυνεχής.

Σύμφωνα με τη θεωρία *Landau* , μπορούμε λοιπόν κοντά στη θερμοκρασιακή περιοχή της μετάπτωσης να αναπτύξουμε την ελεύθερη ενέργεια *Gibbs* ή *Helmholtz* σε μια σειρά δυνάμεων της βαθμωτής παραμέτρου τάξης.

Στο αναπτυγμα αυτό , ζητάμε να περιέχεται ο κυβικός όρος της παραμέτρου τάξης ώστε να εξασφαλίζεται ότι η περιγραφόμενη αλλαγή φάσης είναι πρώτης τάξης , καθώς επίσης και ο συντελεστής αυτού του όρου να έχει αρνητικό πρόσημο , καθώς το σύστημα αποτελείται από ραβδόσχημα μόρια.

Στο ανάπτυγμα που παραθέτουμε , θα αγνοήσουμε την ύπαρξη γραμμικού όρου της παραμέτρου τάξης καθώς θεωρούμε ότι δεν επιβάλλεται κάποιο εξωτερικό πεδίο , ενώ θεωρούμε ότι ο συντελεστής του τετραγωνικού όρου , περιέχει θερμοκρασιακή εξάρτηση ώστε να εξασφαλίζεται η ασυνέχεια της παραμέτρου τάξης στη θερμοκρασία μετάπτωσης.

Το ανάπτυγμα της ελεύθερης ενέργειας κατα *Landau* στη «γειτονιά» της αλλαγής φάσης Ισότροπη-Νηματική θα έχει τη μορφή :

$$F(S, T) = F_0(T) + A(T - T^*)S^2 - BS^3 + CS^4 \quad [95]$$

Όπου F_0 , η ελεύθερη ενέργεια στην ισότροπη φάση όπου $S = 0$, A , B , C , οι συντελεστές *Landau* και T^* μία θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη της θερμοκρασίας του *transition* στην οποία έχουμε συνύπαρξη μία υπερψυγμένης ισότροπης φάσης και της νηματικής υγροκρυσταλλικής φάσης.

Ζητάμε να προβλέψουμε τους συντελεστές *Landau* , από τα πειραματικά μας δεδομένα για την παράμετρο τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτό θα επιτευχθεί αν με τη βοήθεια της σχέσης [95] , καταλήξουμε σε μία εκφραση για την παράμετρο τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας και στη συνέχεια κάνουμε γραφική προσαρμογή *fitting* με τη συνάρτηση αυτή στην πειραματική μας καμπύλη.

Επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε τα δεδομένα παραμέτρου τάξης από τα πειράματα μέτρησης διπλοθλαστικότητας αντί των πειραματικών δεδομένων *Raman* , καθώς διαθέτουμε περισσότερα σημεία κοντά στο *transition* και άρα τα αποτελέσματα της γραφικής προσαρμογής θα είναι περισσότερο αξιόπιστα.

Για να λάβουμε τώρα την εκφραση της παραμέτρου τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας από το ανάπτυγμα *Landau* [95] , θα πρέπει να εφαρμόσουμε τη συνθήκη ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας ως προς την παράμετρο τάξης ($\frac{\partial F(S, T)}{\partial S} = 0$) , στη θερμοκρασία μετάπτωσης , καθώς το σύστημα μεταβαίνει από μία κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μία άλλη.

Προκύπτει [23] :

$$\left\{ \begin{array}{l} T > T_c : S = 0 \\ T < T_c : S = \frac{3B}{8C} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{32AC(T - T^*)}{9B^2}} \right) \end{array} \right. \quad [96]$$

Το δεύτερο σκέλος της σχέσης [96] θα αποτελέσει τη συνάρτηση την οποία θα προσαρμόσουμε στην πειραματική μας καμπύλη. Ισχύουν επίσης οι σχέσεις :

$$T^* = T_c - \frac{B^2}{4AC} \quad [97]$$

και

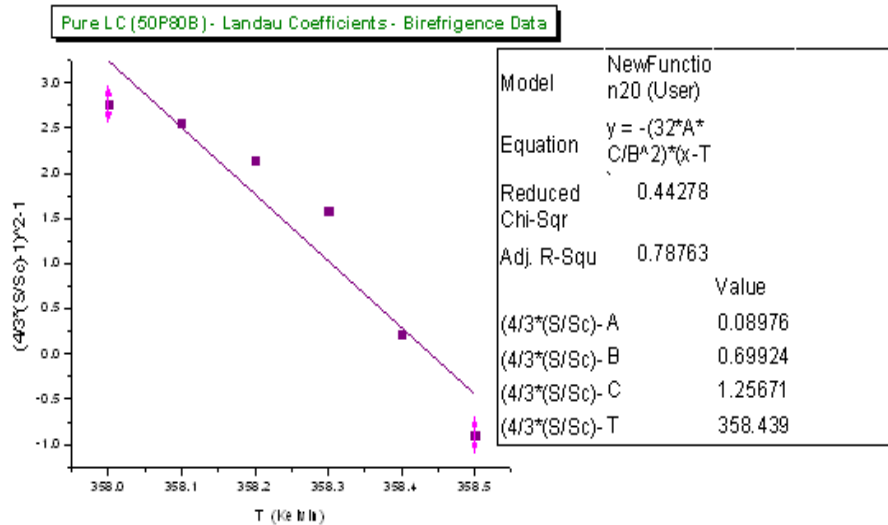
$$S_c = \frac{B}{2C} \quad [98]$$

Αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση [98] στην έκφραση [96], μπορούμε να διαμορφώσουμε τη σχέση ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συνάρτηση προσαρμογής από το πρόγραμμα *Origin8*. Η σχέση λαμβάνει τη μορφή :

$$\left(\frac{4}{3} \frac{S}{S_c} - 1\right)^2 - 1 = \frac{-32AC}{9B^2} (T - T^*) \quad [99]$$

Το S_c στη θερμοκρασία μετάβασης είναι γνωστό από τα πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας $S_c = \frac{\Delta n(T_c)}{\Delta n_o} = 0,24$. Άρα στο πρόγραμμα θεωρούμε $y = \left(\frac{4}{3} \frac{S}{S_c} - 1\right)^2 - 1$, $x = T$ και τις προς προσδιορισμό παραμέτρους A , B , C και T .

Παρακάτω παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της γραφικής προσαρμογής, όπου θεωρήσαμε μόνο τις θερμοκρασίες στη γειτονιά της μετάπτωσης $85 - 85,5^\circ C$.



Εικόνα 76. Προσδιορισμός συντελεστών *Landau* και θερμοκρασίας T^* από πειραματικά δεδομένα παραμέτρου τάξης.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα βλέπουμε ότι η θερμοκρασία T^* είναι $358,4$ K ή $85,4^\circ C$ κάτι που μας ικανοποιεί καθώς περιμέναμε να είναι ελαφρώς μικρότερη από τη θερμοκρασία μετάπτωσης που είναι $85,5^\circ C$. Επίσης οι συντελεστές *Landau* είναι $A = 0,09 * 10^6 \frac{Joule}{m^3 K}$, $B = 0,7 * 10^6 \frac{Joule}{m^3}$ και $C = 1,26 * 10^6 \frac{Joule}{m^3}$, για να αξιολογήσουμε τις τιμές τους μπορούμε να ελέγξουμε αρχικά το λόγο $\frac{B}{C}$ ο οποίος αναμένουμε να είναι περίπου διπλάσιος του S_c δηλαδή $0,48$, βλέπουμε ότι ο λόγος αυτός προκύπτει $0,55$, δηλαδή μία πολύ κοντινή τιμή με τη ζητούμενη που είναι ικανοποιητική.

Μπορούμε επιπλέον να ελέγξουμε το λόγο $\frac{B^2}{4AC}$, ο οποίος προκύπτει $1,08$, αν αφαιρέσουμε την τιμή αυτή από την κρίσιμη θερμοκρασία περιμένουμε να λάβουμε

τη θερμοκρασία T^* σύμφωνα με τη σχέση [97] , από τα αποτελέσματα προκύπτει η τιμή 84,5 η οποία δεν παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση.

Έτσι , τα αποτελέσματά για τους συντελεστές *Landau* από τις τιμές της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία που προέκυψαν πειραματικά δεδομένα διπλο-θλαστικότητας είναι αρκετά ικανοποιητικά.

Κεφάλαιο 9

Υβριδικό σύστημα υγρού κρυστάλλου

*4 – n – pentyloxyphenyl*4 – n – *octyloxybenzoate* - κβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους *CdSe – ZnS*

9.1 Νανοςύνθετα υγροκρυσταλλικά συστήματα

Στις μέρες μας η υγροκρυσταλλική νανοτεχνολογία, ολοένα και προσελκύει περισσότερο τόσο το ενδιαφέρον της βασικής επιστημονικής έρευνας, όσο και της βιομηχανίας.

Η ανάγκη για «νέα» υλικά τα οποία θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα πεδία εφαρμογών και κυρίως στο πεδίο των οπτοηλεκτρονικών, προσαρμοζόμενα παράλληλα στις ανάγκες της βιομηχανίας και της κοινωνίας για εξοικονόμηση ενέργειας, οδήγησε στην προσπάθεια εκτενούς μελέτης τέτοιων υβριδικών συστημάτων.

Οι εξέχουσες ιδιότητες των μακροσκοπικών υγροκρυσταλλικών συστημάτων, όπως είναι η άμεση απόκρισή τους σε εξωτερικά πεδία καθώς και η τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, συνδυαζόμενες με τις ιδιότητες της ύλης στη νανοκλίμακα, μπορούν να μας δώσουν υλικά με μοναδικές ιδιότητες, κατάλληλα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Έχουν γίνει ήδη αρκετές προσπάθειες να περιγραφούν τέτοια σύνθετα συστή-

ματα και μάλιστα έχει μελετηθεί τόσο η απόκρισή τους ως προς θεμελιώδεις ιδιότητες, όσο και ως προς τις αλλαγές φάσης, μάλιστα τα τελευταία χρόνια βρέθηκε ότι η διασπορά νανοσωματιδίων σε χειρικά υδροκρυσταλλικά συστήματα μπορεί να σταθεροποιήσει τις μπλε υδροκρυσταλλικές φάσεις σε μεγαλύτερα θερμοκρασιακά παράθυρα, καθώς το πολύ στενό εύρος εμφάνισής τους σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες τις καθιστούσε αδύνατες για εφαρμογές.

Τα νανοσωματίδια που έχουν επιλεγεί κυρίως ως οι ξενιστές υδροκρυσταλλικών συστημάτων, είναι κυρίως τα μεταλλικά και μαγνητικά, οι κβαντικές τελείες, καθώς και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Στόχος είναι πάντα η εξασφάλιση της καλής διασποράς των νανοσωματιδίων στο υλικό και για το λόγο αυτό έχουν γίνει με περισσή επιτυχία προσπάθειες σύνθεσης νανοσωματιδίων με κατάλληλη επιφανειοδραστικοποίηση. Η ομοιόμορφη διασπορά είναι αυτή η οποία εξασφαλίζει τη δημιουργία δικτύων νανοσωματιδίων τα οποία μέσω των αλληλεπιδράσεων τους με τα μεσογόνα μόρια μπορούν να οδηγήσουν σε υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες.

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάζουμε την επίδραση 1,44% κατά βάρους συγκέντρωσης ημιαγωγικών κβαντικών τελειών $CdSe - ZnS$ με υδρόφοβη επιφανειοδραστικοποίηση που φθορίζουν στην περιοχή των 610nm, στο υδροκρυσταλλικό δείγμα $4 - n - pentyloxyphenyl - n - octyloxybenzoate$.

Εστιάζουμε κυρίως στην επίδραση των νανοσωματιδίων στην τάξη και τη μικροδομή του υδροκρυσταλλικού συστήματος, πραγματοποιώντας πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* και εξετάζοντας την παράμετρο τάξης σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen* που περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Στόχος μας είναι να εξάγουμε θεμελιώδη συμπεράσματα, θέτοντας παράλληλα μελλοντικούς στόχους τόσο για τη βασική έρευνα όσο και τις εφαρμογές.

9.2 Φυσική των κβαντικών τελειών

Με τον όρο κβαντικές τελείες (*quantum dots*) αναφερόμαστε σε ημιαγωγικούς νανοκρυστάλλους, μεγέθους μικρότερου των 10nm, που διέπονται από μία διαφορετική φυσική αυτής των *bulk* ημιαγωγών. Συγκεκριμένα πρόκειται για σφαιρικά ημιαγωγικά σωματίδια των οποίων το ενεργειακό χάσμα μεγαλώνει όσο μικραίνει η ακτίνα.

Οι κβαντικές τελείες, χαρακτηρίστηκαν για πρώτη φορά το 1983 από τον *Brus* [24] και από τότε χρησιμοποιούνται ευραίως σε πολλές εφαρμογές καθώς όπως θα δούμε, λόγω της κβαντικής συμπεριφοράς που εκδηλώνουν μπορούν να προσδώσουν νέες ιδιότητες σε υλικά στη μακροσκοπική κλίμακα.

Παρακάτω αναφερόμαστε στη βασική φυσική των κβαντικών τελειών αντιπαράβαλλοντας την ταυτόχρονα με αυτή των *bulk* ημιαγωγών.

9.2.1 *Bulk* ημιαγωγικά υλικά

Όπως γνωρίζουμε τα στερεά υλικά διακρίνονται ως προς την αγωγιμότητά τους σε μονωτές, αγωγούς και ημιαγωγούς, υπάρχουν βέβαια και οι υπεραγωγοί στους οποίους δε θα αναφερθούμε στην παρούσα ανάλυση.

Η ενεργειακή δομή των μονωτών , των αγωγών και των ημιαγωγών μπορεί να μας βοηθήσει να κατανοήσουμε τις ιδιότητες των υλικών αυτών.

Στους μονωτές , θεωρούμε ότι η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη είναι πλήρως κατειλημμένη με αποτέλεσμα η επιβολή κάποιου εξωτερικού πεδίου να μην επιφέρει μετακίνηση ηλεκτρονίων σε διεγερμένες καταστάσεις.

Αντίθετα , στους αγωγούς , η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη είναι μερικώς κατειλημμένη και υπάρχει ένα σχεδόν ανύπαρκτο ενεργειακό χάσμα που τη διαχωρίζει από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα , η επιβολή ενός εξωτερικού πεδίου να προκαλεί με ευκολία την μετακίνηση ηλεκτρονίων από τη μία στάθμη στην άλλη και τα υλικά να χαρακτηρίζονται ως αγώγιμα.

Στους ημιαγωγούς τώρα , η θεμελιώδης κατάσταση η οποία είναι γνωστή ως ζώνη σθένους χωρίζεται από την πρώτη διεγερμένη (ζώνη αγωγιμότητας) μέσω ενός μικρού ενεργειακού χάσματος , με αποτέλεσμα με την επιβολή κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου , ηλεκτρόνια να μπορούν να διεγείρονται στην ανώτερη στάθμη και έτσι να έχουμε ρεύμα ηλεκτρονίων . Στην περίπτωση αυτή οι κενές θέσεις από ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους , οι οποίες ισοδυναμούν με φορείς θετικού φορτίου (οπές) , συμπληρώνονται από άλλα ηλεκτρόνια και στην ουσία είναι σαν να έχουμε και ένα ρεύμα θετικού φορτίου (οπών).

Τα ζεύγη ηλεκτρονίων οπών ονομάζονται εξιτόνια. Η ενέργεια των φορέων στους ημιαγωγούς περιγράφεται με τη θεώρηση μίας ενεργού μάζας $m^* \sim 0,1m_e$ και εξαρτάται απο το σχήμα και την καμπυλότητα της ζώνης αγωγιμότητας , το οποίο θεωρείται ενγένει παραβολοειδές. Η ενέργεια αυτή είναι:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad [100]$$

όπου $\hbar k$, η κρυσταλλική ορμή . Για μία ορισμένη θερμοκρασία τώρα , η ενέργεια αυτή , ισούται με την ενέργεια λόγω θερμικής κίνησης:

$$\frac{3k_B T}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad [101]$$

Η γενική Χαμιλτονιανή για ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου σε έναν *bulk* ημιαγωγό θα είναι :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{hole}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{electron}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} \quad [102]$$

Στην παραπάνω εκφραση προφανώς οι δύο πρώτοι όροι αναφέρονται στις κινητικές ενέργειες οπών και ηλεκτρονίων , αντίστοιχα , ενώ ο τρίτος όρος είναι η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης *Coulomb* όπου ϵ η διηλεκτρική σταθερά.

9.2.2 Ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες

Στους *bulk* ημιαγωγικούς κρυστάλλους είναι εύλογο να θεωρούμε τα εξιτόνια ως ελεύθερα σωματίδια. Στην περίπτωση όμως ημιαγωγικών σφαιρικών νανοκρυστάλλων , κάτι τέτοιο θα ήταν αυθαίρετο , καθώς ο χώρος κίνησης τους είναι περιορισμένος.

Στην περίπτωση λοιπόν μία κβατικής τελείας ακτίνας R , θεωρούμε ότι έχουμε ένα πρόβλημα ισοδύναμο της κίνησης των εξιτονίων σε ένα πεπερασμένο φράγμα δυναμικού , το οποίο είναι μηδέν εντός της σφαίρας και $V_o > 0$ εκτός αυτής , τόσο για τα ηλεκτρόνια όσο και για τις οπές.

Η ολική Χαμιλτονιανή στην περίπτωση αυτή , γράφεται :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{hole}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_{electron}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + V_e + V_h \quad [103]$$

Όπου , V_e και V_o είναι μηδέν εντός της σφαίρας και $V_o > 0$ εκτός αυτής.

Αν αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις *Coulomb* μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών τότε οι δέσμιες καταστάσεις (ενεργειακό φάσμα) εντός του σφαιρικού τοιχώματος θα δίδονται από τη σχέση :

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad [104]$$

Ο όρος τώρα της αλληλεπίδρασης *Coulomb* , είναι ένα κεντρικό δυναμικό της μορφής $\frac{e^2}{eR}$. Λόγω της εξάρτησης $\sim \frac{1}{R^2}$, στη δέσμια ενέργεια, καταλαβαίνουμε ότι όσο μικραίνει η ακτίνα του ναοκρυστάλλου , τόσο η ενέργεια αυτή επικρατεί έναντι της ενέργειας αλληλεπίδρασης και συνεπώς ο όρος *Coulomb* θεωρείται ως ένα διαταρακτικό δυναμικό.

Η αδιατάρακτη χαμιλτονιανή ενός ηλεκτρονίου ή οπής σε σφαιρικές συντεταγμένες θα γράφεται λοιπόν :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad [105]$$

Η λύση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης *Schroendiger* μας δίνει:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi(r)}{\partial r}) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \Rightarrow$$

$$\frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{-2m(E - V(r))\psi(r)}{\hbar^2} \quad [106]$$

Όπου εκτός και εντός της σφαίρας ισχύει αντιστοίχως :

$$k_{out} = \sqrt{\frac{2m_o(E - V_o)}{\hbar^2}} \quad [107]$$

$$k_{in} = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}} \quad [108]$$

Οι λύσεις της διαφορικής εξίσωσης [106] είναι συναρτήσεις *Bessel* , εδώ κάνουμε ξεκάθαρο ότι εντός της σφαίρας θέλουμε η κυματοσυνάρτηση να είναι φραγμένη στο μηδέν , ενώ εκτός της σφαίρας θέλουμε η κυματοσυνάρτηση να μηδενίζεται όταν η απόσταση τείνει στο άπειρο. Έχουμε συνεπώς τις δύο διακριτές λύσεις :

$$\psi(r)_1 = \frac{A \sin(k_{in}r)}{k_{in}r}, r < R \quad [109]$$

$$\psi(r)_2 = \frac{-Be^{-k_{out}r}}{k_{out}r}, r > R \quad [110]$$

Η συνθήκη διατήρησης του ρεύματος πιθανότητας στο όριο της σφαίρας $r = R$ είναι :

$$\frac{1}{2m^*} \frac{\partial \psi(R)_1}{\partial r} = \frac{1}{2m_o} \frac{\partial \psi(R)_2}{\partial r} \quad [111]$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις [109] και [110] στην [111] παίρνουμε :

$$\frac{1}{m^*} \left(-\frac{1}{R} + k_{in} \cot(k_{in}R) \right) = -\frac{1}{m_o} \frac{1 + Rk_{out}}{R} \quad [112]$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις [109] και [110] το k_{out} γράφεται :

$$k_{out} = \frac{m_o}{m^*} \sqrt{k_{in}^2 - \frac{V_o}{\hbar^2 m^*}} \quad [113]$$

Συνδυάζοντας τέλος τις σχέσεις [112] και [113] , παίρνουμε :

$$k_{in} R \cot(k_{in}R) = 1 - \frac{m^*}{m_o} \sqrt{\frac{m^*}{m_o} (R^2 k_{in}^2 + \frac{V_o R^2 m^*}{\hbar^2})} \quad [114]$$

Η γραφική επίλυση της σχέσης [114] , μας δίνει τελικά τις τιμές των k_{in} και συνεπώς το ενεργειακό φάσμα οπών και ηλεκτρονίων.

Αν θεωρήσουμε και τις αλληλεπιδράσεις *Coulomb* μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών , θα λάβουμε έναν όρο διορθώσης της ενέργειας , εφαρμόζοντας απλά τη θεωρία διαταραχών σε πρώτη τάξη. Έχει βρεθεί ότι [24] :

$$\delta E \simeq \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} \quad [115]$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι όσο μεγαλώνει το μέγεθος των κβαντικών τελειών , τόσο μικρότερη είναι η συνεισφορά της ενέργειας *Coulomb* στην ενέργεια του συστήματος.

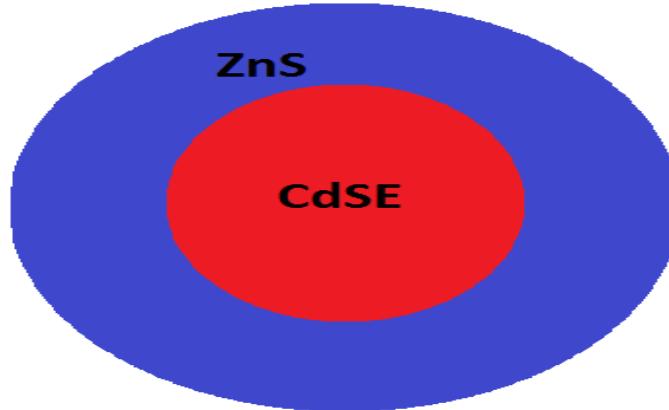
9.3 Κβαντικές τελείες *CdSe – ZnS*

Όπως έχει γίνει πλέον κατανοητό , ο «κβαντικός περιορισμός» των εξιτονίων στις κβαντικές τελείες ο οποίος γίνεται ισχυρότερος όσο μικραίνει το μέγεθος (ακτίνα) του νανοκρυστάλλου , έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια των εξιτονίων να αυξάνεται και συνεπώς η διέγερση του κρυστάλλου με κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολία να προκαλεί την απελευθέρωση αυξημένης ενέργειας φωτονίων , η οποία είναι γνωστή ως φθορισμός. Όσο μάλιστα μεγαλώνει η ακτίνα της κβαντικής τελείας τόσο το μήκος κύματος του φθορισμού μετατοπίζεται από το μπλέ προς το κόκκινο.

Το φαινόμενο του φθορισμού των κβαντικών τελειών είναι υψίστης σημασίας στο πεδίο των εφαρμογών καθώς μία από τις δυνατότητες που προσφέρει , είναι η οπτικοποίηση της διασποράς τους μέσα στο υπό μελέτη υλικό.

Στην περίπτωση της διασπορας χβαντικών τελειών σε υδροχρυσταλλικά συστήματα , για τον έλεγχο της τάξης , μας ενδιαφέρει να έχουμε μία ομοιόμορφη κατά το δυνατό διασπορά και την αποφυγή της συσπείρωσης των νανοσωματιδίων σε συσσωματώματα. Σύνεπώς η δυνατότητα φθορισμού μας προσφέρει έναν ικανοποιητικό έλεγχο της διασποράς.

Σε πολλές περιπτώσεις για ενισχύσουμε περαιτέρω την ένταση του φθορισμού των χβαντικών τελειών , συνηθίζεται αυτές να επενδύονται με ένα περίβλημα ανόργανου υλικού με υψηλότερο ενεργειακό χάσμα κάτι που με τη σειρά του ισχυροποιεί το φαινόμενο του χβαντικού περιορισμού. Οι προκύπτουσες χβαντικές τελείες από αυτήν την επιφανειοδραστικοποίηση είναι γνωστές ως χβαντικές τελείες πυρήνα-κελύφους (*Core-Shell*) , και μία πολύ συνηθισμένη περίπτωση τέτοιων νανοσωματιδίων είναι οι χβαντικές τελείες πυρήνα *CdSe* και κελύφους *ZnS* , όπως αυτές που χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 77. Χβαντικές τελείες πυρήνα *CdSe* και κελύφους *ZnS*

Οι χβαντικές τελείες που χρησιμοποιήθηκαν , φθορίζουν στα $620nm$ (κόκκινο) και έχει υπολογιστεί ότι η διάμετρός τους κυμαίνεται γύρω στα $5,2nm$. Παρακάτω παρουσιάζουμε τα βασικά στάδια που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση του υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου - χβαντικών τελειών και κατόπιν παρουσιάζουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα για την παράμετρο τάξης από πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας *Raman*.

9.4 Σύνθεση υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου 4-n-pentyloxyphenyl4-n-octyloxybenzoate - χβαντικών τελειών CdSe – ZnS

Οι χβαντικές τελείες πυρήνα -κελύφους CdSe – ZnS είναι υδρόφοβα νανοσωματίδια άρα είναι αδύνατον να διαλυθούν στο νερό. Ένας από τους καλούς διαλύτες τέτοιων νανοσωματιδίων είναι το τολουένιο (Toluene).

Με σκοπό να διαλύσουμε τις χβαντικές τελείες CdSe – ZnS , ώστε κατόπιν να τις αναμείξουμε με τον υγρό κρύσταλλο , προσθέσαμε σε δοχείο που περιείχε 5mgr χβαντικών τελειών 1000μl διαλύτη τολουένιο . Αναδεύοντας μηχανικά είδαμε αμέσως ότι το χρώμα του διαλύματος άρχισε να μεταβάλλεται , κάτι που υπαγορεύει τη διάλυση των νανοσωματιδίων.

Στη συνέχεια ζυγίσαμε σε ζυγαριά υψηλής ακρίβειας 101mgr υγρού κρυστάλλου 4 – n – pentyloxyphenyl4 – n – octyloxybenzoate , τα οποία προσθέσαμε σε δοχείο (αντιδραστήριο). Κατόπιν στο παρόν δοχείο προσθέσαμε 290μl από το διάλυμα των νανοσωματιδίων και ανακινήσαμε. Το αντιδραστήριο σκεπάστηκε με προσαρμοζόμενο πόμα και τοποθετήθηκε εντός λουτρού υπερήχων , ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ανάδευση. Η ανάδευση με λουτρό υπερήχων , έλαβε χώρα στους $T = 35^{\circ}C$ για 30 λεπτά.

Μετά το πέρας της διαδικασίας ανάδευσης το μίγμα υγρού κρυστάλλου-νανοσωματιδίων-διαλύτη τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα , εντός του αντιδραστηρίου προστέθηκε μικρός μαγνήτης ώστε να επιτρέπεται η μαγνητική ανάδευση. Στόχος της παρουσίας διαδικασίας ήταν η εξάτμιση του διαλύτη και η λήψη του ζητούμενου υβριδικού συστήματος.

Υπολογίστηκε ότι η κατά βάρος συγκέντρωση νανοσωματιδίων ανά 100 gr υγρού κρυστάλλου είναι 1,44% wt.

9.5 Καθορισμός μεταπτώσεων φάσης στο υβριδικό σύστημα υγρού κρυστάλλου χβαντικών τελειών

Μετά την παρασκευή του νανοςύνθετου υγροκρυσταλλικού συστήματος , κατασκευάστηκαν δύο κυψελίδες με τις δύο απαιτούμενες γεωμετρίες για τις διαδικασίες που θα ακολουθήσουν , μία planar και μία ομοιοτροπική , πάχους ίδιου με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο καθαρό υγρό κρύσταλλο 18 και 9 μm , αντιστοίχως.

Οι κυψελίδες ελέγχθηκαν με πολωτικό μικροσκόπιο υπό διασταυρωμένους πολωτές ,ώστε να ελεγχθεί η δομή αλλά και οι αλλαγές φάσεις του υβριδικού συστήματος.

Χωρίς να μπορούμε σε λεπτομέρειες της μεθόδου καθορισμού των θερμοκρασιών αλλαγής φάσεων , οι οποίες εξάλλου περιγράφηκαν εκτενώς στα προηγούμενα κεφάλαια , αναφέρουμε ότι σημειώθηκαν οι ακόλουθες μεταπτώσεις :

- $I - N : 84,3^{\circ}C$
- $N - SmA : 64^{\circ}C$
- $SmA - SmC : 61,5^{\circ}C$

Σε πρώτη φάση σημειώνουμε ότι δεν παρατηρήθηκε η κατάργηση ή η εμφάνιση κάποιας υδροκρυσταλλικής φάσης και το υβριδικό σύστημα χαρακτηρίζεται ακριβώς από τις ίδιες φάσεις που εμφανίζονταν και στον καθαρό υγρό κρύσταλλο.

Αυτό που έχουμε να παρατηρήσουμε είναι ότι οι μεταπτώσεις εμφανίζονται σε λίγο χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές στον καθαρό κρύσταλλο, κάτι που φανερώνει ότι τα νανοσωματίδια έχουν επιδράσει στο σύστημα, για παράδειγμα βλέπουμε ότι η εμφάνιση της ισότροπης φάσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία από πριν, υποδεικνύει ότι τα νανοσωματίδια φαίνεται να ευνοούν την ισότροπη φάση έναντι της νηματικής.

Τα πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* που ακολουθούν για τη μελέτη της εξέλιξης της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη μέθοδο που πρότεινε ο *Jen*, θα ξεδιαλύνουν αρκετά το τοπίο.

9.6 Προσδιορισμός παραμέτρων τάξης μέσω πειραμάτων φασματοσκοπίας *Raman*

Για να μελετήσουμε την επίδραση των χβαντικών τελειών στην τάξη του υπό μελέτη υδροκρυσταλλικού συστήματος, πραγματοποιήσαμε πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* με διάταξη *micro - Raman* ακολουθώντας τη μέθοδο του *Jen* ακριβώς κατά τον ίδιο τρόπο που εφαρμόστηκε και στο καθαρό υδροκρυσταλλικό σύστημα και η οποία παρουσιάστηκε πολύ αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Πολύ συνοπτικά αναφέρουμε ότι τα δύο συστήματα του εργαστηρίου αφορούν τις δύο γεωμετρίες του υβριδικού συστήματος *planar* και ομοιοτροπική, πάχους 18 και 9 μm αντιστοίχως.

Στην περίπτωση του *planar* συστήματος εφαρμόσαμε τους συνδυασμούς πόλων διεγείρουσας δέσμης yz , zy , yy και zz . Όπου z η διεύθυνση του συστήματος του εργαστηρίου παράλληλα στον κύριο μοριακό άξονα των μεσογόνων μορίων και y η κάθετη σε αυτόν διεύθυνση. Επίσης ο συμβολισμός ij με $i, j=y, z$ υποδηλώνει τις διευθύνσεις της σκεδαζόμενης και της εισερχόμενης δέσμης αντιστοίχως.

Σε όλες τις περιπτώσεις εργαστήκαμε με ρεύμα *laser* 20A και για να επιτύχουμε την ισχύ της ακτινοβολίας που φθάνει στο δείγμα περίπου στα 1,2mWatt, ρυθμίζαμε το φίλτρο που ακολουθεί το *laser* στην ένδειξη 0,2 και 0,58 αντίστοιχα για παράλληλη και κάθετη πόλωση εισόδου. Η πόλωση εισόδου παράλληλα και κάθετα ως προς τον κύριο μοριακό άξονα ρυθμίστηκε με τη βοήθεια ενός στροφέα φάσης $\lambda/2$, ο οποίος τοποθετείται στη γωνία 0 ή 45 αντίστοιχα.

Για τη ρύθμιση της πόλωσης εξόδου, χρησιμοποιήθηκε ένας δεύτερος πολωτής (αναλυτής) πριν τη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου, η γεωμετρία της σχισμής υπαγορεύει επίσης την χρήση ενός πλακιδίου φάσης $\lambda/2$ μετά τον αναλυτή τις 45

μοίρες , στην περίπτωση παράλληλης πόλωσης εξόδου , ώστε το σήμα που λαμβάνεται προς επεξεργασία να είναι το σωστό , στην περίπτωση κάθετης πόλωσης της σχεδαζόμενης δέσμης ο στροφέας αυτός είτε παραλείπεται , είτε παρεμβάλλεται σε ουδέτερη θέση.

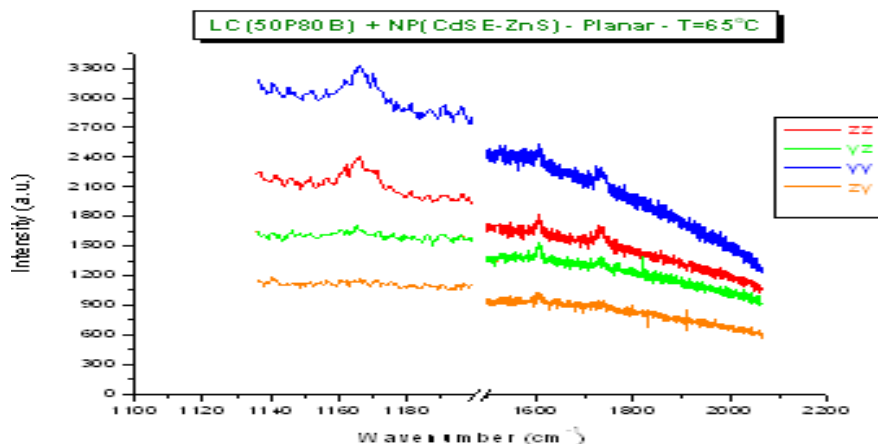
Για την περίπτωση του ομοιοτροπικού δείγματος , μετράμε μόνο δύο συνδυασμούς πολώσεων σχεδαζόμενης και εισερχόμενης δέσμης και για να είμαστε σε συμφωνία με τα πειράματα του καθαρού δείγματος επιλέγουμε τους συνδυασμούς xx και yx , εδώ το x ισοδυναμεί με την προηγούμενη z διεύθυνση. Και πάλι για πόλωση εξόδου x , παρεμβάλλουμε τον στοφέα $\lambda/2$ στις 45 μοίρες.

Μελετάμε όπως και πριν τους τρεις χαρακτηριστικούς τρόπους ταλάντωσης $C - O - C$, $CC(\text{benzene})$ και $C = O$ οι οποίοι αντιστοιχούν σε συχνότητες σκέδασης *Raman* στα 1165cm^{-1} , 1607cm^{-1} και 1735cm^{-1} αντίστοιχα , οπότε λαμβάνουμε φάσματα *Raman* από δύο διαφορετικές φασματικές περιοχές με κέντρα στα 1400cm^{-1} και 1800cm^{-1} αντίστοιχα.

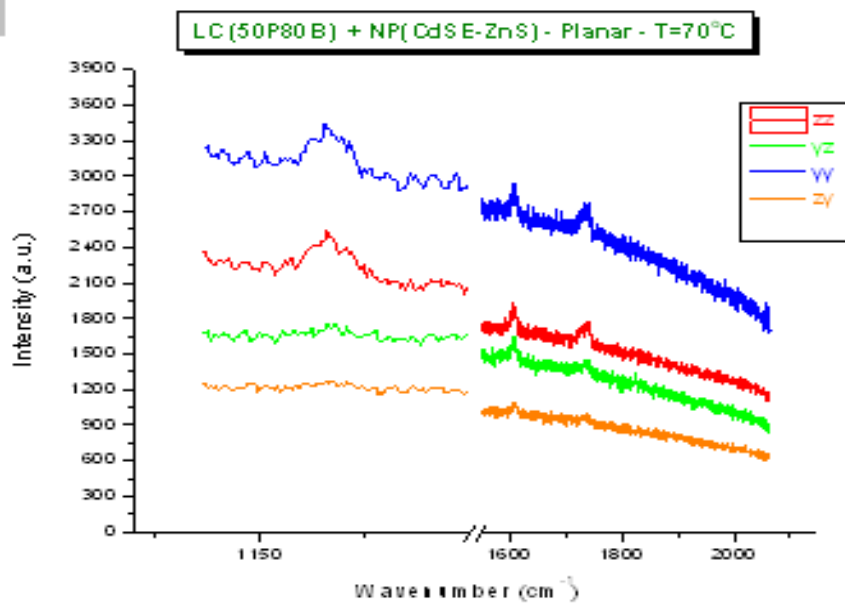
Μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε την εξέλιξη της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία , στη νηματική φάση , οπότε με τη βοήθεια της μονάδας ελέγχου θερμοκρασίας ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του δείγματός μας , το οποίο βάβαια είναι τοποθετημένο σε κατάλληλη κυψελίδα που επιτρέπει τη θέρμανση και την ψύξη του. Επιλέξαμε τις θερμοκρασίες στους 65, 70 , 75 , 80 , 84 και 91 °C ώστε να είμαστε σε συμφωνία τόσο με τις θερμοκρασίες κατά τη μελέτη του καθαρού υγρού κρυστάλλου , όσο και με τις νέες θερμοκρασίες μεταπτώσεων του υβριδικού συστήματος.

Ελήφθησαν φάσματα των 12 λεπτών σε κάθε περίπτωση , ενώ για κάθε θερμοκρασιακή μεταβολή αναμέναμε ένα χρονικό διάστημα 10 λεπτών προς σταθεροποίηση της θερμοκρασίας. Το σύστημα ανά ταχτά χρονικά διαστήματα τροφοδοτείτο με άζωτο ώστε η θερμοκρασία του ανιχνευτή *CCD* να μην υπερβεί τους -140°C .

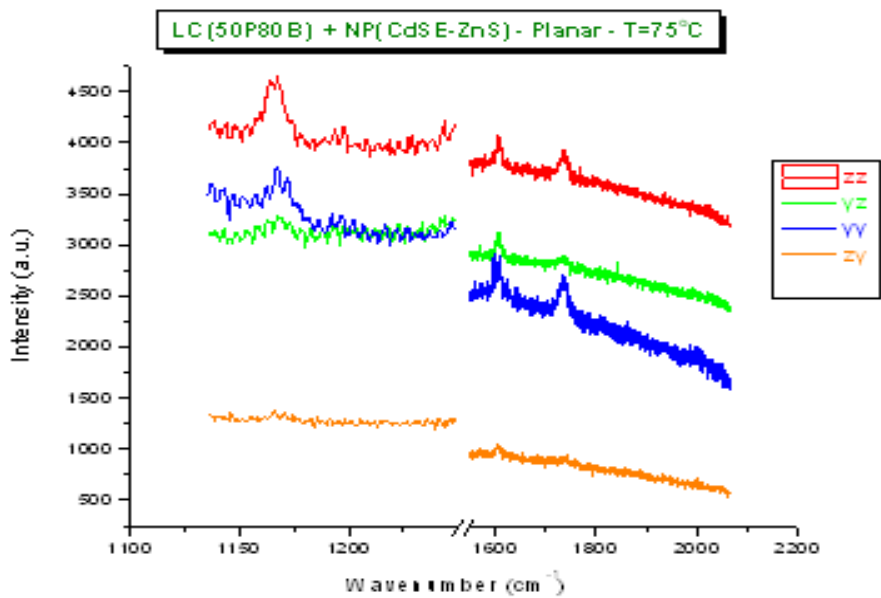
Παρακάτω παρουσιάζουμε τα φάσματα που ελήφθησαν κατά τη πειραματική διαδικασία τόσο για την επίπεδη όσο και για την ομοιοτροπική γεωμετρία:



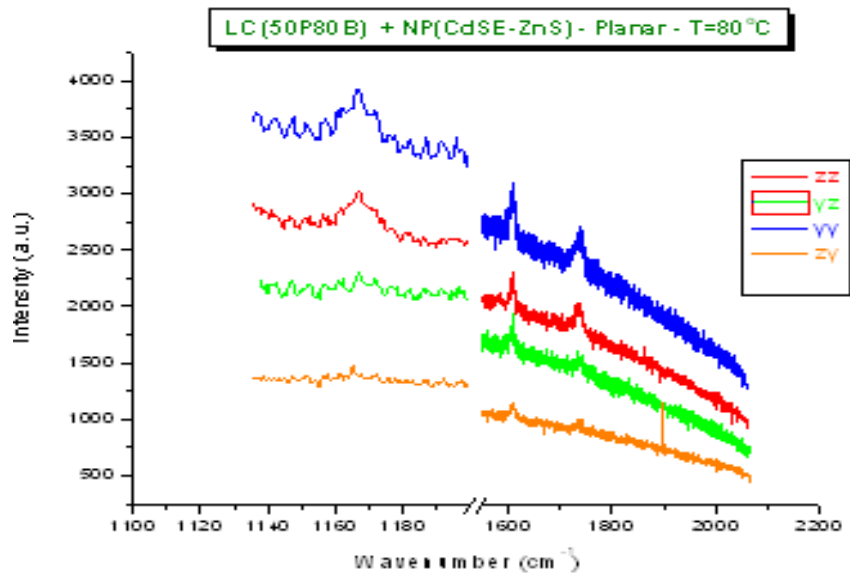
Εικόνα 78. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους 65°C



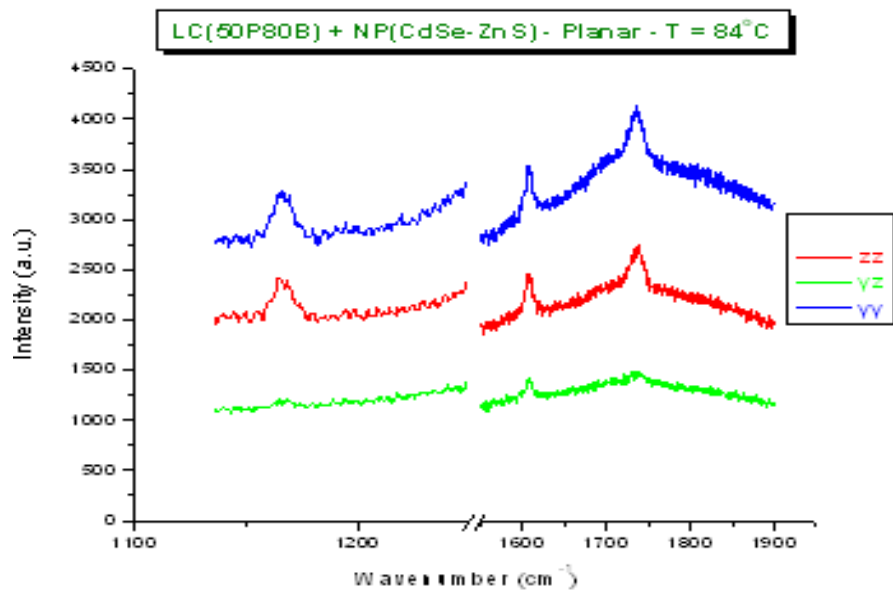
Εικόνα 79. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $70^{\circ}C$



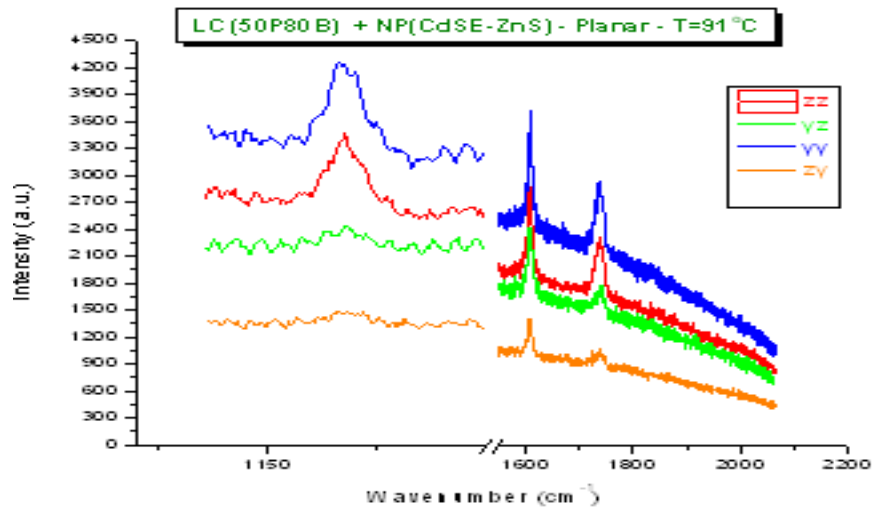
Εικόνα 80. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $75^{\circ}C$



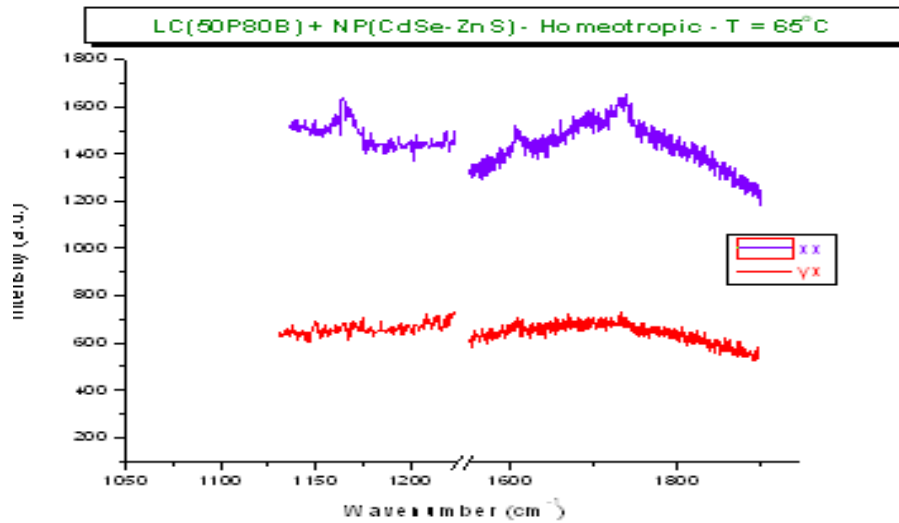
Εικόνα 81. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $80^{\circ}C$



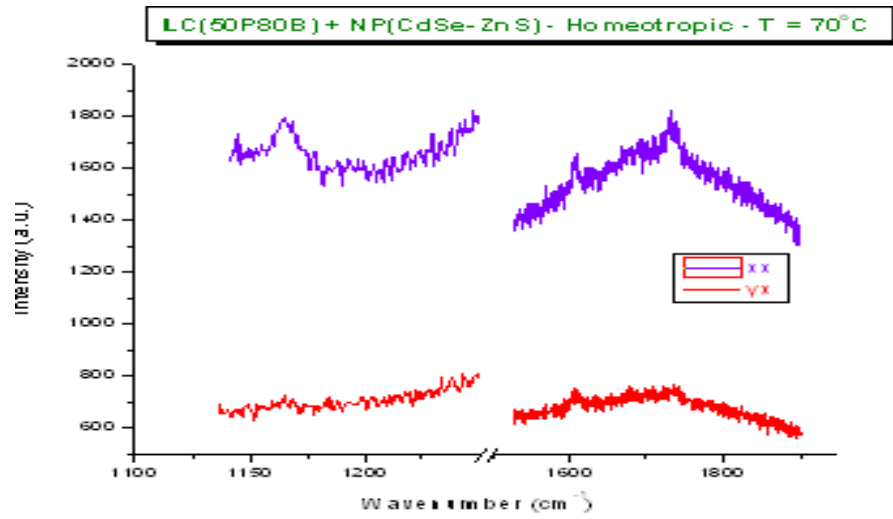
Εικόνα 82. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $84^{\circ}C$



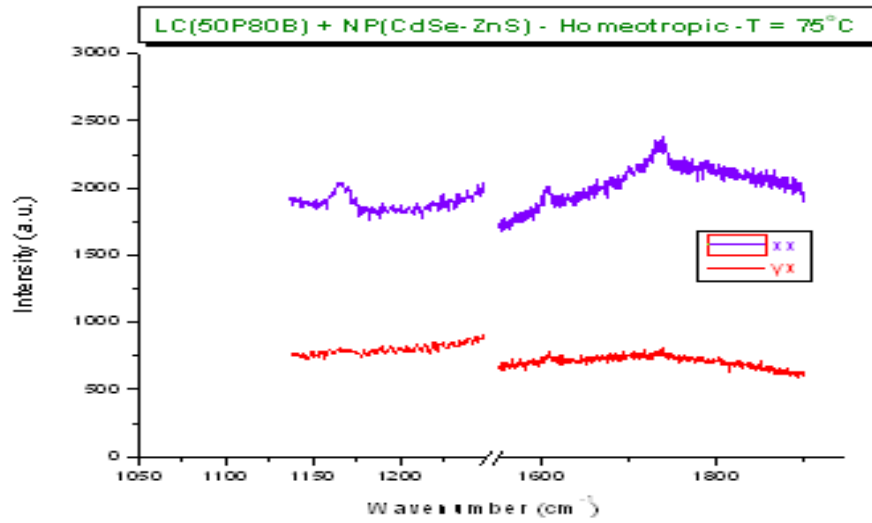
Εικόνα 83. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $91^{\circ}C$ (Ισότροπη φάση)



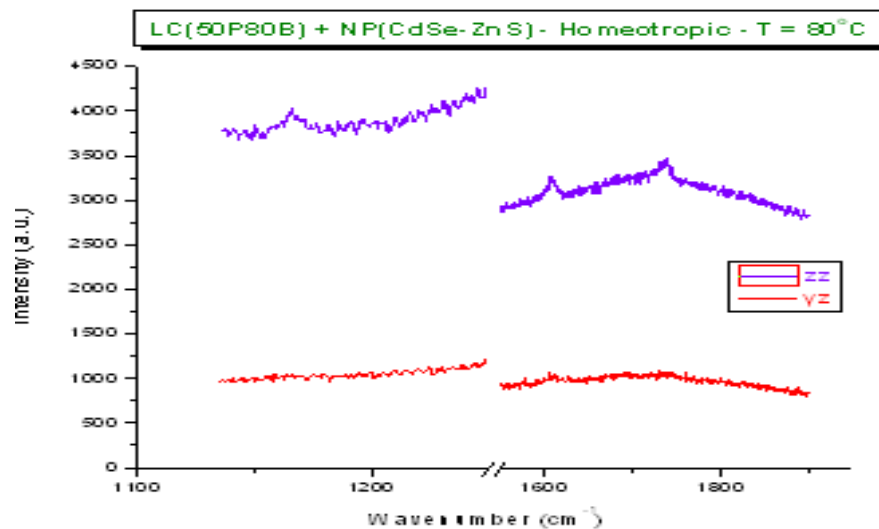
Εικόνα 84. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $65^{\circ}C$



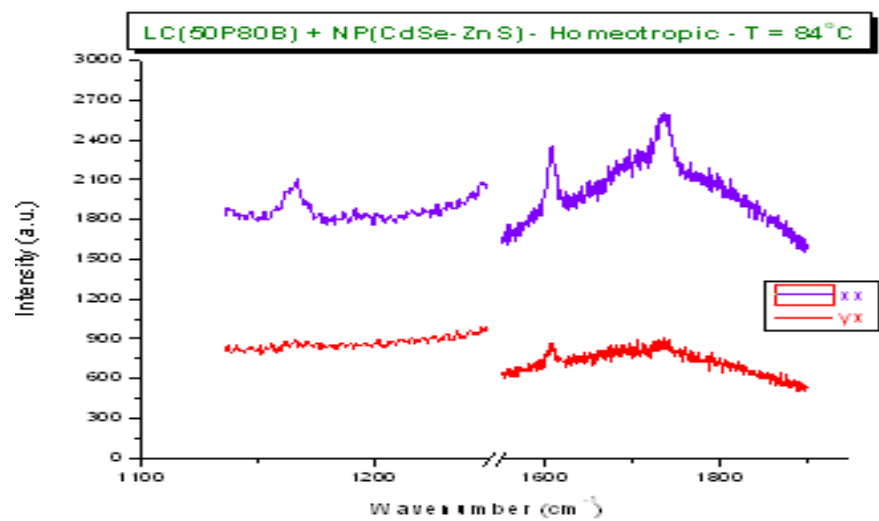
Εικόνα 85. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους 70°C



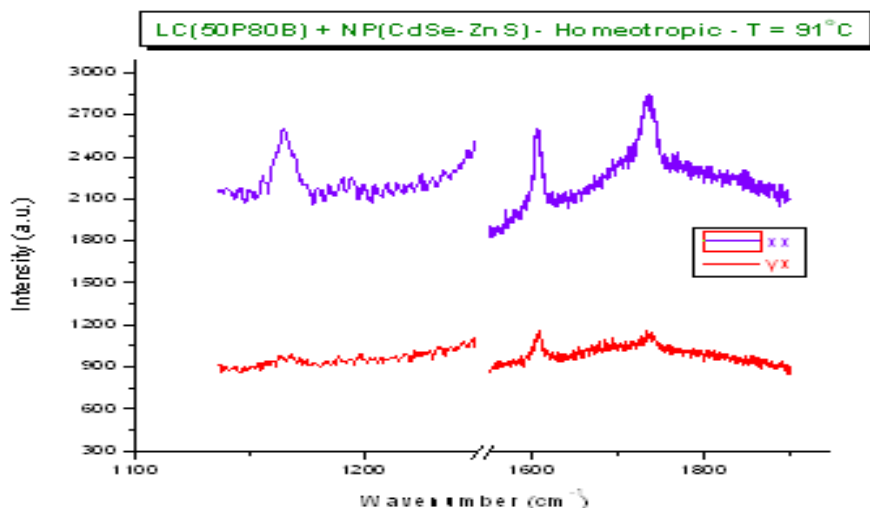
Εικόνα 86. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους 75°C



Εικόνα 87. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $80^{\circ}C$



Εικόνα 88. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $84^{\circ}C$



Εικόνα 89. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $91^{\circ}C$ (Ισότροπη φάση)

Πρωτού προχωρήσουμε σε οποιονδήποτε υπολογισμό των λόγων αποπόλωσης και μέσω αυτών των παραμέτρων τάξης σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen*, μπορούμε ήδη από την εικόνα των φασματων της επίπεδης γεωμετρίας να καταλάβουμε σε γενικές γραμμές πώς έχουν επιδράσει τα νανοσωματίδια στην τάξη του υγρού κρυστάλλου.

Παρατηρούμε ότι ενώ αναμέναμε στην *planar* γεωμετρία μόνο οι διασταυρωμένες πολώσεις να δίνουν σχεδόν ίδια τιμή ολοκληρωμένης έντασης *Raman*, λόγω συμμετρίας του ταυστή *Raman*, εδώ και οι μη διασταυρωμένοι συνδυασμοί πολώσεων να δίνουν μεταξύ τους σχεδόν ίδια αποτελέσματα σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετώνται.

Μία πρώτη ερμηνεία που μπορούμε να δώσουμε είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις των κβαντικών τελειών με τα μεσογόνα μόρια φαίνεται να ευνοούν την αταξία και την ισοτροπία έναντι της τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας.

Φαίνεται τα νανοσωματίδια να έχουν δράσει ως πυρήνες ατελειών γύρω από τους οποίους τα υγροκρυσταλλικά μόρια στρέφονται σε σχέση με τον αρχικό προσανατολισμό τους κατά τέτοιο τρόπο ώστε όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί να είναι ισοδύναμοι, επίσης η αποδιοργάνωση αυτή φαίνεται να έχει επιδράσει ισχυρά και στο *bulk* υλικό.

Καταλαβαίνουμε πλέον ότι η διευθύνσεις που είχαν τειθεί ως παράλληλη και κάθετη σε σχέση με τον κύριο μοριακό άξονα, λόγω αποδιοργάνωσης των μορίων έχουν αλλάξει προσανατολισμό και δεν ισοδυναμούν με τις αντίστοιχες διευθύνσεις του συστήματος εργαστηρίου. Άρα η διαδικασία που ακολουθεί, με την εφαρμογή της μεθόδου του *Jen*, δεν εμφανίζει την ίδια ισχύ όπως στην περίπτωση του καθαρού κρυστάλλου, μπορεί εντούτοις να μας δώσει μια εκτίμηση των παραμέτρων τάξης του υβριδικού συστήματος.

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων τάξης σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen*, υπολογίζουμε τους λόγους αποπόλωσης $R1 = \frac{I_{yz}}{I_{zz}}$, $R2 = \frac{I_{zy}}{I_{yy}}$, $R3 = \frac{I_{yx}}{I_{xx}}$ και R_{ISO} . Ακολουθούμε την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως στο καθαρό υδροκρυσταλλικό δείγμα, όπου οι ολοκληρωμένες εντάσεις της ακτινοβολίας *Raman* υπολογίζονται με *fitting* με τη βοήθεια του προγράμματος *Datlab(05)*. Στους δύο πρώτους λόγους διαιρούμε και πολλαπλασιάζουμε τον διορθωτικό παράγοντα C_n αντίστοιχα, ο οποίος δίδεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, συνυπολογίζοντας έτσι την οπτική ανισοτροπία των υγρών κρυστάλλων κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία.

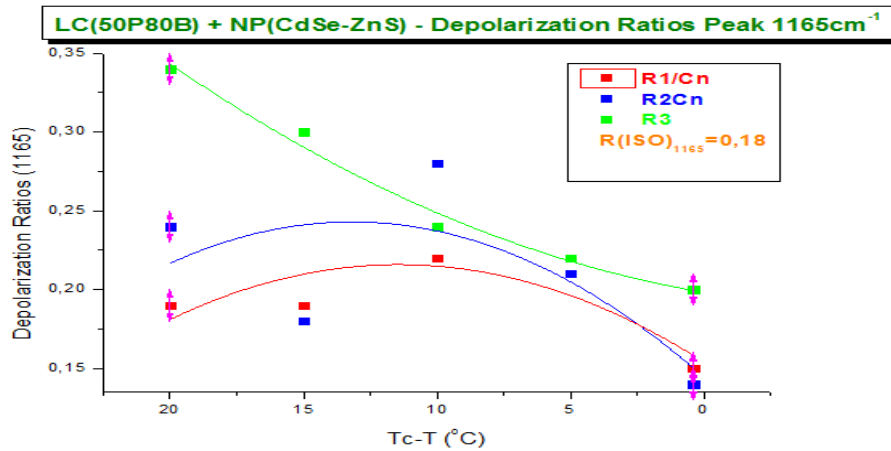
Κατόπιν, για τον υπολογισμό των παραμέτρων τάξης, για τις τιμές των παραπάνω λόγων σε κάθε θερμοκρασία, επιλύουμε το σύστημα των εξισώσεων [60]-[63] (με το πρόγραμμα *Matlab(2012)*), του προηγούμενου κεφαλαίου μέσω του οποίου υπολογίζουμε τη γωνία των σχεδαστών αλλά και τις μικροσκοπικές παραμέτρους a , b του διαγωνοποιημένου ταυστή *Raman* ως προς το μοριακό σύστημα.

Παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα:

Για την κορυφή *Raman* στα 1165cm^{-1} ο λόγος αποπόλωσης στην ισότροπη φάση βρέθηκε ίσος με $R_{ISO} = 0,18$, οι υπόλοιποι λόγοι εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

T(°C)	R1(1165)/C _n	R2(1165)C _n	R3(1165)
65	0.19	0.24	0.34
70	0.19	0.18	0.3
75	0.22	0.28	0.24
80	0.21	0.21	0.22
84	0.15	0.14	0.2

Πίνακας 16. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}

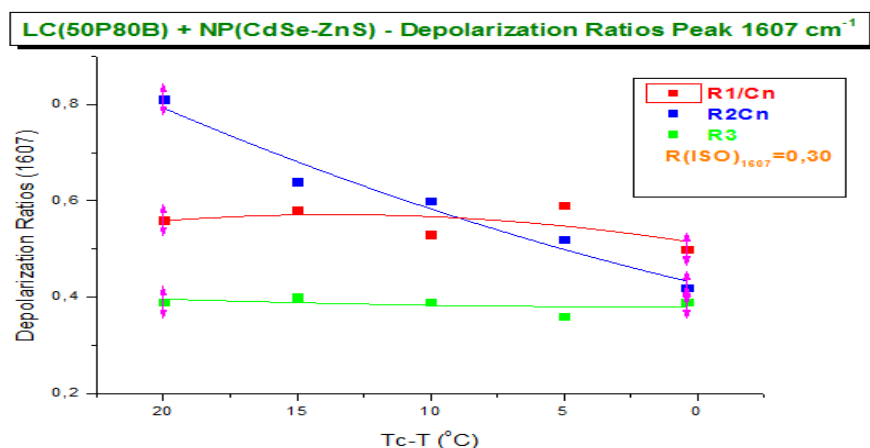


Εικόνα 90. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}

Για την κορυφή *Raman* στα 1607cm^{-1} ο λόγος αποπόλωσης στην ισότροπη φάση βρέθηκε ίσος με $R_{ISO} = 0,3$, οι υπόλοιποι λόγοι εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα :

T(°C)	R1(1607)/C _n	R2(1607)C _n	R3(1607)
65	0.56	0.81	0.39
70	0.58	0.64	0.4
75	0.53	0.6	0.39
80	0.59	0.52	0.36
84	0.50	0.42	0.39

Πίνακας 17. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1607cm^{-1}



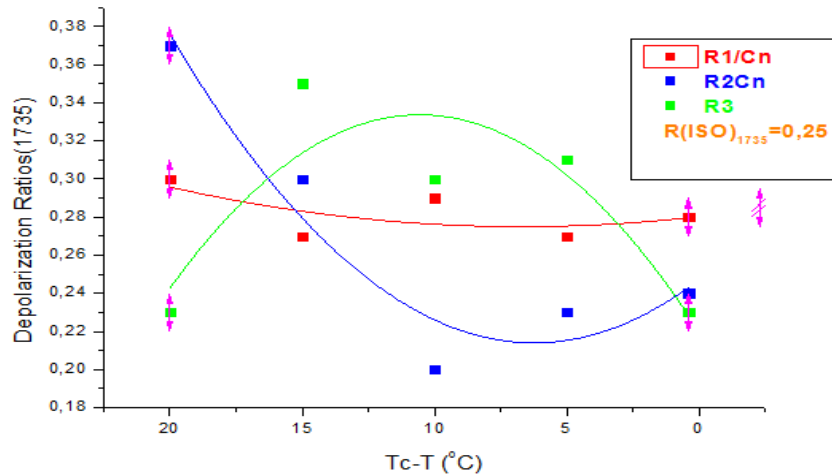
Εικόνα 91. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1607cm^{-1}

Για την κορυφή *Raman* στα 1735cm^{-1} ο λόγος αποπόλωσης στην ισότροπη φάση βρέθηκε ίσος με $R_{ISO} = 0,25$, οι υπόλοιποι λόγοι εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα :

T(°C)	R1(1735)/C _n	R2(1735)C _n	R3(1735)
65	0.30	0.37	0.23
70	0.27	0.30	0.35
75	0.29	0.20	0.3
80	0.28	0.23	0.31
84	0.29	0.24	0.23

Πίνακας 18. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1735cm^{-1}

LC(50P80B) + NP(CdSe-ZnS) - Depolarization Ratios Peak 1735 cm^{-1}

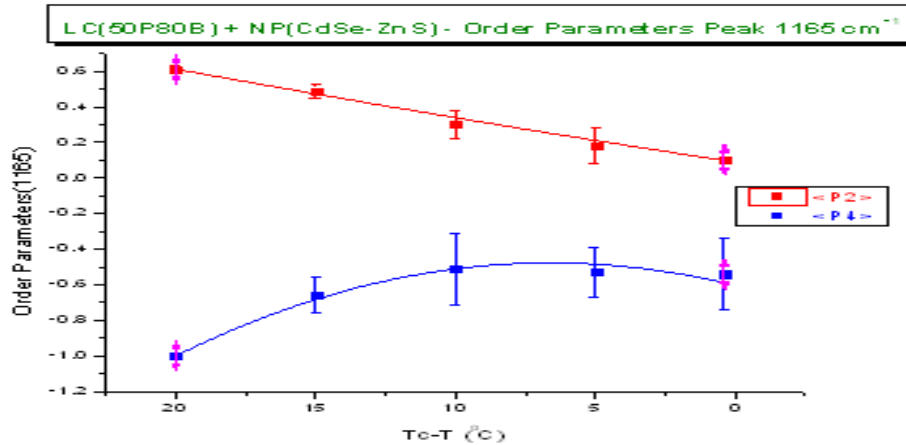


Εικόνα 92. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* $1735cm^{-1}$

Τα αποτελέσματα επίλυσης του συστήματος των εξισώσεων [60]-[63] με τη βοήθεια του προγράμματος *Matlab* παρουσιάζονται παρακάτω :

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.74	0.32	2.58	-0.9	0.61	-1
70	0.66	0.33	2.96	-1.23	0.49	-0.66
75	0.53	0.25	3.11	-1.36	0.3	-0.51
80	0.45	0.18	2.25	-0.75	0.18	-0.53
84	0.4	0.14	2.03	-0.36	0.10	-0.54

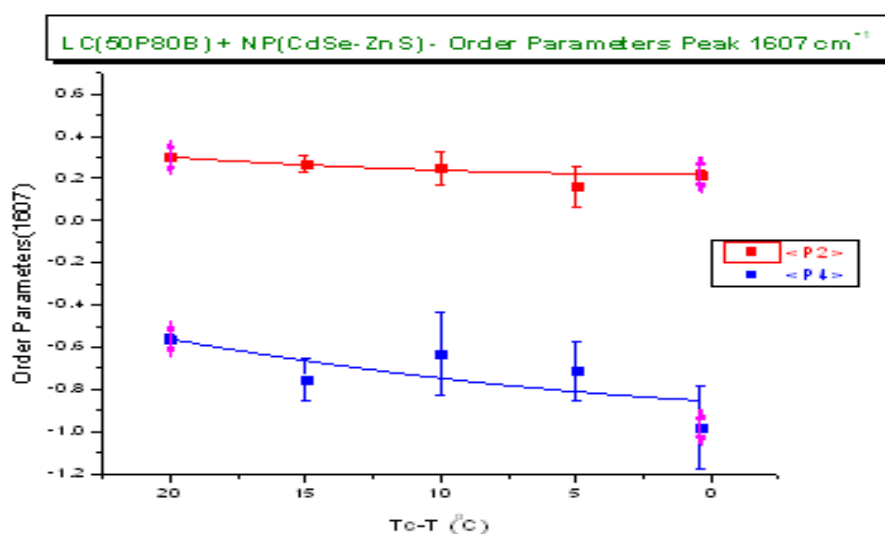
Πίνακας 19. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* $1165cm^{-1}$



Εικόνα 93. Παράμετροι τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ για την κορυφή Raman 1165cm^{-1}

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.53	0.24	0.57	-0.31	0.30	-0.56
70	0.51	0.18	0.82	-0.39	0.27	-0.75
75	0.48	0.14	0.78	-0.38	0.22	-0.81
80	0.44	0.12	0.99	-0.43	0.16	-0.75
84	0.4	0.07	1.47	-0.48	0.10	-0.82

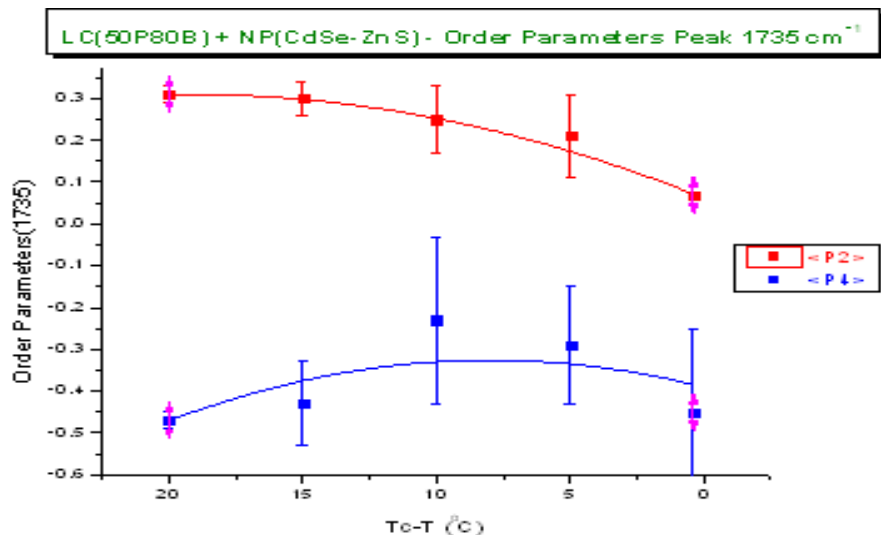
Πίνακας 20. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή Raman 1607cm^{-1}



Εικόνα 93. Παράμετροι τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ για την κορυφή Raman 1607cm^{-1}

T(°C)	$\langle \cos^2(\beta) \rangle$	$\langle \cos^4(\beta) \rangle$	a	b	$\langle P2 \rangle$	$\langle P4 \rangle$
65	0.54	0.27	3.1	-1.52	0.31	-0.47
70	0.53	0.27	2.8	-1.23	0.4	-0.43
75	0.5	0.29	2.11	-0.62	0.39	-0.23
80	0.47	0.25	2.11	-0.38	0.18	-0.29
84	0.38	0.16	2.9	-1	0.10	-0.35

Πίνακας 21. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή Raman 1735cm^{-1}



Εικόνα 94. Παράμετροι τάξης $\langle P2 \rangle$ και $\langle P4 \rangle$ για την κορυφή Raman 1735cm^{-1}

Στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω για το υβριδικό σύστημα υγρού κρυστάλλου - χβαντικών τελειών, μπορούμε να δούμε την εξέλιξη της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία εντός της νηματικής φάσης.

Παρατηρούμε ότι η παράμετρος τάξης έχει μεταβληθεί αρκετά σε σχέση με τον καθαρό υγρό κρύσταλλο.

Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι η τιμή της στις μελετούμενες θερμοκρασίες έχει μικρύνει κατά πολύ, κάτι που υποδηλώνει την ενίσχυση της αταξίας από τα νανοσωματίδια.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για την παράμετρο τάξης από την κορυφή 1165cm^{-1} που αντιστοιχεί στην αντισυμμετρική έκταση $C-O-C$, βλέπουμε ότι μας δίνουν υψηλότερες τιμές στο κατώτερο θερμοκρασιακό όριο, γύρω στο 0,6, κάτι που είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση του καθαρού υγρού κρυστάλλου. Οι άλλες δύο μελετούμενες κορυφές μας δίνουν ακόμα χαμηλότερες τιμές για την παράμετρο τάξης στους 65°C , κοντά στο 0,3.

Στην περιοχή κοντά στο *transition* βλέπουμε η τάξη να έχει σχεδόν καταστραφεί πλήρως και η παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$ κυμαίνεται σε τιμές γύρω στο 0,1-0,2 και για τις τρεις κορυφές.

Σε όλες τις περιπτώσεις εντούτοις, η παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$, εμφανίζει τη σωστή φθίνουσα εξάρτηση από τη θερμοκρασία καθώς επίσης και κυμαίνεται σε επιτρεπτά όρια τιμών μεταξύ του μηδενός και της μονάδας.

Τα αποτελέσματα τώρα για την παράμετρο τάξης $\langle P4 \rangle$ δε μας ικανοποιούν, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνουν αρνητικές τιμές, κάτι τέτοιο βέβαια δε μας εκπλήσσει καθώς ήδη από το καθαρό υγροκρυσταλλικό δείγμα είχαμε κάνει αυτήν την επισήμανση, η οποία βέβαια ήταν σε συμφωνία και με τις παρατηρήσεις του Jen και φαίνεται να αποδίδεται στην υπόθεση της μονοαξονικής συμμετρίας η οποία δεν αποδίδει την πραγματική εικόνα των μορίων.

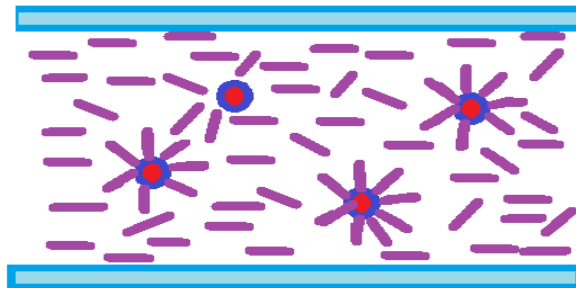
Στο προηγούμενο συμπέρασμα ερχόμαστε να προσθέσουμε ότι οι τιμές των μικροσκοπικών παραμέτρων του διαγωνοποιημένου τανυστή *Raman*, a , b εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση από ότι στην περίπτωση του καθαρού δείγματος κάτι που ισχυροποιεί τον ισχυρισμό ότι το σύστημα στην πραγματικότητα δεν είναι μονοαξονικό.

9.7 Επίδραση νανοσωματιδίων στην τάξη των υδροκρυσταλλικών συστημάτων

Προκειμένου να εξετάσουμε την καταστρεπτική επίδραση των κβαντικών τελειών *CdSe–ZnS* στην τάξη του υδροκρυσταλλικού συστήματος, θα πρέπει να κάνουμε μία απόπειρα να εξηγήσουμε τις αλληλεπιδράσεις των μεσογόνων μορίων με τα νανοσωματίδια.

Από την οπτική εξέταση υβριδικών συστημάτων υγρών κρυστάλλων με νανοσωματίδια, έχει βρεθεί ότι τα νανοσωματίδια δρουν εν γένει, ως τοπολογικές ατέλειες γύρω από τις οποίες καταστρέφεται (τοπικά) η τάξη μακράς εμβέλειας που διέπει τα υδροκρυσταλλικά συστήματα.

Αν σκεφτούμε για παράδειγμα μία *planar* γεωμετρία, κατά την οποία όπως ήδη γνωρίζουμε λόγω του φαινομένου της αγκυροβόλησης (*anchoring effect*) επικρατούν οι ροπές των πλακών που περιορίζουν το σύστημα, τότε τα υδροκρυσταλλικά μόρια εξαναγκάζονται να στρέφονται παράλληλα προς τις πλάκες και η παράλληλη αυτή διεύθυνση, ορίζει και τη διεύθυνση του κατευθυντή. Αν σε μία τέτοια γεωμετρία διασπείρουμε νανοσωματίδια, τότε αυτά θα διαταράξουν τοπικά το σύστημα, δρώντας ως πυρήνες ατελειών γύρω από τους οποίους τα μεσογόννα μόρια θα αποπροσανατολίζονται σε σχέση με τον αρχικό προσανατολισμό τους. Στην περίπτωση αυτή οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις νανοσωματιδίων-μεσογόνων μορίων θα είναι τέτοιες ώστε η ενέργεια διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης σε κάθε περίπτωση να ελαχιστοποιείται. Αυτό επιτυγχάνεται όταν τα μεσογόννα μόρια οργανώνονται ακτινωτά γύρω από τους πυρήνες ατελειών, όπως φαίνεται στην ακόλουθη αναπαράσταση:



Εικόνα 95. Επίδραση νανοσωματιδίων ως πυρήνες ατελειών σε ένα *planar* υδροκρυσταλλικό σύστημα

Αντιλαμβανόμαστε ότι το υβριδικό σύστημα φαίνεται να διέπεται από δύο ανταγωνιστικές δράσεις, εκείνη του φαινομένου της ακυροβόλησης, η οποία εξαναγκάζει τα υδροκρυσταλλικά μόρια να λάβουν έναν προτιμητέο προσανατολισμό (αυτόν του κατευθυντή), ενισχύοντας έτσι τη νηματική φάση τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας και εκείνη των αλληλεπιδράσεων με τα νανοσωματίδια, οι οποίες ωθούν το σύστημα προς μία ισότροπη δομή, ενισχύοντας έτσι και την ισότροπική φάση.

Με τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούμε τώρα να κατανοήσουμε και την εμφάνιση της ισότροπικής φάσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία στο υβριδικό σύστημα.

Αυτό που μένει να εξηγήσουμε, είναι ο λόγος για τον οποίο φαίνεται η διασπορά των χβαντικών τελειών στο υδροκρυσταλλικό μας σύστημα να έχει επιδράσει καταστρεπτικά όχι μόνο σε τοπικό επίπεδο, αλλά και στο μακροσκοπικό μας υλικό, αν αναλογιστούμε ότι ο όγκος σκέδασης κατά *Raman* από τον οποίο λάβαμε τα αποτελέσματά μας είναι της τάξεως $\sim \mu\text{m}^3$.

Μία απάντηση στον παραπάνω προβληματισμό, θα μπορούσε να μας δώσει η εκτίμηση της μέσης απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων στο δείγμα, υποθέτοντας βέβαια ότι έχουμε επιτύχει ομοιόμορφη διασπορά. Περιμένουμε αν η απόσταση αυτή είναι συγκρίσιμη της εμβέλειας των δυνάμεων ελαστικής παραμόρφωσης των υγρών κρυστάλλων, τα αποτελέσματά μας να εξηγούνται και να είναι απολύτως λογικά.

9.7.1 Εκτίμηση μέσης απόστασης νανοσωματιδίων στο υδροκρυσταλλικό σύστημα - Σύγκριση με την εμβέλεια δυνάμεων ελαστικής παραμόρφωσης στους υγρούς κρυστάλλους

Η εκτίμηση μίας μέσης απόστασης των νανοσωματιδίων στο υδροκρυσταλλικό σύστημα, μπορεί να μας δώσει ένα μέτρο της εμβέλειας παραμόρφωσης τους πεδίου του κατευθυντή λόγω αλληλεπιδράσεων με τις χβαντικές τελείες.

Αναμένουμε, αν η εμβέλεια αυτή προκύψει συγκρίσιμη της εμβέλειας λόγω του φαινομένου της ακυροβόλησης που επιβάλλουν οι πλάκες στο σύστημα, να εξηγείται η καταστρεπτική επίδραση των νανοσωματιδίων στην τάξη του υδροκρυσταλλικού συστήματος, κάτι που θεμελιώνει τα αποτελέσματα που μας έδωσε η εξέταση του υβριδικού συστήματος μέσω φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός.

Για να κάνουμε μία εκτίμηση της μέσης απόστασης των νανοσωματιδίων στο υδροκρυσταλλικό σύστημα, θα θεωρήσουμε ότι έχουμε ιδανικά επιτύχει ομοιόμορφη διασπορά τους στο υδροκρυσταλλικό σύστημα.

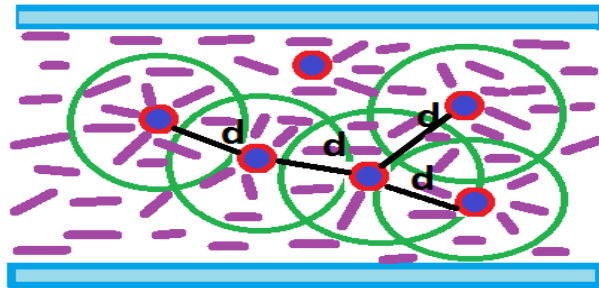
Θα θεωρήσουμε επίσης ότι σε κάθε νανοσωματίδιο αντιστοιχεί ένας όγκος υγρού κρυστάλλου, ο οποίος μπορεί να κατανέμεται σφαιρικά ή ως ένας στοιχειώδης κυβικός όγκος.

Αν λοιπόν προσδιοριστεί ο όγκος υγρού κρυστάλλου που αντιστοιχεί σε ένα νανοσωματίδιο, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε και την τυπική διάσταση του υγρού κρυστάλλου που μεσολαβεί μεταξύ δύο νανοσωματιδίων και έτσι στην ουσία θα έχουμε εκτιμήσει και τη ζητούμενη μέση απόσταση των νανοσωματιδίων στο

δείγμα.

Θα προβούμε στην εκτίμηση κάνοντας και τις δύο υποθέσεις περί σφαιρικής και κυβικής χωρικής κατανομής του κρυστάλλου , ώστε να συγκρίνουμε και τα αποτελέσματα.

Πριν προχωρήσουμε στους υπολογισμούς των μεγεθών , παραθέτουμε το ακόλουθο σχήμα που επεξηγεί απλοϊκά το συλλογισμό μας για μία σφαιρική κατανομή υγρού κρυστάλλου ανά νανοσωματίδιο :



Εικόνα 96. Υπολογισμός απόστασης d μεταξύ νανοσωματιδίων στο υβριδικό σύστημα - Αναπαράσταση σε μία διάσταση

Παραθέτουμε τα εξής στοιχεία που είναι απαραίτητα για τους υπολογισμούς μας :

- Μάζα νανοσωματιδίων στο δείγμα : $m_{NP}^{Total} = 1,45 \text{ mg}$
- Πυκνότητα συμπαγών νανοσωματιδίων πυρήνα $CdSe$ - λεπτού κελύφους ZnS : $\rho_{NP} = 5,9 \frac{g}{cm^3}$ ($\rho(CdSe)=5,816 \frac{g}{cm^3}$, $\rho(ZnS)=4,09 \frac{g}{cm^3}$)
- Διάμετρος νανοσωματιδίων : $D_{NP} = 5,2 \text{ nm}$
- Μάζα υγρού κρυστάλλου στο δείγμα : $m_{LC}^{Total} = 101 \text{ mg}$
- Πυκνότητα υγρού κρυστάλλου : $\rho_{LC} = 1 \frac{g}{cm^3}$

Ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν τα νανοσωματίδια στο δείγμα είναι :

$$V_{NP}^{Total} = \frac{m_{NP}^{Total}}{\rho_{NP}} \rightarrow$$

$$V_{NP}^{Total} = 0,25 * 10^{18} \text{ nm}^3 \quad [106]$$

Ένα νανοσωματίδιο τώρα , λόγω του σφαιρικού του σχήματος , θα έχει όγκο :

$$V_{NP}^1 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Όπου R η ακτίνα του νανοσωματιδίου ίση με $2,6 \text{ nm}$. Άρα :

$$V_{NP}^1 = 73,62 \text{ nm}^3 \quad [107]$$

Προφανώς θα ισχύει για N_{NP}^{Total} , όλικό αριθμό νανοσωματιδίων στο υβριδικό σύστημα :

$$N_{NP}^{Total} * V_{NP}^1 = V_{NP}^{Total} \rightarrow N_{NP}^{Total} = \frac{V_{NP}^{Total}}{V_{NP}^1} \rightarrow$$

$$N_{NP}^{Total} = 0,3 * 10^{16} NP_s \quad [108]$$

Για τα μόρια υγρού κρυστάλλου, ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν στο δείγμα είναι :

$$V_{LC}^{Total} = \frac{m_{LC}^{Total}}{\rho_{LC}} \rightarrow$$

$$V_{LC}^{Total} = 101 * 10^{18} nm^3 \quad [109]$$

Η μάζα ενός μορίου υγρού κρυστάλλου, θα είναι $M_r * m_p$, δηλαδή η μοριακή μάζα επί τη μάζα πρωτονίου. Προκύπτει :

$$m_{LC}^1 = 7,8 * 10^{-22} g \quad [110]$$

Συνεπώς, ο όγκος ενός μορίου υγρού κρυστάλλου θα είναι :

$$V_{LC}^1 = \frac{m_{LC}^1}{\rho_{LC}} \rightarrow$$

$$V_{LC}^1 = 0,78 nm^3 [111]$$

Αντίστοιχα με πριν,

$$N_{LC}^{Total} * V_{LC}^1 = V_{LC}^{Total} \rightarrow N_{LC}^{Total} = \frac{V_{LC}^{Total}}{V_{LC}^1} \rightarrow$$

$$N_{LC}^{Total} = 1,3 * 10^{20} LC_s \quad [112]$$

Από τις σχέσεις [108] και [112], βρίσκουμε ότι :

$$\frac{N_{LC}^{Total}}{N_{NP}^{Total}} = 43333 \quad [113]$$

Άρα αντιστοιχούν 43333 μόρια υγρού κρυστάλλου ανά νανοσωματίδιο. Ο όγκος που καταλαμβάνουν αυτά τα μόρια υγρού κρυστάλλου θα είναι :

$$V_{LC}^{43333} = 43333 * V_{LC}^1 = 33800 nm^3$$

Συνεπώς η διάσταση του όγκου αυτού και τελικά η μέση απόσταση νανοσωματιδίων στο υβριδικό σύστημα, για κυβική κατανομή του όγκου, θα είναι :

$$d_{interNP}^{mean} \simeq 32,33 nm$$

Θεωρώντας τώρα ότι ο όγκος αυτός κατανέμεται σφαιρικά συμμετρικά γύρω από κάθε νανοσωματίδιο θα ισχύει :

$$\frac{4}{3} \pi d^3 = 33800 nm^3 \rightarrow$$

$$d_{interNP}^{mean} \simeq 20, 1nm$$

Και στις δύο περιπτώσεις , λαμβάνουμε αποτελέσματα ίδιας τάξης μεγέθους για τη μέση απόσταση των νανοσωματιδίων στο δείγμα.

Είμαστε σε αυτή τη φάση σε θέση να σχολιάσουμε τα αποτελέσματα:

Για υδροκρυσταλλικά συστήματα στα οποία δεν επιβάλλονται εξωτερικά πεδία , η διαμόρφωση του πεδίου του κατευθυντή επιβάλεται από τις πλάκες πολυμερικού που περιορίζουν το σύστημα.

Στην περίπτωση όπου έχουμε *planar* γεωμετρία οι πλάκες διαμορφώνουν εξολοκλήρου θα λέγαμε το πεδίο του κατευθυντή υπερτερώντας των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και το φαινόμενο της αγκυροβόλησης είναι ισχυρό (*strong anchoring effect*) , αν μεταφράσουμε την εμβέλεια της ισχυρής αγκυροβόλησης σε μονάδες μήκους τότε αυτή θα δίδεται από τη σχέση $\xi = \frac{K}{W}$, όπου K η σταθερά ελαστικής παραμόρφωσης , για νηματικούς υγρούς κρυστάλλους $\sim 10^{-6} Nm$, και W η ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω αγκυροβόλησης , $\sim 10^{-3} \frac{Joule}{m^2}$, για ισχυρή αγκυροβόληση και $\sim 10^{-7} \frac{Joule}{m^2}$ για ασθενή αγκυροβόληση.

Βλέπουμε λοιπόν ότι στην περίπτωση της *planar* γεωμετρίας η εμβέλεια της ισχυρής αγκυροβόλησης σε μονάδες μήκους , είναι της τάξεως του *nm* , δηλαδή συγκρίσιμη της απόστασης των νανοσωματιδίων που υπολογίσαμε. Άρα καθότι τα νανοσωματίδια ευνοούν μία ισοτροπική κατανομή του πεδίου του κατευθυντή γύρω από την επιφάνειά τους , η διασπορά που έχει επιτευχθεί για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση είναι ικανή να διαλύσει την τάξη στο *bulk* σύστημα , όπως και αποδείξαμε πειραματικώς.

Μία τελευταία παρατήρηση που αξίζει να κάνουμε είναι , ότι στην περίπτωση ομοιοτροπικής γεωμετρίας , επειδή οι διευθύνσεις x και y , κάθετες ως προς τον κύριο μοριακό άξονα είναι σχεδόν ισοδύναμες λόγω συμμετρίας των μορίων. Τα νανοσωματίδια που εισέρχονται στο σύστημα έρχονται αντιμέτωπα με μία ισοτροπική κατάσταση , όπως αυτή που «αρέσκονται» να επιβάλλουν και τα ίδια. Αυτό μάλλον εξηγεί το γεγονός ότι στην ομοιοτροπική γεωμετρία του υβριδικού συστήματος δεν παρατηρούμε ιδιαίτερες αλλαγές στη συμπεριφορά , σε σχέση με το καθαρό υδροκρυσταλλικό σύστημα.

Κεφάλαιο 10

Συμπεράσματα - Εφαρμογές - Μελλοντικοί Στόχοι

10.1 Συμπεράσματα-Καινοτομίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία , αξίζει να αναφερθούμε συνολικά στα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε σε όλα τα στάδια , στα νέα δεδομένα που εισάγαμε καθώς και στους μελλοντικούς μας στόχους τόσο για τη βασική έρευνα όσο και για το πεδίο των εφαρμογών.

Η βασική καινοτομία που εισάγαμε είναι ο χαρακτηρισμός του υγρού κρυστάλλου $4 - n - \text{pentyl}oxyphenyl4 - n - \text{octyl}oxybenzoate$ ως προς την τάξη του , μέσω πειραματικών δεδομένων και φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός αλλά και διπλοθλαστικότητας , μιας και δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για την περιγραφή της τάξης του συγκεκριμένου υλικού.

Η τάξη η οποία ποσοτικοποιείται μέσω των παραμέτρων τάξης , για τα πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* , υπολογίστηκε προσδιορίζοντας τους λόγους αποπόλωσης τριών κορυφών κανονικών τρόπων ταλάντωσης του κύριου μοριακού άξονα του υπό μελέτη μορίου. Η ανάδειξη των παραμέτρων τάξης έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που πρότεινε ο *Jen* το 1979 [12] και η οποία είχε ήδη αναδειχτεί ως μία πολύ ικανοποιητική μέθοδο για την παράμετρο τάξης $\langle P2 \rangle$ η οποία αποτελεί και τη βαθμωτή παράμετρο τάξης που πραγματεύονται όλες οι στατιστικές και ημιεμπειρικές θεωρίες. Από τη μέθοδο του *Jen* προδιορίστηκε επίσης και η παράμετρος τάξης $\langle P4 \rangle$ για την οποία μάλλον τα αποτελέσματα δεν είναι ιδιαίτερα ρεαλιστικά λόγω των υποθέσεων που γίνονται για την ανάδειξη της , κάτι βέβαια που είχε ήδη επισημανθεί και σε άλλες αντίστοιχες πειραματικές δουλειές και έτσι δε μας εκπλήσσει.

Εστιάζοντας λοιπόν στην παράμετρο τάξης $\langle P2 \rangle$, όπως αυτή προσδιορίστηκε για το μόριο $4 - n - \text{pentyl}oxyphenyl4 - n - \text{octyl}oxybenzoate$, από πειραματικά

δεδομένα *Raman* και σύμφωνα με τη μέθοδο του *Jen* , τα αποτελέσματά μας για τη μελέτη της θερμοκρασιακής εξέλιξης της εντός της νηματικής φάσης , είναι πολύ ικανοποιητικά , καθώς δίνουν τη σωστή και αναμενόμενη φθίνουσα συμπεριφορά της παραμέτρου με τη θερμοκρασία ενώ επίσης οι τιμές κυμαίνονται σε αναμενόμενα όρια.

Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων μας για την παράμετρο τάξης , ισχυροποιήθηκε μελετώντας την εξέλιξη της παραμέτρου τάξης για τον καθαρό υγρό κρύσταλλο και με πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας τα οποία λάβαμε διεξάγοντας πειράματα μικροσκοπίας πολωμένου φωτός.

Τα αποτελέσματα των δύο πειραματικών μεθόδων για την παραμετρο τάξης είναι σε ικανοποιητική συμφωνία αν και η μέθοδος *Raman* θεωρείται πολύ πιο έγκυρη και ακριβής.

Από τα πειραματικά δεδομένα *Raman* και διπλοθλαστικότητας για την παράμετρο τάξης , εκτιμήσαμε επίσης τη μέση μοριακή πολωσιμότητα και την ανισοτροπία της πολωσιμότητας χρησιμοποιώντας την ημιεμπειρική μέθοδο του *Vuks* , η οποία έχει εν γένει επισημανθεί ότι προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα για υγοκρυσταλλικά συστήματα. Και πάλι τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά.

Για να ισχυροποιήσουμε περαιτέρω τα αποτελέσματά μας , εκτιμήσαμε την παράμετρο τάξης , τη μέση μοριακή πολωσιμότητα και την ανισοτροπία της πολωσιμότητας , από βιβλιογραφικά δεδομένα , χρησιμοποιώντας μόνο τη μοριακή δομή του υγρού κρυστάλλου , σύμφωνα με τη μέθοδο μοριακών δονήσεων [11] και τα αποτελέσματα που εξήχθησαν ήταν αρκετά κοντά στα πειραματικά.

Τα αποτελέσματά μας για το καθαρό υγοκρυσταλλικό σύστημα , ολοκληρώθηκαν κάνοντας μία πρόβλεψη των συντελεστών του αναπτύγματος *Landau* για την ελεύθερη ενέργεια με γραφική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία από μετρήσεις διπλοθλαστικότητας. Επιλέξαμε τη μέθοδο αυτή έναντι της *Raman* καθώς λόγω της ευκολίας της , μπορούσαμε να λάβουμε αρκετά σημεία κοντά στην περιοχή της μετάπτωσης φάσης $I - N$, κατί που είναι αρκετά χρονοβόρο στις μετρήσεις *Raman*.

Θέλοντας τώρα να εξετάσουμε τις δυνατότητες του υπό μελέτη υγρού κρυστάλλου για το πεδίο των εφαρμογών , εξετάσαμε σε επίπεδο βασικής έρευνας την επίδραση χβαντικών τελειών πυρήνα-κελύφους *CdSe - ZnS* σε συγκέντρωση 1,44% κατά βάρος υγρού κρυστάλλου , στην τάξη του υγοκρυσταλλικού συστήματος. Η μελέτη αυτή αφορούσε την εξέταση της παραμέτρου τάξης με τη θερμοκρασία εντός της νηματικής φάσης και επιτεύχθηκε διεξάγοντας πειράματα φασματοσκοπίας *Raman* πολωμένου φωτός όπως υποδεικνύει η μέθοδος του *Jen*.

Τα πειράματα μας έδειξαν ότι η συγκεκριμένη συγκέντρωση χβαντικών τελειών επέδρασε καταστρεπτικά σε μεγάλο βαθμό στην τάξη του συστήματος.

Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων πιστοποιήθηκε κάνοντας μία εκτίμηση της μέσης απόστασης των νανοσωματιδίων στο υβριδικό σύστημα και συγκρίνοντας την με την εμβέλεια των δυνάμεων παραμόρφωσης στους υγρούς κρυστάλλους.

Παρόλο λοιπόν που η συγκεκριμένη συγκέντρωση νανοσωματιδίων φαίνεται να μη μας ικανοποιεί σε επίπεδο εφαρμογών , η μελέτη της φυσικής που διέπει το υβριδικό σύστημα μας έδωσε εντούτοις πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα καθώς επίσης και το έναυσμα να θέσουμε τους μελλοντικούς μας στόχους.

10.2 Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων και νανοσύνθετων υβριδικών υδροκρυσταλλικών συστημάτων

Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή των υγρών κρυστάλλων είναι στο πεδίο των οπτοηλεκτρονικών διατάξεων και αφορά κυρίως τις οθόνες υγρών κρυστάλλων (*Liquid Crystal Displays* ή *LCDs*).

Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της βιομηχανίας για τα υδροκρυσταλλικά υλικά στο πεδίο των οπτοηλεκτρονικών σχετίζεται κυρίως με την εξέχουσα απόκριση των υδροκρυσταλλικών υλικών σε ηλεκτρομαγνητικά πεδία, καθώς και στις οπτικές ιδιότητες των ανισοτροπικών αυτών υλικών.

Εκτός από τις οθόνες βέβαια, οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούν και υποψήφια υλικά στην τεχνολογία αισθητήρων, στο πεδίο των ιατρικών απεικονίσεων, στη φαρμακευτική και την κοσμητολογία αλλά ακόμα χρησιμοποιούνται και ως εργαστηριακά μοντέλα αστροφυσικής για τη θεμελίωση θεωριών που αφορούν το νεότερο σύμπαν καθώς έχει βρεθεί ότι οι ιδιότητες των μανδύων των αστέρων νετρονίων προσομοιάζουν αυτές των υδροκρυσταλλικών υλικών.

Παρακάτω θα αναφερθούμε συνοπτικά σε κάποιες από τις παραπάνω εφαρμογές και θα θέσουμε επιπλέον την ανάγκη αναζήτησης βελτιωμένων υδροκρυσταλλικών υλικών που θα βασίζονται στη νανοτεχνολογία και τα οποία θα εξυπηρετούν τις ανάγκες τόσο της βιομηχανίας, όσο και του κοινωνικού συνόλου για εξοικονόμηση ενέργειας.

10.2.1 Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων στις οθόνες

Πριν προχωρήσουμε στη σύντομη περιγραφή της αρχής λειτουργίας των οθονών υγρών κρυστάλλων είναι σημαντικό να εξετάσουμε συνοπτικά την απόκριση των υλικών αυτών σε εξωτερικά πεδία.

Όπως πλέον έχουμε κατανοήσει, οι υγροί κρύσταλλοι εμφανίζουν τάξη προσανατολισμού μακράς εμβέλειας, όποτε αν σκεφτούμε ένα νηματικό υγρό κρύσταλλο σε *planar* γεωμετρία, τότε τα μόρια του υγρού κρυστάλλου θα προσανατολίζονται παράλληλα στις πλάκες που τα περιορίζουν. Αν σε μία τέτοια γεωμετρία επιβάλλουμε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό (ή μαγνητικό) πεδίο, για κάποιες εντάσεις δε θα παρατηρούμε καμία αλλαγή στο σύστημα, όταν όμως το πεδίο λάβει μία κρίσιμη τιμή, τότε τα μόρια του κρυστάλλου θα αρχίσουν να στρέφονται και για θετική διηλεκτρική ανισοτροπία, θα τείνουν να παραλληλιστούν με τη διεύθυνση του επιβαλλόμενου πεδίου. Λόγω συμμετρίας της γεωμετρίας, η στροφή των μορίων αρχίζει από το μέσο του δείγματος, ενώ κοντα στις πλάκες συνεχίζουν να επικρατούν οι ροπές που αυτές επιβάλλουν. Σε κάποια τιμή πεδίου, προφανώς μεγαλύτερου της κρίσιμης έντασης, όλα τα μόρια στο σύστημα θα έχουν παραλληλιστεί με το εξωτερικό πεδίο. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο του *Frederickz*.

As δούμε τώρα τι συμβαίνει στις οθόνες υγρών κρυστάλλων :

Στις οθόνες υγρών κρυστάλλων, οι υγροί κρύσταλλοι τοποθετούνται μεταξύ δύο γυάλινων πλακών που απέχουν μικρή απόσταση μεταξύ τους.

Κάθε γυάλινη πλάκα , έχει χαραγμένες αυλακώσεις παράλληλες μεταξύ τους , άλλα κάθετες σε σχέση με την άλλη γυάλινη πλάκα. Όταν ο υγρός κρύσταλλος τοποθετηθεί λοιπόν μεταξύ αυτών των πλακών , λόγω της ρευστής του φύσης , λαμβάνει τη γεωμετρία που αυτές του επιβάλλουν , όμως λόγω του ότι αυτές διαγέτουν κάθετες μεταξύ τους αυλακώσεις , στο μεσοδιάστημα μεταξύ των πλακών , ο υγρός κρύσταλλος αποκτά μία ελικοειδή δομή.

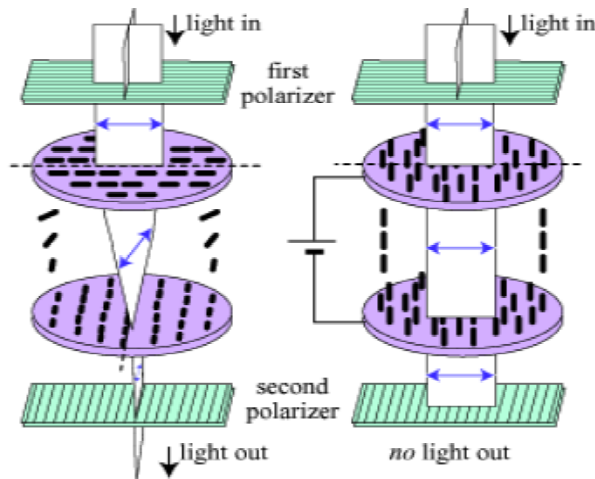
Καταλαβαίνουμε ότι αν φως αλληλεπιδράσει με μία τέτοια διάταξη , το επίπεδο πόλωσής του θα στραφεί κατά 90° , συνεπώς αν τοποθετήσουμε εκατέρωθεν των πλακών δύο διασταυρωμένους πολωτές , λόγω της στροφής φάσης του φωτός , το φως που περνάει από τον πολωτή εισόδου , θα διέρχεται και από τον πολωτή εξόδου.

Σύμφωνα με όσα αναφέραμε στην εισαγωγή αυτής της υποενότητας , αν επιβάλλουμε κατάλληλης έντασης εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στον υγρό κρύσταλλο , μπορούμε να στρέψουμε το πεδίο του κατευθυντή παράλληλα στο διάνυσμα του πεδίου και έτσι να αποκόψουμε τη διέλευση του φωτός από τον πολωτή εξόδου.

Από τα παραπάνω , αντιλαμβανόμαστε σε γενικές γραμμές τη λειτουργία των ασπρόμαυρων οθονών υγρών κρυστάλλων. Προσθέτοντας περισσότερα ηλεκτρόδια και αυλακώσεις μπορούμε επιπλέον ρυθμίζοντας την ένταση του φωτός να λαμβάνουμε και τις διάφορες αποχρώσεις του γκρι , ενώ χρησιμοποιώντας και κατάλληλα φίλτρα με τις βασικές χρωματικές αποχρώσεις μπορούμε να έχουμε και έγχρωμη απεικόνιση.

Τις οθόνες υγρών κρυστάλλων , τις συναντάμε σε κινητά τηλέφωνα , τηλεοράσεις , βιντεοκάμερες , ψηφιακά ρολόγια , σε οθόνες διατάξεων και γενικά στις περιπτώσεις που μας ενδιαφέρει να έχουμε μία λεπτή και ελαφριά οθόνη.

Παρακάτω παραθέτουμε μία σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας οθονών υγρών κρυστάλλων :



Εικόνα 97. Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας οθονών υγρών κρυστάλλων *LCDs*

10.2.2 Εφαρμογές υγρών κρυστάλλων στην ιατρική

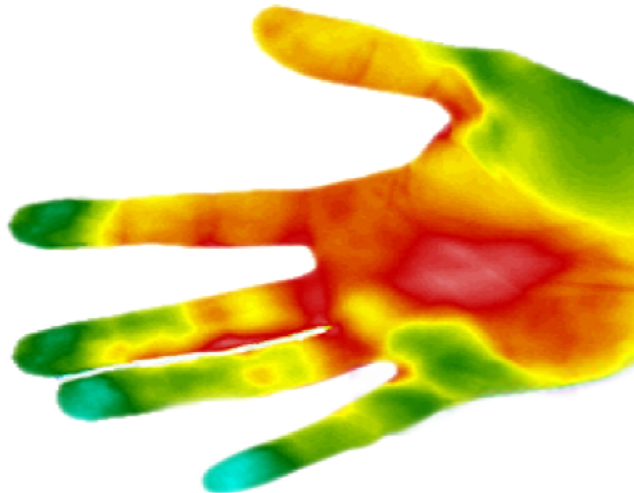
Μία από τις βασικές εφαρμογές των υγρών κρυστάλλων στο πεδίο της απεικόνισης για διαγνωστικούς σκοπούς είναι η θερμογραφία με υγρούς κρυστάλλους.

Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι είναι θερμοχρωμικά υλικά , δηλαδή υλικά τα οποία αλλάζουν χρώμα με τη θερμοκρασία.

Σε πολλές περιπτώσεις , οι υγιείς σε σχέση με δυσλειτουργικούς ιστούς εμφανίζουν διαφορά θερμοκρασίας , άρα με τη βοήθεια της θερμογραφίας με υγρούς κρυστάλλους μπορούμε να οπτικοποιήσουμε διάφορες δυσλειτουργίες.

Σε τέτοιες εφαρμογές χρησιμοποιούνται συνήθως χειρικοί θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι με γνωστή χρωματική απόκριση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η τεχνική της θερμογραφίας με υγρούς κρυστάλλους , προσφέρει καλή διακριτική ικανότητα τάξεως του μικρομέτρου , καθώς και αρκετά υψηλή ακρίβεια σε θερμοκρασιακές αλλαγές.



Εικόνα 98. Απεικόνιση παλάμης με θερμογραφία υγρών κρυστάλλων

10.2.3 Συνεισφορά υβριδικών συστημάτων υγρών κρυστάλλων-νανοσωματιδίων στο πεδίο των εφαρμογών

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των υγρών κρυστάλλων στο πεδίο των εφαρμογών και πάντα σε σύμπραξη με τις ανάγκες της κοινωνίας και της βιομηχανίας , έχει επικρατήσει τα τελευταία χρόνια η ενίσχυση υγρών κρυστάλλων με νανοσωματίδια.

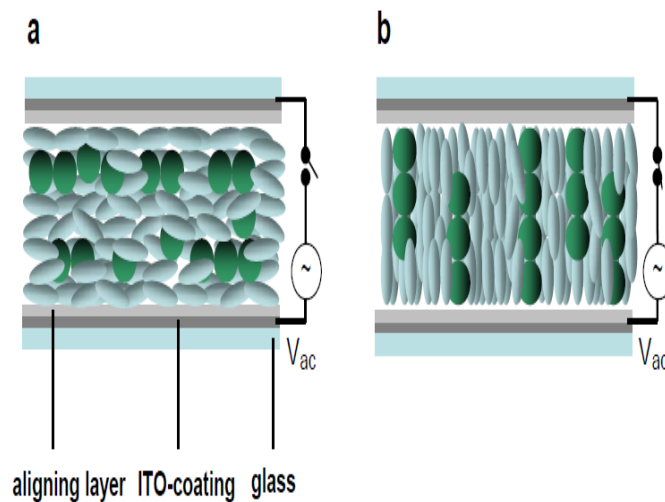
Τα νανοσωματίδια έχουν επιλεχθεί καθώς τα φαινόμενα που διέπουν την ύλη στη νανοκλίμακα μπορούν τα προσδώσουν βελτιωμένες ιδιότητες στα μακροσκοπικά υλικά τα οποία ενισχύουν , και σε συνδυασμό με τις μοναδικές ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων , να οδηγήσουν σε «νέα» υλικά μεγάλου ενδιαφέροντος.

Προηγουμένως , αναφερθήκαμε στις δυνατότητες για εφαρμογές που προσφέρουν οι υγροί κρύσταλλοι στο πεδίο των ηλεκτρονικών και της απεικόνισης , έχει στις μέρες μας πιστοποιηθεί ότι η κατάλληλη διασπορά νανοσωματιδίων σε υγροκρυσταλλικά συστήματα μπορεί να τόσο την οπτικοποίηση όσο και την απόκριση των συστημάτων σε εξωτερικά πεδία.

Οι υγροί κρύσταλλοι λόγω της τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας που τους χαρακτηρίζει είναι ιδανικά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την οργάνωση νανοσωματιδίων σε κατάλληλες δομές , όπως μονοδιάστατες αλυσίδες.

Λόγω της τάξης προσανατολισμού μακράς εμβέλειας των υγρών κρυστάλλων , η διεύθυνση του κατευθυντή στην ουσία είναι και αυτή που «οδηγεί» τα νανοσωματίδια να οργανωθούν [25]. Στο πειραματικό μας μέρος είδαμε εντούτοις ότι τα νανοσωματία πολλές φορές δημιουργούν τοπολογικές ατέλειες , γύρω από τις οποίες καταστρέφεται η τάξη του υγρού κρυστάλλου , άρα είναι πολύ σημαντική η ομοιόμορφη διασπορά και η επιλογή της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων , ώστε να προσδώσουμε νέες βελτιωμένες ιδιότητες , διατηρώντας όμως και τα χαρακτηριστικά του υγρού κρυστάλλου που μας είναι απαραίτητα (τάξη προσανατολισμού).

Έχει βρεθεί ότι με την επίτευξη καλής διασποράς και κατάλληλης συγκέντρωσης αγώγιμων και ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων ή νανοσωλήνων άνθρακα το σύστημα αποκρίνεται γρηγορότερα στα εξωτερικά πεδία και άρα απαιτούνται μικρότερες τάσεις από ότι στα καθαρά υγροκρυσταλλικά συστήματα [26], συνέπως με αυτόν τον τρόπο εξοικονομούμε ενέργεια και άρα προσφέρουμε διατάξεις με οικονομικότερη ενεργειακή κατανάλωση [27]. Παρακάτω παραθέτουμε μία εικόνα που δείχνει την απόκριση ενός νηματικού υγρού κρυστάλλου με ημιαγώγιμες χβαντικές τελείες στην εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου εξωτερικού πεδίου :



Εικόνα 99. Απόκριση υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου-νανοσωματιδίων σε εξωτερικό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο [25]

Η διασπορά νανοσωματιδίων , όπως κβαντικές τελείες με δυνατότητα φθορισμού , είναι πολύ σημαντική και για το πεδίο των απεικονίσεων. Εδώ το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού που διέπει την ύλη στη νανοκλίμακα και σχολιάσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο μας προσφέρει τη δυνατότητα εκπομπής υψηλότερης ενέργειας φωτονίων που σχετίζονται με τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις των εξιτονίων , άρα και ισχυρότερη απεικονιστική εμβέλεια.

10.3 Μελλοντικοί στόχοι

Όλοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία , έχοντας καταλήξει στα βασικά συμπεράσματα και έχοντας αναφερθεί παράλληλα στις ανάγκες της έρευνας και της τεχνολογίας , είμαστε σε θέση να θέσουμε τους μελλοντικούς μας στόχους.

Συγκεκριμένα δείξαμε ότι η συγκέντρωση 1,44% ωτ κβαντικών τελειών $CdSe-ZnS$ στον υγρό κρύσταλλο δρα καταστρεπτικά στην τάξη προσανατολισμού , άρα ένας μελλοντικός στόχος μας είναι η δοκιμή χαμηλότερης συγκέντρωσης νανοσωματιδίων η οποία να μην επιδράσει σε τέτοιο βαθμό καταστρεπτικά και άρα να μπορεί μελλοντικά να χρησιμοποιηθεί και στο πεδίο των εφαρμογών.

Ένας ακόμη ενδιαφέρον στόχος μας είναι η μελέτη της τάξης προσανατολισμού στις σημηκτικές υδροκρυσταλλικές φάσεις καθώς και η εξέταση της αλληλεπίδρασης των κβαντικών τελειών με τα σημηκτικά επίπεδα.

Παράρτημα Α΄

Χαρακτηριστικά Υγρού κρυστάλλου

*4 – n – pentyloxyphenyl*4 – n – *octyloxybenzoate*

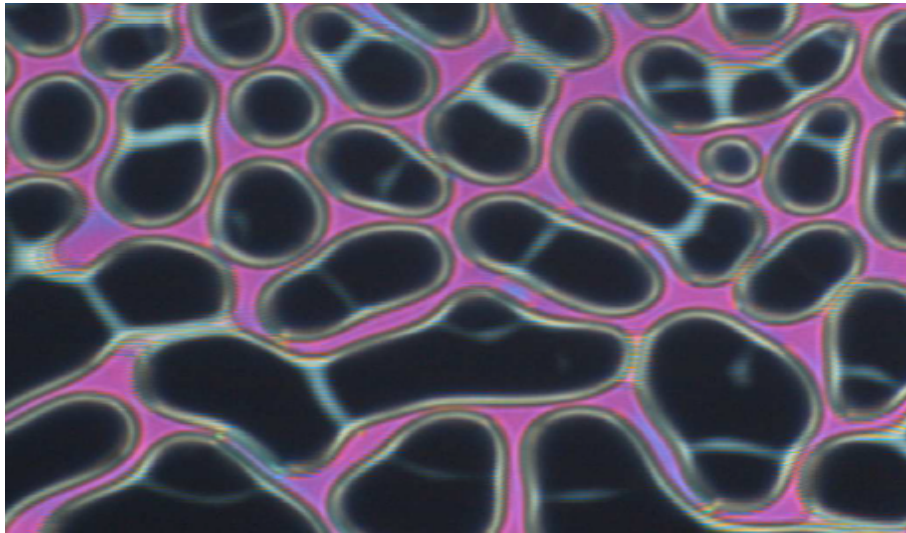
- Μοριακός Τύπος : $C_{26}H_{36}O_4$
- Μοριακή Μάζα : 412,562 Da
- Μονοισοτοπική Μάζα : 412,261353 Da
- Πυκνότητα : $1,0 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$
- Σημείο Βρασμού : $533,8 \pm 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$ υπό πίεση 760 mm.Hg
- Ενθαλπία Εξάτμισης : $81,0 \pm 3,0 \text{ kJoule/mol}$
- Δείκτης Διάθλασης : 1,519
- Πολωσιμότητα : $48,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
- Επιφανειακή Τάση : $37,5 \pm 3,0 \text{ dyne/cm}$
- Μοριακός Όγκος : $402,4 \pm 3,0 \text{ cm}^3$

[http : //www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)

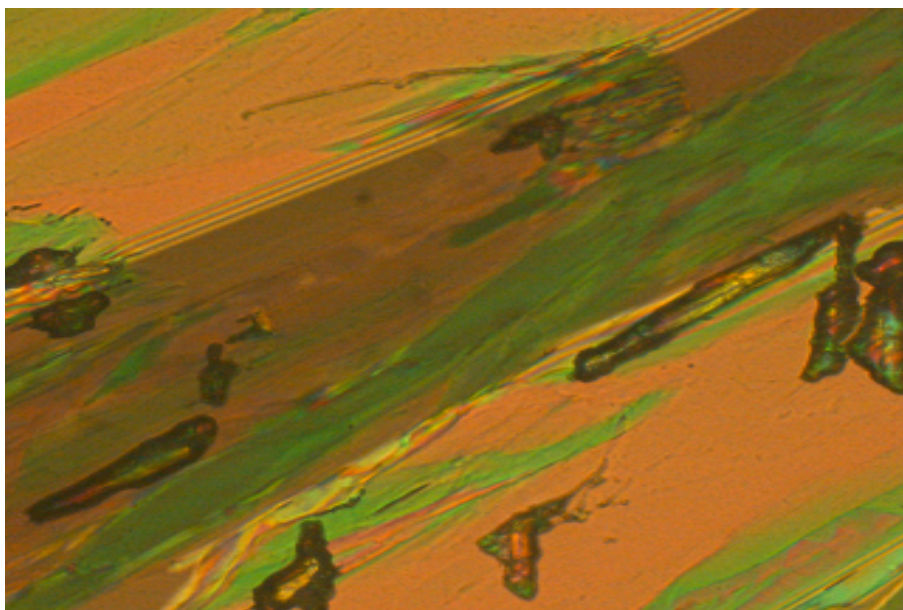
Παράρτημα Β΄

Εικόνες πολωτικής
μικροσκοπίας υγρού
κρυστάλλου

*4 - n - pentyloxyphenyl 4 - n -
octyloxybenzoate*



Εικόνα 100. Μετάβαση Ισότροπη - Νηματική υγρού κρυστάλλου
4 - n - pentyloxyphenyl 4 - n - octyloxybenzoate



Εικόνα 101. Κρύσταλλος 4 - *n* - *pentyloxyphenyl*4 - *n* - *octyloxybenzoate* σε στερεά κρυσταλλική φάση

Παράρτημα Γ'

Παράρτημα Αντισταθμιστή *Berek*

$i(^{\circ})$	0	2	4	6	8
0	-	4.484	5.086	5.438	5.688
1	5.882	6.040	6.174	6.290	6.392
2	6.484	6.566	6.642	6.712	6.776
3	6.836	6.892	6.945	6.994	7.041
4	7.086	7.128	7.169	7.207	7.244
5	7.280	7.314	7.346	7.378	7.908
6	7.438	7.466	7.494	7.521	7.547
7	7.527	7.596	7.620	7.643	7.666
8	7.688	7.707	7.730	7.750	7.770
9	7.790	7.809	7.828	7.896	7.864
10	7.781	7.898	7.915	7.932	7.948
11	7.964	7.980	7.995	8.010	8.025
12	8.039	8.054	8.068	8.082	8.095
13	8.109	8.122	8.135	8.148	8.166
14	8.173	8.185	8.198	8.210	8.221
15	8.233	8.244	8.256	8.267	8.278
16	8.289	8.300	8.310	8.321	8.331
17	8.341	8.352	8.361	8.371	8.381
18	8.391	8.400	8.410	8.419	8.429
19	8.438	8.447	8.456	8.465	8.473
20	8.482	8.491	8.499	8.508	8.516
21	8.524	8.532	8.541	8.549	8.557

22	8.564	8.572	8.580	8.588	8.595
23	8.603	8.6107	8.618	8.625	8.632
24	8.640	8.647	8.654	8.661	8.668
25	8.867	8.682	8.689	8.695	8.702
26	8.709	8.715	8.722	8.728	8.735
27	8.741	8.748	8.754	8.760	8.766
28	8.773	8.779	8.785	8.791	8.797
29	8.803	8.809	8.815	8.820	8.826
30	8.832	8.838	8.843	8.849	8.855
31	8.860	8.866	8.871	8.877	8.882
32	8.888	8.893	8.898	8.904	8.909
33	8.914	8.919	8.924	8.929	8.935
34	8.940	8.945	8.950	8.955	8.960
35	8.965	8.969	8.974	8.979	8.980
36	8.989	8.993	8.998	9.003	9.007
37	9.012	9.017	9.021	9.026	9.030
38	9.035	9.039	9.044	9.048	9.053
39	9.057	9.062	9.066	9.070	9.075
40	9.079	9.083	9.087	9.092	9.096
41	9.100	9.104	9.108	9.112	9.116
42	9.120	9.124	9.128	9.132	9.136
43	9.140	9.144	9.148	9.152	9.156
44	9.160	9.164	9.168	9.172	9.175
45	9.179	9.183	9.187	9.190	9.194
46	9.198	9.201	9.205	9.209	9.212

47	9.216	9.220	9.223	9.927	9.930
48	9.234	9.237	9.241	9.244	9.248
49	9.251	9.255	9.258	9.262	9.265
50	9.268	9.272	9.275	9.278	9.282
51	9.285	9.288	9.292	9.295	9.298
52	9.301	9.305	9.308	9.311	9.314
53	9.318	9.321	9.329	9.327	9.330
54	9.333	9.336	9.339	9.343	9.346
55	9.349	9.352	9.355	9.358	9.361
56	9.364	9.367	9.370	9.373	9.376
57	9.379	9.382	9.389	9.387	9.390
58	9.393	9.396	9.399	9.402	9.405
59	9.407	9.410	9.413	9.416	9.419
60	9.421	9.424	9.427	9.430	9.432
61	9.435	9.438	9.441	9.443	9.446
62	9.448	9.451	9.454	9.456	9.459
63	9.462	9.464	9.467	9.469	9.472

Πίνακας 22. Τιμές $\log f(2i)$

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	000	004	009	013	017	021	025	029	033	027
11	041	045	049	053	057	061	064	068	072	076
12	079	083	086	090	093	097	100	104	107	111
13	114	117	121	124	127	130	134	137	140	143
14	146	149	152	155	158	161	164	167	170	173
15	176	179	181	185	188	190	193	196	199	201
16	204	207	210	212	215	217	220	223	225	228
17	230	233	236	238	241	243	246	248	250	253
18	255	258	260	262	265	267	270	272	274	276
19	279	281	283	286	288	290	292	294	297	299
20	301	303	305	307	310	312	314	316	318	320
21	322	324	326	328	330	332	335	336	338	340
22	342	344	346	348	350	352	354	356	358	360
23	362	364	365	367	369	371	373	375	377	378
24	380	382	384	386	387	389	391	393	394	396
25	398	400	401	403	405	407	408	410	412	413
26	415	417	418	420	422	423	425	427	428	430
27	431	433	435	436	438	439	441	442	444	446
28	447	449	450	452	453	455	456	458	459	461
29	462	464	465	467	468	470	471	473	474	476
30	477	479	480	481	483	484	486	487	489	490
31	491	493	494	496	497	498	500	501	502	504

32	505	507	508	509	511	512	513	515	516	517
33	519	520	521	522	524	525	526	528	529	530
34	531	533	534	535	537	538	539	540	542	543
35	544	545	547	548	549	550	551	553	554	555
36	556	558	559	560	561	562	562	565	566	567
37	568	569	571	572	573	574	575	576	577	578
38	580	581	582	583	584	585	587	588	589	590
39	591	592	593	594	595	597	598	599	600	601
40	602	603	604	605	606	607	609	610	611	612
41	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622
42	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632
43	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642
44	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652
45	653	654	655	656	657	659	659	660	661	662
46	663	664	665	666	667	668	669	669	670	671
47	672	673	674	675	676	677	678	679	679	680
48	681	682	683	684	685	686	687	688	688	689
49	690	691	692	693	694	695	695	696	697	698
50	699	700	701	702	702	703	704	705	706	707
51	708	708	709	710	711	712	713	713	714	717
52	716	717	719	718	719	720	721	722	723	723

53	724	725	726	727	728	728	729	730	731	732
54	732	733	734	735	736	736	737	738	739	740
55	740	741	742	743	744	744	745	746	747	747
56	748	749	750	751	751	752	753	754	754	755
57	756	757	757	758	759	760	760	761	762	763
58	763	764	765	766	766	767	768	769	769	770
59	771	772	772	773	774	775	775	776	777	777
60	778	779	780	780	781	782	782	783	784	785
61	785	786	787	787	788	789	790	790	791	791
62	792	793	794	794	795	796	797	797	798	799
63	799	800	801	801	802	803	803	804	805	805
64	806	807	808	808	809	810	810	811	812	812
65	813	814	814	815	816	816	817	818	818	819
66	820	820	821	822	822	823	823	824	825	825
67	826	827	827	828	829	829	830	831	831	832
68	833	833	834	834	835	846	836	837	838	838
69	839	839	840	841	841	842	843	843	844	844
70	845	846	846	847	848	849	849	849	850	851
71	851	852	852	853	854	854	855	856	856	857
72	857	858	859	859	860	860	861	862	862	863
73	863	864	865	865	866	866	867	867	868	869
74	869	870	870	871	872	872	873	873	874	874

75	875	876	876	877	877	878	879	879	880	880
76	881	881	882	883	883	884	884	885	885	886
77	886	887	888	888	889	889	890	890	891	892
78	892	893	893	894	894	895	895	896	897	897
79	898	898	899	899	900	900	901	901	902	903
80	903	904	904	905	905	906	906	907	907	908
81	908	909	910	910	911	911	912	912	913	913
82	914	914	915	915	916	916	917	918	918	919
83	919	920	920	921	921	922	922	923	923	924
84	924	925	925	926	926	927	927	928	929	929
85	929	930	930	931	931	932	932	933	933	934
86	934	935	936	936	937	937	938	938	939	939
87	940	940	941	941	942	942	942	943	943	944
88	944	945	945	946	946	947	947	948	948	949
89	949	950	950	951	951	952	952	953	953	954
90	954	955	955	956	956	957	957	958	958	959
91	959	960	960	960	961	961	962	962	963	963
92	964	964	965	965	966	966	967	967	968	968
93	968	969	969	970	970	971	971	972	972	973
94	973	974	974	975	975	975	976	976	977	977
95	978	978	979	979	980	980	980	981	981	982
96	982	983	983	984	984	985	985	985	986	986

97	987	987	988	988	989	989	989	990	990	991
98	991	992	992	993	993	993	994	994	995	995
99	996	996	997	997	997	998	998	999	999	000

Πίνακας 23. Λογάριθμοι φυσικών αριθμών

$i(^{\circ})$	0	2	4	6	8
0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.5
1	0.8	1.1	1.5	1.9	2.5
2	3.0	3.7	4.4	5.1	6.0
3	6.9	7.8	8.8	9.9	11.0
4	12.2	13.4	14.7	16.1	17.5
5	19.0	20.6	22.2	23.9	25.6
6	27.4	29.3	31.2	33.2	35.2
7	37.3	39.5	41.7	44.0	46.4
8	48.4	51.2	53.7	56.3	58.9
9	61.6	64.4	67.2	70.1	73.1
10	76.1	79.1	82.3	85.5	88.7
11	92.0	95.4	98.8	102.3	105.9
12	109.5	113.2	116.9	120.7	124.6
13	128.5	132.5	136.5	140.6	144.8
14	149.0	153.3	157.6	162.0	166.5
15	171.0	175.6	180.2	184.9	189.6

16	194.5	199.3	204.3	209.3	214.4
17	219.5	224.6	229.9	235.2	240.5
18	245.9	251.4	257.0	262.6	268.2
19	273.9	279.7	285.5	291.4	297.4
20	303.4	309.5	315.6	321.8	328.1
21	334.4	340.7	347.2	353.7	360.2
22	366.8	373.5	380.2	387.0	393.0
23	400.8	407.7	414.7	421.8	428.9
24	436.1	443.4	450.7	458.1	465.5
25	473.0	480.6	488.2	495.8	503.5
26	511	519	527	535	543
27	531	559	567	576	584
28	592	601	609	618	626
29	535	644	653	661	670
30	679	688	697	706	716
31	725	734	743	753	762
32	772	781	791	801	810
33	820	830	840	850	860
34	870	880	890	901	911
35	921	932	942	953	963
36	974	985	996	1006	1017
37	1028	1039	1050	1061	1072
38	1084	1095	1106	1118	1129
39	1141	1152	1164	1175	1187
40	1199	1211	1222	1234	1246

41	1258	1270	1283	1294	1307
42	1319	1332	1344	1354	1369
43	1382	1394	1407	1420	1432
44	1445	1458	1471	1484	1497
45	1510	1523	1537	1550	1563
46	1577	1590	1603	1617	1631
47	1644	1658	1672	1685	1699
48	1713	1727	1741	1755	1769
49	1783	1797	1812	1826	1840
50	1855	1869	1884	1898	1913
51	1927	1942	1957	1972	1987
52	2001	2016	2032	2046	2062
53	2077	2092	2107	2123	2138
54	2153	2169	2184	2200	2215
55	2231	2247	2262	2278	2294
56	2310	2326	2342	2358	2374
57	2390	2407	2422	2439	2455
58	2471	2488	2504	2521	2537
59	2554	2570	2587	2604	2620
60	2637	2654	2671	2688	2705
61	2722	2739	2736	2773	2791
62	2808	2825	2843	2860	2877
63	2895	2912	2930	2947	2965

Πίνακας 24. Πίνακας τιμών $10000f(2i)$

$\lambda(nm)$	480	546	589	644
$\log C$	4.882	4.816	4.813	4.809
$\frac{C}{10000}$	6.644	6.549	6.498	6.436

Πίνακας 25. Πίνακας σταθερών αντισταθμιστή ως προς το μήκος κύματος

Με τον αντισταθμιστή , όπως παραθέσαμε και στο κεφάλαιο των πειραματικών διατάξεων , μπορούμε να προσδιορίσουμε τη διαφορά δρόμου δύο ακτίνων πολωμένου φωτός , μέσα σε ένα οπτικώς ανισότροπο υλικό.

Παραθέτουμε συνοπτικά τη διαδικασία υπολογισμού της διπλοθλαστικότητας , σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του αντισταθμιστή *Berek* που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται στην τράπεζα του πολωτικού μικροσκοπίου , η οποία και στρέφεται ώστε τα χαρακτηριστικά να φαίνονται σκούρα και το δείγμα να βρίσκεται στη θέση κατάσβεσης.

Στη συνέχεια , στρέφουμε επιπλέον 45° φέροντας έτσι τον κατευθυντή σε διαγώνια θέση.

Παρεμβάλλουμε τον αντισταθμιστή στην προσαρμοσμένη οπή και παρατηρούμε κάποιους χροσσούς συμβολής , στρέφουμε το τύμπανο του αντισταθμιστή που είναι βαθμονομημένο σε κλίμακα βερνιέρου αριστερόστροφα και δεξιόστροφα και σημειώνουμε τις θέσεις των σκουρόχρωμων χροσσών αναιρετικής συμβολής.

Από τις θέσεις αυτές θα υπολογίσουμε τη διαφορά δρόμου των δύο ακτίνων στο υλικό μας. Παραθέτουμε ένα παράδειγμα υπολογισμού , όπως αναφέρεται στο έντυπο του κατασκευαστή του αντισταθμιστή που χρησιμοποιήσαμε :

Έστω ότι μετρήσαμε τις δύο θέσεις $i' = 25,7^\circ$ και $i'' = 25,7^\circ$, τότε το άθροισμά τους θα είναι $2i = 25,7 + 25,7 = 51,4^\circ$.

Από τον πίνακα 22. βρίσκουμε ότι $\log f(51, 2) = 9,288$.

Έστω τώρα ότι η σταθερά του αντισταθμιστή είναι $\log C = 4,657$, το άθροισμά της με το $\log f(51, 2)$ θα είναι : 13,945.

Για το νούμερο που ακολουθεί την υποδιαστολή στην παραπάνω τιμή (945) , ο λογάριθμος σύμφωνα με τον πίνακα 23. είναι 882.

Ο αριθμός αυτός θα μας οδηγήσει στην ανάδειξη της διαφοράς δρόμου. Πρώτα όμως πρέπει να προσδιορίσουμε την τάξη μεγέθους του , αυτή θα προκύψει από τον αριθμό 13,945 , αφαιρώντας από το νούμερο πριν την υποδιαστολή (13) , το πρώτο νούμερο μετά από αυτή (9). Άρα η διαφορά δρόμου σε nm θα έχει 4 ψηφία , οπότε θα είναι :

$$\Gamma = 8820nm$$

Τέλος η διπλοθλαστικότητα προκύπτει από τη σχέση :

$$\Delta n = \frac{\Gamma}{d}$$

Όπου d το πάχος του υπό μελέτη δείγματος.

Αναφέρουμε ότι για τη σταθερά του αντισταθμιστή θεωρήσαμε μήκος κύματος πράσινου φωτός.

Παράρτημα Δ'

Μαθηματικό Παράρτημα

Δ'.1 Ανάπτυγμα *Taylor*

Το ανάπτυγμα *Taylor* μίας απείρως παραγωγίσιμης συνάρτησης στη γειτονιά ενός αριθμού a , δίδεται από τη σχέση :

$$f(x) \simeq f(a) + \frac{f^{(1)}(x)}{1!}(x-a) + \frac{f^{(2)}(x)}{2!}(x-a)^2 + \frac{f^{(3)}(x)}{3!}(x-a)^3 + \dots$$

Δ'.2 Πίνακες *Wigner*

Δ'.2.1 Ορισμός

Έστω J_x , J_y , J_z , οι γεννήτορες μίας άλγεβρας *Lie* των ομάδων $SU(2)$ και $SO(3)$.

Στην κβαντομηχανική οι τρεις αυτοί τελεστές, αποτελούν τις συνιστώσες ενός διανυσματικού τελεστή, γνωστού ως γωνιακή ροπή (*angular momentum*).

Παραδείγματα τέτοιων τελεστών είναι το σπίν και η στροφορμή ενός κβαντικού περιστροφέα.

Ισχύουν οι σχέσεις μετάθεσης :

$$[J_x, J_y] = iJ_z$$

$$[J_z, J_x] = iJ_y$$

$$[J_y, J_z] = iJ_x$$

Όπου \hbar , η μειωμένη σταθερά του *Planck*.

Ορίζουμε τον τελεστή J^2 ως :

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

Κατά σύμβαση επιλέγουμε ως τρίτη προβολή του το J_z . Τότε τα J^2 και J_z θα μετατίθενται, κάτι που υποδεικνύει ότι θα έχουν κοινές ιδιοσυναρτήσεις έστω $|jm\rangle$.

Οι εξισώσεις ιδιοτιμών των δύο τελεστών θα είναι :

$$J^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle$$

$$J_z|jm\rangle = m|jm\rangle$$

Όπου j, m δύο χβαντικοί αριθμοί με $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$.
 Ορίζουμε τώρα τον τελεστή περιστροφής :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\gamma J_z}$$

Όπου (α, β, γ) οι γωνίες *Euler* δεξιόστροφου συστήματος.
 Ορίζουμε τις συναρτήσεις *Wigner* $(2j+1)$ διάστασης ως :

$$D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \langle jm'|R(\alpha, \beta, \gamma)|jm\rangle$$

Δ'.2.2 Ορθοκανονικότητα συναρτήσεων *Wigner*

Για να είναι οι συναρτήσεις *Wigner* ορθοκανονικές, θα πρέπει :

$$\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin(\beta) d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{m'k'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma)^* D_{mk}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{8\pi^2}{2j+1} \delta_{m'm} \delta_{k'k} \delta_{j'j}$$

Όπου δ_{ij} , το δέλτα του *Kroenecker*, ίσο με μονάδα για $i = j$, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις μηδέν.

Δ'.2.3 Σχέση συναρτήσεων *Wigner* με σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις

Οι συναρτήσεις *Wigner* συνδέονται με τις σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις, μέσω της σχέσης :

$$D_{m0}^l(\alpha, \beta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^{m*}(\beta, \alpha)$$

Δ'.2.4 Σχέση συναρτήσεων *Wigner* με τα πολυώνυμα *Legendre*

Οι συναρτήσεις *Wigner* συνδέονται με τα πολυώνυμα *Legendre*, μέσω της σχέσης :

$$D_{00}^l(\beta) = P_l(\cos(\beta))$$

Δ'.3 Σφαιρικές αρμονικές συναρτήσεις

Παραθέτουμε τις τιμές κάποιων βασικών σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων $Y_m^l(\beta, \alpha)$ για τα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας :

$$\begin{aligned}
 Y_0^0(\beta, \alpha) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \\
 Y_{-2}^2(\beta, \alpha) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-2i\alpha} \sin^2(\beta) \\
 Y_{-1}^2(\beta, \alpha) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-i\alpha} \sin(\beta) \cos(\beta) \\
 Y_0^2(\beta, \alpha) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (3\cos^2(\beta) - 1) \\
 Y_1^2(\beta, \alpha) &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{i\alpha} \sin(\beta) \cos(\beta) \\
 Y_2^2(\beta, \alpha) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{2i\alpha} \sin^2(\beta) \\
 Y_{-4}^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} e^{-4i\alpha} \sin^4(\beta) \\
 Y_{-3}^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} e^{-3i\alpha} \sin^3(\beta) \cos(\beta) \\
 Y_{-2}^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} e^{-2i\alpha} \sin^2(\beta) (7\cos^2(\beta) - 1) \\
 Y_{-1}^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{-i\alpha} \sin(\beta) (7\cos^3(\beta) - 3\cos(\beta)) \\
 Y_0^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} (35\cos^4(\beta) - 30\cos^2(\beta) + 3) \\
 Y_1^4(\beta, \alpha) &= -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{i\alpha} \sin(\beta) (7\cos^3(\beta) - 3\cos(\beta)) \\
 Y_2^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} e^{2i\alpha} \sin^2(\beta) (7\cos^2(\beta) - 1) \\
 Y_3^4(\beta, \alpha) &= -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} e^{3i\alpha} \sin^3(\beta) \cos(\beta) \\
 Y_4^4(\beta, \alpha) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} e^{4i\alpha} \sin^4(\beta)
 \end{aligned}$$

Δ'.4 Πολυώνυμα *Legendre*

Παραθέτουμε τα βασικά πολυώνυμα *Legendre* , $P_l^0(\cos(\beta))$ για την παρούσα εργασία :

$$P_0^0(\cos(\beta)) = 1$$

$$P_2^0(\cos(\beta)) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\beta) - 1)$$

$$P_3^0(\cos(\beta)) = \frac{1}{2}(5\cos^3(\beta) - 3\cos(\beta))$$

$$P_4^0(\cos(\beta)) = \frac{1}{8}(35\cos^4(\beta) - 30\cos^2(\beta) + 3)$$

Παράρτημα Ε΄

Ευρετήριο Πινάκων

- Πίνακας 1. Διπλοθλαστικότητα καθαρού υγρού κρυστάλλου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας
- Πίνακας 2. Δείκτες διάθλασης τακτικής και έκτατης ακτίνας δείγματος 4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate συναρτήσει θερμοκρασίας
- Πίνακας 3. Ταυτοποίηση ζωνών Raman για τους χαρακτηριστικούς τρόπους ταλάντωσης του υλικού 4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate
- Πίνακας 4. Διορθωτικός παράγοντας λόγω αποπόλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας
- Πίνακας 5. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή Raman 1165cm^{-1}
- Πίνακας 6. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή Raman 1607cm^{-1}
- Πίνακας 7. Λόγοι αποπόλωσης για την κορυφή Raman 1735cm^{-1}
- Πίνακας 8. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή Raman 1165cm^{-1}
- Πίνακας 9. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή Raman 1607cm^{-1}
- Πίνακας 10. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι με τη θερμοκρασία για την κορυφή Raman 1735cm^{-1}
- Πίνακας 11. Παράμετρος τάξης $\langle P_2 \rangle$ από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας
- Πίνακας 12. Πολωσιμότητα, ανισοτροπία πολωσιμότητας και Scalling Factor από πειραματικά δεδομένα διπλοθλαστικότητας
- Πίνακας 13. Ανισοτροπία μοριακής πολωσιμότητας και Scalling Factor από πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας Raman για την παράμετρο τάξης

- Πίνακας 14. Πίνακας εγκάρσιων και διαμήκων πολωσιμοτήτων δεσμών σύμφωνα με τη μέθοδο μοριακών δονήσεων (*D.V Subbaiah et al,2010*)
- Πίνακας 15. Πίνακας αποτελεσμάτων για την παράμετρο τάξης από τη μέθοδο μοριακών δονήσεων (*Molecular Vibration Method*)
- Πίνακας 16. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}
- Πίνακας 17. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1607cm^{-1}
- Πίνακας 18. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* 1735cm^{-1}
- Πίνακας 19. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1165cm^{-1}
- Πίνακας 20. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1607cm^{-1}
- Πίνακας 21. Παράμετροι τάξης και μικροσκοπικοί παράμετροι υβριδικού συστήματος με τη θερμοκρασία για την κορυφή *Raman* 1735cm^{-1}
- Πίνακας 22. Τιμές $\log f(2i)$
- Πίνακας 23. Λογάριθμοι φυσικών αριθμών
- Πίνακας 24. Πίνακας τιμών $10000f(2i)$
- Πίνακας 25. Πίνακας σταθερών αντισταθμιστή ως προς το μήκος κύματος

Παράρτημα 5'

Ευρετήριο Εικόνων

- Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση κρύσταλλος-υγρός κρύσταλλος-υγρό [2]
- Εικόνα 2. Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου για την νηματική υδροκρυσταλλική φάση δείγματος 5CB
- Εικόνα 3. Δομικές ατέλειες νηματικών υγρών κρυστάλλων [3]
- Εικόνα 4. Σμηκτικές υδροκρυσταλλικές φάσεις SmA και SmC αντίστοιχα [4]
- Εικόνα 5. Ελικοειδής δομή χοληστερικών υγρών κρυστάλλων
- Εικόνα 6. Εικόνα υδροκρυσταλλικής φάσης TGB πολωτικού μικροσκοπίου
- Εικόνα 7. Εικόνα BPI υδροκρυσταλλικής φάσης δείγματος $CE8$ από πολωτικό μικροσκόπιο
- Εικόνα 8. Εικόνα μεσογόνου μορίου *rod – like*
- Εικόνα 9. Σύστημα εργαστηριακού και μοριακού συστήματος
- Εικόνα 10. Συσχέτιση εργαστηριακού και μοριακού συστήματος μέσω των γωνιών *Euler*
- Εικόνα 11. (a)Αλλαγή φάσης 1ης τάξης - (b)Αλλαγή φάσης 2ης τάξης
- Εικόνα 12. Ελεύθερη ενέργεια *Landau-de Gennes* ως συνάρτηση της παραμέτρου τάξης για φιάφορες θερμοκρασίες [9]
- Εικόνα 13. Παράμετρος τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη θεωρία *Landau-de Gennes* [9]
- Εικόνα 14. Παράμετρος τάξης συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη θεωρία *Maier-Saupe*

- Εικόνα 15. Ελλειψοειδή δεικτών διάθλασης για θετικά και αρνητικά οπτικά ανισότροπους κρυστάλλους (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)
- Εικόνα 16. Ενεργειακό διάγραμμα για κανονική σκέδαση *Raman*
- Εικόνα 17. Ατομικές κινήσεις κατά τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του μορίου CO_2
- Εικόνα 18. Συμμετρική έκταση μορίου CO_2
- Εικόνα 19. Αντι-συμμετρική έκταση μορίου CO_2
- Εικόνα 20. Γεωμετρία πόλωσης εισερχόμενης δέσμης
- Εικόνα 21. Αντίστοιχα , γραμμικά , κυκλικά και ελλειπτικά πολωμένο φως (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)
- Εικόνα 22. Αντίστοιχα , διασταυρωμένοι και παράλληλοι πολωτές (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)
- Εικόνα 23. Τμήματα πολωτικού μικροσκοπίου (*OLYMPUS Basics of Polarizing Microscopy*)
- Εικόνα 24. Αντισταθμιστής
- Εικόνα 25. Πολωτικό μικροσκόπιο *LEICA* (Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ)
- Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου διάταξης *micro – Raman* (I.Ράπτης,2010)
- Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη *micro – Raman* , ΕΜΠ
- Εικόνα 28. Μόριο υγρού κρυστάλλου *4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate*
- Εικόνα 29. Κύριος μοριακός άξονας μεσογόνου μορίου *4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate* (*1 – paraoxy – benzoic – acid – 4 – paraoxyphenyl*)
- Εικόνα 30. Ενώσεις βενζολίου και θέσεις υποκατάστασης (Ε.Καραταΐρη,2012)
- Εικόνα 31. *Planar* , ομοιοτροπική και υπό κλίση αντίστοιχα γεωμετρία υγροκρυσταλλικών δειγμάτων
- Εικόνα 32. Γράφημα διπλοθλαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το δείγμα *4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate*
- Εικόνα 33. Γράφημα δεικτέν διάθλασης τακτικής και εκτατής ακτίνας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το δείγμα *4 – n – pentyloxyphenyl4 – n' – octyloxybenzoate*

- Εικόνα 34. Φάσματα *Raman* για το υλικό $4-n-pentyloxyphenyl4-n'-octyloxybenzoate$ στη θερμοκρασία δωματίου, τη νηματική και τη σημηκτική A υγροκρυσταλλική φάση
- Εικόνα 35. Σύστημα εργαστηρίου για την *planar* γεωμετρία
- Εικόνα 36. Σύστημα εργαστηρίου για την ομοιοτροπική γεωμετρία
- Εικόνα 37. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Ισότροπη φάση
- Εικόνα 38. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 85^{\circ}C$
- Εικόνα 39. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 80^{\circ}C$
- Εικόνα 40. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 75^{\circ}C$
- Εικόνα 41. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 70^{\circ}C$
- Εικόνα 42. Φάσματα πολωμένου φωτός *planar* δείγματος - Νηματική $T = 65^{\circ}C$
- Εικόνα 43. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 85^{\circ}C$
- Εικόνα 44. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 80^{\circ}C$
- Εικόνα 45. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 75^{\circ}C$
- Εικόνα 46. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 70^{\circ}C$
- Εικόνα 47. Φάσματα πολωμένου φωτός ομοιοτροπικού δείγματος - Νηματική $T = 65^{\circ}C$
- Εικόνα 48. Άνοιγμα προγράμματος *Datlab05*
- Εικόνα 49. Εισαγωγή αρχείων στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 50. Δεδομένα μετρήσεων *Raman* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 51. Φάσμα *Raman* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 52. Επιλογή ορίων ολοκλήρωσης στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 53. Επιλογή *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 54. Επιλογή *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*

- Εικόνα 55. Επιλογή υποβάθρου στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 56. Επιλογή συνάρτησης ολοκλήρωσης στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 57. Επιλογή ύψους και εύρους κορυφής *Datlab05*
- Εικόνα 58. Ρύθμιση παραμέτρων *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 59. Αποτελέσματα *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 60. Εξαγωγή αποτελεσμάτων *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 61. Γραφικό αποτέλεσμα *fitting* στο πρόγραμμα *Datlab05*
- Εικόνα 62. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη *Raman* 1165cm^{-1}
- Εικόνα 63. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη *Raman* 1607cm^{-1}
- Εικόνα 64. Λόγοι αποπόλωσης για τη ζώνη *Raman* 1735cm^{-1}
- Εικόνα 65. Επιλογή υποπρογράμματος στο πρόγραμμα *Matlab*
- Εικόνα 66. Εισαγωγή συστήματος στο πρόγραμμα *Matlab*
- Εικόνα 67. Λήψη συνόλου λύσεων συστήματος με το πρόγραμμα *Matlab*
- Εικόνα 68. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη *Raman* 1165cm^{-1}
- Εικόνα 69. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη *Raman* 1607cm^{-1}
- Εικόνα 70. Παράμετροι τάξης με τη θερμοκρασία για τη ζώνη *Raman* 1735cm^{-1}
- Εικόνα 71. Εξάρτηση παραμέτρου τάξης από τον αριθμό ανθράκων του μορίου [11]
- Εικόνα 72. *Fitting* καμπύλης διπλοθλαστικότητας με τη θερμοκρασία με τη συνάρτηση της προσεγγιστικής σχέσης του *Haller*
- Εικόνα 73. Παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$ από δεδομένα διπλοθλαστικότητας
- Εικόνα 74. Παράμετρος τάξης $\langle P2 \rangle$ από δύο συγκριτικές πειραματικές μεθόδους
- Εικόνα 75. Μόριο 4 – *n* – *pentyloxyphenyl*4 – *n* – *octyloxybenzoate*
- Εικόνα 76. Προσδιορισμός συντελεστών *Landau* και θερμοκρασίας T^* από πειραματικά δεδομένα παραμέτρου τάξης.
- Εικόνα 77. Κβαντικές τελείες πυρήνα *CdSe* και κελύφους *ZnS*

- Εικόνα 78. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $65^{\circ}C$
- Εικόνα 79. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $70^{\circ}C$
- Εικόνα 80. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $75^{\circ}C$
- Εικόνα 81. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $80^{\circ}C$
- Εικόνα 82. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $84^{\circ}C$
- Εικόνα 83. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος γεωμετρίας *planar* στους $91^{\circ}C$ (Ισότροπη φάση)
- Εικόνα 84. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $65^{\circ}C$
- Εικόνα 85. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $70^{\circ}C$
- Εικόνα 86. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $75^{\circ}C$
- Εικόνα 87. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $80^{\circ}C$
- Εικόνα 88. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $84^{\circ}C$
- Εικόνα 89. Φάσματα *Raman* υβριδικού συστήματος ομοιοτροπικής γεωμετρίας στους $91^{\circ}C$ (Ισότροπη φάση)
- Εικόνα 90. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* $1165cm^{-1}$
- Εικόνα 91. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* $1607cm^{-1}$
- Εικόνα 92. Λόγοι αποπόλωσης υβριδικού συστήματος για την κορυφή *Raman* $1735cm^{-1}$
- Εικόνα 93. Παράμετροι τάξης $\langle P_2 \rangle$ και $\langle P_4 \rangle$ για την κορυφή *Raman* $1165cm^{-1}$
- Εικόνα 94. Παράμετροι τάξης $\langle P_2 \rangle$ και $\langle P_4 \rangle$ για την κορυφή *Raman* $1735cm^{-1}$

- Εικόνα 95. Επίδραση νανοσωματιδίων ως πυρήνες ατελειών σε ένα *planar* υγροκρυσταλλικό σύστημα
- Εικόνα 96. Υπολογισμός απόστασης d μεταξύ νανοσωματιδίων στο υβριδικό σύστημα - Αναπαράσταση σε μία διάσταση
- Εικόνα 97. Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας οθονών υγρών κρυστάλλων *LCDs*
- Εικόνα 98. Απεικόνιση παλάμης με θερμογραφία υγρών κρυστάλλων
- Εικόνα 99. Απόκριση υβριδικού συστήματος υγρού κρυστάλλου-νανοσωματιδίων σε εξωτερικό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο [25]
- Εικόνα 100. Μετάβαση Ισότροπη - Νηματική υγρού κρυστάλλου 4 – *n* – *pentylloxyphenyl4 – n – octyloxybenzoate*
- Εικόνα 101. Κρύσταλλος 4 – *n* – *pentylloxyphenyl4 – n – octyloxybenzoate* σε στερεά κρυσταλλική φάση

Βιβλιογραφία

- [1] Prost, J. The physics of liquid crystals. No. 83. Oxford university press, 1995.
- [2] Mohanty, Shruti. "Liquid crystalsThe fourthphase of matter." Resonance 8.11 : p.52-70, 2003.
- [3] Andrienko, Denis. "Introduction to liquid crystals." IMPRS school, Bad Marienberg , 2006.
- [4] Dierking, Ingo. "Chiral liquid crystals: structures, phases, effects." Symmetry 6.2 : p. 444-472, 2014.
- [5] Kitzerow, Heinz, and Christian Bahr. Chirality in liquid crystals. Springer Science Business Media, 2001.
- [6] Chilaya, Guram. "Cholesteric liquid crystals: Optics, electro-optics, and photo-optics." Chirality in liquid crystals. Springer New York p. 159-185 , 2001.
- [7] Dhar, Ravindra, A. K. Srivastava, and V. K. Agrawal. "Induced twist grain boundary phase in the binary mixtures of cholesteryl caprylate and nonoxybenzoic acid." Indian Journal of Pure and Applied Physics 40.10 p. 694-700. , 2002.
- [8] Rose, Morris Edgar. Elementary theory of angular momentum. Courier Corporation, 1995.
- [9] Gramsbergen, Egbert F., Lech Longa, and Wim H. de Jeu. "Landau theory of the nematic-isotropic phase transition." Physics Reports 135.4 p. 195-257 , 1986.
- [10] Singh, Shri, and David A. Dunmur. Liquid crystals: fundamentals. World Scientific, 2002.
- [11] Murthy, Y. N., V. R. Murthy, and R. N. V. Ranga Reddy. "Molecular vibration approach to polarizabilities of methyl cinnamate liquid crystal compounds." ACTA PHYSICA POLONICA SERIES A 91 p.1069-1080 , 1997.

- [12] Jen, Shen, et al. "Polarized Raman scattering studies of orientational order in uniaxial liquid crystalline phases." *The Journal of Chemical Physics* 66.10: p. 4635-4661, (1977).
- [13] Thingujama, K. D., et al. "Effect of Temperature on the Refractive Indices of Liquid Crystals and Validation of a Modified Four-Parameter Model." , *ACTA PHYSICA POLONICA SERIES A*, 122 p.754-757 , 2012.
- [14] Ferraro, J. R., and Kazuo Nakamoto. "Introductory Raman Spectroscopy", Academic Press, Boston, 1994.
- [15] Park, Min Sang. PhD Thesis , "Application of polarized Raman spectroscopy for analysis of phase transitions and anisotropic behavior of soft condensed matter." , 2012.
- [16] Γιάννης Ράπτης , «Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο Φασματοσκοπίας *Raman* του μαθήματος : Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», 2010
- [17] Καρατάφη Ευαγγελία , Διδακτορική Διατριβή , «Αλληλεπιδράσεις Επιφανειοδραστικοποιημένων Νανοσωματιδίων σε Χειρόμορφο Υγροκρυσταλλικό Περιβάλλον» , 2012.
- [18] Ata Alla, Rasha Mohamed Saeed , PhD Thesis , "On the Control of Nematic Liquid Crystal Alignment." , 2013.
- [19] Lambert, Joseph B., et al. "Introduction to organic spectroscopy". Macmillan Publishing Company, 1987.
- [20] Miyano, K. "Raman depolarization ratios and order parameters of a nematic liquid crystal." *The Journal of Chemical Physics* 69.11 p. 4807-4813, 1978.
- [21] Dalmolen, L. G. P., E. Egberts, and W. H. De Jeu. "Order parameters of a nematic liquid crystal with low optical anisotropy as determined by depolarized Raman scattering." *Journal de physique* 45.1 p. 129-135 , 1984.
- [22] Li, Jun, Sebastian Gauza, and Shin-Tson Wu. "Temperature effect on liquid crystal refractive indices." *Journal of applied physics* 96.1 p.: 19-24, 2004.
- [23] Ten Bosch, A., P. Maissa, and P. Sixou. "A Landau-de Gennes theory of nematic polymers." *Journal de Physique Lettres* 44.3 p.: 105-111 , 1983.
- [24] P.Vachaspati "Quantum Dots: Theory, Application Synthesis" , Massachusetts Institute of Technology , 2013
- [25] Basu, Rajratan, and Germano S. Iannacchione. "Directed Self-Assembly of Quantum Dots in a Nematic Liquid Crystal." arXiv preprint arXiv:0812.1585 , 2008

- [26] Singh, U. B., et al. "Electro-optical and dielectric properties of CdSe quantum dots and 6CHBT liquid crystals composites." *AIP Advances* 4.11 :112-117 , 2014
- [27] G.Nounesis , I.Lelidis , V. Tzitzios , Final Report. "Liquid-crystal nanotechnology: functional targeting and superstructure development in anisotropic soft media." (2012).
- [28] Turzi, Stefano S. "On the Cartesian definition of orientational order parameters." *Journal of Mathematical Physics* 52.5 : 053517 , 2011.
- [29] Ibrahim, I. H., and W. Haase. "Molecular properties of some nematic liquids. II. Refractive index and order parameter." *Journal de Physique* 40.2 p.: 191-198, 1979.
- [30] Ibrahim, I. H., and W. Haase. "Molecular properties of some nematic liquids. I. Magnetic susceptibility anisotropy and order parameter." *Le Journal de Physique Colloques* 40.C3 p.: C3-164, 1979.
- [31] Sanchez-Castillo, Alberto, Mikhail A. Osipov, and Frank Giesselmann. "Orientational order parameters in liquid crystals: A comparative study of x-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy results." *Physical Review E* 81.2 p.: 021707, 2010.
- [32] Workman, Jerry. *Handbook of Organic Compounds: UV-Vis and NIR spectra*. Vol. 2. Academic press, 2001.
- [33] Bunning, T. J. "Cholesteric liquid crystals: properties and applications." *Liquid Crystals Today* 23.1 p.: 23-24, 2014.
- [34] Grofcsik, A., et al. "Inverse Raman study of liquid crystals." *Journal of molecular structure* 408 p. : 513-516, 1997.
- [35] Blach, J-F., et al. "Raman mapping of polymer dispersed liquid crystal." *Vibrational spectroscopy* 39.1 p. : 31-36, 2005.
- [36] Chae, Jong-Bok, Soo-Chang Yu, and Youn-Sik Lee. "Raman and fluorescence studies of thermotropic liquid-crystalline oligomers with different type of coils." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28.2 p. : 193-199,2007.
- [37] Byktanir, Ebru A., et al. "Raman imaging of nematic and smectic liquid crystals." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 487.1 p. : 39-51, 2008.
- [38] Gray, George W., and Alan Mosley. "The Raman Spectra of 4-Cyano-4-pentylbiphenyl and 4-Cyano-4-pentyl-d 11-biphenyl." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 35.1-2 p. : 71-81, 1976.
- [39] Meiboom, S., et al. "Theory of the blue phase of cholesteric liquid crystals." *Physical Review Letters* 46.18 : 1216, 1981.

- [40] Crooker, Peter P. "Plenary Lecture. The blue phases. A review of experiments." *Liquid Crystals* 5.3 p. : 751-775, 1989.
- [41] Soorya, T. N., et al. "Temperature dependent optical property studies of nematic mixtures." *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 44.7 p. : 524-531, 2006.
- [42] Zakerhamidi, M. S., et al. "Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals." *Journal of Molecular Liquids* 157.2 p. : 119-124, 2010.
- [43] Masihzadeh, Omid, Mark Baertschy, and Randy A. Bartels. "Optimal single-pulse excitation of rotational impulsive molecular phase modulation." *Optics express* 14.6 p. : 2520-2532, 2006.
- [44] Pagaran, J., S. Fritzsche, and Gediminas Gaigalas. "Maple procedures for the coupling of angular momenta. IX. Wigner D-functions and rotation matrices." *Computer physics communications* 174.8 p. : 616-630 , 2006.
- [45] Vorobiev, Andrey Kh, Tatiana S. Yankova, and Natalia A. Chumakova. "Orientation distribution function and order parameters of oriented spin probe as determined by EPR spectroscopy." *Chemical Physics* 409 p. : 61-73 , 2012.
- [46] Zannoni, Claudio, Alberto Arcioni, and Paolo Cavatorta. "Fluorescence depolarization in liquid crystals and membrane bilayers." *Chemistry and Physics of Lipids* 32.3 p. : 179-250, 1983.
- [47] Horn, Roger G. "Refractive indices and order parameters of two liquid crystals." *Journal de Physique* 39.1 p. : 105-109, 1978.
- [48] Pines, A, D.J.Ruben, and S.Allison." *Molecular ordering and even - odd defect in a homologous series of nematic liquid crystals.*" *Physical Review Letters* 33.17 : 1002, 1974.
- [49] Prodanov, Maksym F., et al. "Thermodynamically stable dispersions of quantum dots in a nematic liquid crystal." *Langmuir* 29.30 p. : 9301-9309, 2013.
- [50] Thanassoulas, Angelos, et al. "CdSe nanoparticles dispersed in ferroelectric smectic liquid crystals: effects upon the smectic order and the smectic-A to chiral smectic-C phase transition." *Physical Review E* 88.3 p. : 032504, 2013.
- [51] www.nanobest.co.kr , 2006
- [52] www.chemspider.com
- [53] OLYMPUS : Basics of Polarizing Microscopy
- [54] www.sigmaaldrich.com