



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΥΓΡΩΝ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**

ΑΡΓΥΡΑΚΗ ΕΥΓΕΝΙΑ-ANNA

Επιβλέπων : ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΥΓΡΩΝ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**

ΑΡΓΥΡΑΚΗ ΕΥΓΕΝΙΑ-ANNA

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 20^η Ιουλίου 2016 .

Απόστολος Κυρίτσης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αλέξανδρος Γεωργακίλας
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευαγγελία Κοντού
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Πολύκαρπο Πίσση και κ. Απόστολο Κυρίτση για την καθοδήγηση και την ευκαιρία που μου έδωσαν, να κάνω τη διπλωματική μου στον τομέα της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δημοσθένη Γεωργόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του και το χρόνο που αφιέρωσε σε όλη την πορεία της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη στήριξή του σε όλη την πορεία της διπλωματικής τον φοιτητή Βασίλη Δεσύπρη.

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της μοριακής δυναμικής των υγρών κρυστάλλων και οι αλλαγές φάσεις αυτών. Ο υγρός κρύσταλλος που μελετάται κυρίως στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι ο 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) στην καθαρή του μορφή. Παρατηρείται η συμπεριφορά του υλικού σε περιοχές όπου υπάρχει διαφορετική υγροκρυσταλλική φάση, καθώς και η δυναμική των μηχανισμών κίνησης (μηχανισμός α και δ) κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν η Μέθοδος Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC), η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS). Με την τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) έγινε καταγραφή του μηχανισμού α διηλεκτρικής αποκατάστασης στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης για διαφορετικές θερμοκρασίες και τάσεις πόλωσης. Περαιτέρω, μελετήθηκε η συμπεριφορά των μηχανισμών α και δ κατά την κρυστάλλωση του υλικού σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες με την τεχνική της διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) συγκριτικά με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) από όπου εξήχθησαν αποτελέσματα για την κρυσταλλικότητα συναρτήσει χρόνου. Επιπλέον, έγινε προσπάθεια μελέτης του υγρού κρυστάλλου S-4-(2-methylbutyl)phenyl-4-decyloxybenzoate (CE6) με τη χρήση της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου πεδίου (DRS), για τη μελέτη της μοριακής δυναμικής του υλικού στη θερμοκρασιακή περιοχή των μπλε φάσεων.

Λέξεις κλειδιά: υγροί κρύσταλλοι, μηχανισμός αποκατάστασης, κρυστάλλωση, τεχνικές ,υαλώδης μετάβαση

Abstract

This diploma thesis reports on the study of molecular dynamics of pure liquid crystals as well as their phase transitions. The main liquid crystal that is studied, is the 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB). It is observed how the liquid crystal behaves in regions with different phases as well as the dynamics of the relaxation processes (α and δ relaxation) during crystallization. For this purpose, we experimented using Thermally Stimulated Polarization Currents (TSDC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). Using Thermally Stimulated Polarization Currents α relaxation connected with the glass transition was recorded for different polarization temperatures and different electrical voltage. Furthermore it is studied the way α and δ relaxations behave during crystallization, by experimenting in three different temperatures using Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) comparatively with Differential Scanning Calorimetry (DSC) where results for crystallinity versus time were exported. Moreover, effort was made to study the S-4-(2-methylbutyl)phenyl-4-decyloxybenzoate (CE6), using Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) for studying molecular dynamics of the sample where blue phases occur.

Keywords: liquid crystal, relaxation process, method, crystallinity, glass transition

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
2. ΘΕΩΡΙΑ.....	8
2.1 Υγροί κρύσταλλοι	8
2.2 Κατηγορίες υγρών κρυστάλλων.....	9
2.3 Υγροκρυσταλλικές φάσεις	10
2.3.1 Νηματική Φάση	10
2.3.2 Σμηκτικές Φάσεις A και C	11
2.3.3 Υγροκρυσταλλικές φάσεις χειρόμορφων μορίων	12
2.3.4 Χειρόμορφη νηματική φάση (N*).....	13
2.3.6 Μπλε φάσεις.....	13
2.4 Πολυμερικά Συστήματα.....	14
2.5 Φυσικές ιδιότητες υγρών κρυστάλλων	15
2.5.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες.....	15
2.5.2 Ιξώδες.....	17
2.5.3 Υαλώδης μετάβαση	17
2.5.4 Σιδηροηλεκτρισμός.....	18
2.5.5 Κρυστάλλωση.....	18
2.6 Μοριακή δυναμική- Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης	19
2.6.1 Μηχανισμός α	19
2.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί	19
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	21
3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	21
3.1.1 Temperature Modulated DSC	25
3.2 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC).....	28
3.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)	33
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	36
4.1 5CB (4-N-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl)	36

4.1.1 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC).....	36
4.1.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)	42
4.1.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	49
4.1.5 DSC Διαμορφωμένης Θερμοκρασίας (TMDSC)	53
4.2 CE 6 [S-4-(2-methylbutyl)phenyl-4-decyloxybenzoate]	56
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	58
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	60
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	61

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη υλικών τα οποία παρουσιάζουν υγροκρυσταλλικές φάσεις με τις τεχνικές θερμικής και διηλεκτρικής ανάλυσης. Για αυτή την κατηγορία υλικών μελετάται η συμπεριφορά του υλικού σε περιοχές όπου υπάρχει διαφορετική υγροκρυσταλλική φάση καθώς και η δυναμική των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης.

Ειδικότερα μελετήθηκε ο υγρός κρύσταλλος 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB), ο οποίος ανήκει στην οικογένεια των καλαμιτικών υγρών κρυστάλλων. Ακόμα έγινε προσπάθεια μελέτης της δυναμικής αλλαγών φάσεων του S-4-(2-methylbutyl)-phenyl-4-decyloxybenzoate (CE6), ο οποίος αποτελεί χειρόμορφο υγρό κρύσταλλο. Ο υγρός κρύσταλλος 5CB είναι αυτός που μελετήθηκε κυρίως σε αυτή τη διπλωματική. Η συμπεριφορά του μελετήθηκε ως καθαρός υγρός κρύσταλλος χωρίς κάποια επεξεργασία ή με προσθήκη εγκλεισμάτων.

Για την μελέτη των υγρών κρυστάλλων χρησιμοποιήθηκε η Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης όπου το υλικό βρίσκεται σε διαφορετική φάση. Για τη μελέτη της κινητικής κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης με ισόθερμες μετρήσεις. Για να εξάγουμε αποτελέσματα για τη μοριακή δυναμική του υγρού κρυστάλλου πραγματοποιήσαμε μετρήσεις με την κύρια μέθοδο που χρησιμοποιείται, την Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου. Με τον συνδυασμό των δύο τελευταίων μεθόδων μπορεί να αποκτηθεί μία πιο πλήρης εικόνα για τη σχέση ανάμεσα σε μοριακή κινητικότητα και σε αλλαγή στη δομή του υλικού.

Η διάρθρωση της εργασίας είναι η εξής: Αρχικά παρατίθενται βασικά στοιχεία θεωρίας, τα οποία έχουν στόχο να βοηθήσουν τον αναγνώστη να κατανοήσει τη δομή των υλικών αλλά και το πως αυτή καθορίζει τις φάσεις τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι αντίστοιχες διατάξεις. Τέλος παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και η αντίστοιχη επεξεργασία τους, βάσει θεωρητικών μοντέλων.

2. ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Υγροί κρύσταλλοι

Με τον όρο υγρό κρύσταλλο περιγράφουμε μία μέση κατάσταση της ύλης ανάμεσα σε στερεό και σε υγρό. Οι ενδιάμεσες αυτές καταστάσεις ονομάζονται εναλλακτικά και μεσοφάσεις ή υγροκρυσταλλικές φάσεις. Κάθε μεσοφάση είναι μία μακροσκοπικά ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα σε ένα ισοτροπικό υγρό και ένα κρυσταλλικό στερεό. Τα μόρια των υγρών κρυστάλλων ονομάζονται μεσογόνα μόρια – mesogens. Τα μόρια που μπορούν να σχηματίσουν υγροκρυσταλλικές φάσεις πρέπει να έχουν κάποια χαρακτηριστικά, τα οποία είναι τα εξής:

- Τα μόρια να έχουν ανισότροπο σχήμα. Για παράδειγμα, τα μόρια με επίπεδα τμήματα όπως βενζολικούς δακτυλίους, είναι εύκολο να παρουσιάσουν υγροκρυσταλλικότητα.
- Το μόριο να έχει ισχυρά δίπολα και εύκολα πολώσιμες ομάδες.
- Τα μόρια να αποτελούνται σε καλή αναλογία από «μαλακές» και «σκληρές» περιοχές. (οι μαλακές περιοχές περιορίζουν την ακαμψία του μορίου, ώστε η μετάβαση να μην είναι κατευθείαν από την κρυσταλλική στην υγρή, ενώ ως σκληρες περιοχές αναφέρονται οι ακαμπτοι πυρήνες που εμποδίζουν το μόριο να είναι εντελώς εύκαμπτο και να εμφανίζει τάξη προσανατολισμού)

Ο Αυστριακός βιολόγος Friedrich Reinitzer ήταν ο πρώτος που παρατήρησε περίεργη συμπεριφορά κατά την τήξη του βενζοϊκού και του οξικού εστέρα της χοληστερόλης. Αυτό που παρατήρησε, ήταν δύο σημεία τήξης και χρωματικές αλλαγές στην ενδιάμεση κατάσταση. Ο Γερμανός φυσικός Otto Lehmann κλήθηκε να μελετήσει αυτή τη συμπεριφορά και διαπίστωσε ιδιότητες τόσο κρυστάλλων όσο και υγρών. Δηλαδή παρατήρησε ότι το υλικό που μελετούσε παρουσίαζε τις μηχανικές ιδιότητες ενός υγρού, όπως το χαμηλό ιξώδες, και τις ανισοτροπικές οπτικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου. Έτσι επινόησε τον όρο “υγρός κρύσταλλος”. Πολλές δεκαετίες αργότερα ο George Friedel ήταν αυτός που μετά από τη μελέτη με το μικροσκόπιο του ταξινόμησε τους υγρούς κρυστάλλους σε νηματικούς, σμηκτικούς και χοληστερικούς. Επίσης εισήγαγε τον όρο μεσόμορφο (mesomorphic) για να περιγράψει καλύτερα τις ενώσεις των υγρών κρυστάλλων. [1-3]

Παρά το ότι υπήρχαν σημαντικές εξελίξεις στο χώρο της μελέτης των υγρών κρυστάλλων δεν φαίνονταν προοπτικές τεχνολογικών εφαρμογών μέχρι τη σύνθεση της 4-

μεθοξυβενζυλιδενο-4'-βουτυλοανιλίνης (MBBA), η οποία ήταν η πρώτη ένωση που παρουσίασε ιδιότητες υγρού κρυστάλλου σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι ξεκίνησε η μελέτη για χρήση υγρών κρυστάλλων σε οθόνες.[2]



F. Reinitzer



O. Lehmann



G. Friedel

2.2 Κατηγορίες υγρών κρυστάλλων

Οι υγροί κρύσταλλοι με βάση τον τρόπο σχηματισμού των υγροκρυσταλλικών τους φάσεων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : τους θερμοτροπικούς και τους λυοτροπικούς. Οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι είναι ουσίες με ανισοτροπικό σχήμα και ο σχηματισμός των υγροκρυσταλλικών τους φάσεων είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Αντίθετα, οι λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι σχηματίζονται κατά τη διάλυση αμφίφιλων κυρίως ενώσεων σε μη μεσογόνο διαλύτη, όπου η δομή κάθε μεσοφάσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συστατικών. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως η υγροκρυσταλλική συμπεριφορά δε σχετίζεται τόσο με τη χημική σύσταση των μεσογόνων, όσο με την υψηλή γεωμετρική ανισοτροπία τους. Αυτό που είναι σημαντικό είναι πως όταν χρησιμοποιείται ο όρος υγρός κρύσταλλος δεν αναφέρεται σε ένα συγκεκριμένο μόριο ή σε ομάδα μορίων, αλλά σε μία ομάδα δεκάδων χιλιάδων ενώσεων, που μπορεί να είναι είτε οργανικές είτε όχι.

Ο βασικότερος, όμως, τρόπος ταξινόμησης των υγρών κρυστάλλων είναι με βάση το σχήμα τους. Μπορούν να είναι ραβδοειδείς ή καλαμιτικοί (rod-like ή calamitic) ή δισκοειδείς (disk-like

ή discotic). Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο των ραβδοειδών μορίων ή της διαμέτρου προς το πάχος των δισκοειδών είναι περίπου ίσος με 5. Οι ραβδοειδείς υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από μία άκαμπτη ραχοκοκαλιά με επίπεδα στοιχεία τα οποία είναι συνδεδεμένοι βενζολικοί δακτύλιοι. Κατά μήκος του μεγάλου άξονα του μορίου εντοπίζονται ακόμα συνδετικές ομάδες με διπλούς δεσμούς και έτσι περιορίζεται η ανεξάρτητη στροφή δομικών στοιχείων του μορίου. Στα άκρα των υγρών κρυστάλλων αυτού του τύπου εμφανίζονται εύκαμπτες υδρογονανθρακικές αλυσίδες .

Περαιτέρω χαρακτηρισμός των υγρών κρυστάλλων γίνεται με βάση τη δομή της υγρής κρυσταλλικής φάσης η οποία ουσιαστικά περιγράφει τη διάταξη, τη διαμόρφωση των μορίων και τις διαμοριακές επιδράσεις.[1]

2.3 Υγροκρυσταλλικές φάσεις [1] [2]

Η δομή των μεσοφάσεων σχηματίζεται με βάση τον τρόπο που οργανώνονται τα μόρια των υγρών κρυστάλλων, ο οποίος εξαρτάται από τη γεωμετρία τους. Έτσι, οι τρεις κατηγορίες υγρών κρυστάλλων είναι: νηματικοί, σμηκτικοί και χοληστερικοί. Οι τρεις αυτές καταστάσεις δεν λαμβάνουν χώρα αναγκάια όλες σε κάθε υγρό κρύσταλλο, και αυτό εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου του , από τη χημική του σύσταση καθώς επίσης και από την κατηγορία στην οποία αυτός ανήκει.

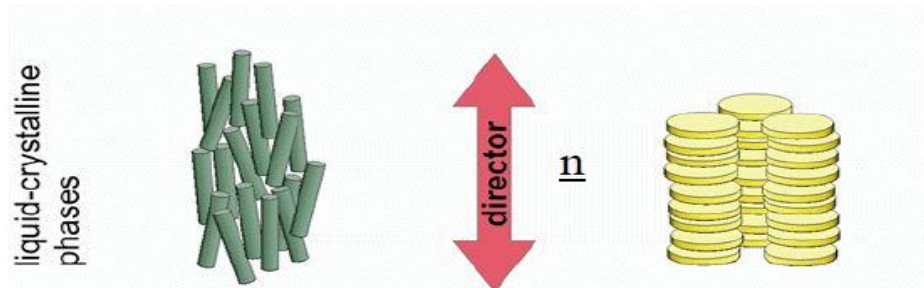
2.3.1 Νηματική Φάση

Η νηματική (N) φάση είναι η λιγότερο οργανωμένη υγρή κρυσταλλική κατάσταση και συνήθως βρίσκεται σε θερμοκρασίες ακριβώς κάτω από την ισοτροπική φάση. Στη νηματική φάση υπάρχει τάξη προσανατολισμού αλλά όχι τάξη θέσεως. Σε αυτή τη φάση τα μόρια έχουν ελευθερία μεταφορικών κινήσεων και στις τρεις διευθύνσεις (γι αυτό απουσιάζει τάξη θέσης) αλλά η περιστροφή γίνεται μόνο ως προς επιμήκη άξονά τους. Οι νηματικοί υγροί κρύσταλλοι είναι ως επί το πλείστον μονοαξονικοί αφού η συμπεριφορά του κάθε μορίου καθορίζεται από το διαμήκη άξονα. Ο προσανατολισμός των μορίων ως προς τον κύριο άξονα γίνεται παράλληλα σε μία διακριτή διεύθυνση, τον κατευθυντή (\mathbf{n}) . Ο κατευθυντής εύκολα στρέφεται και ευθυγραμμίζεται με την επίδραση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου καθώς και όταν το

υγροκρυσταλλικό υλικό έρχεται σε επαφή με ειδικά επεξεργασμένες επιφάνειες. Λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων, δεν έχουμε ακριβώς παράλληλη διάταξη και η απόκλιση δίνεται από τον βαθμό τάξης S :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ του άξονα του μορίου και του κατευθυντή. Για έναν ιδανικό νηματικό υγρό κρύσταλλο έχουμε $S=1$ ενώ για έναν ισοτροπικό $S=0$. Η τιμή του βαθμού τάξης μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

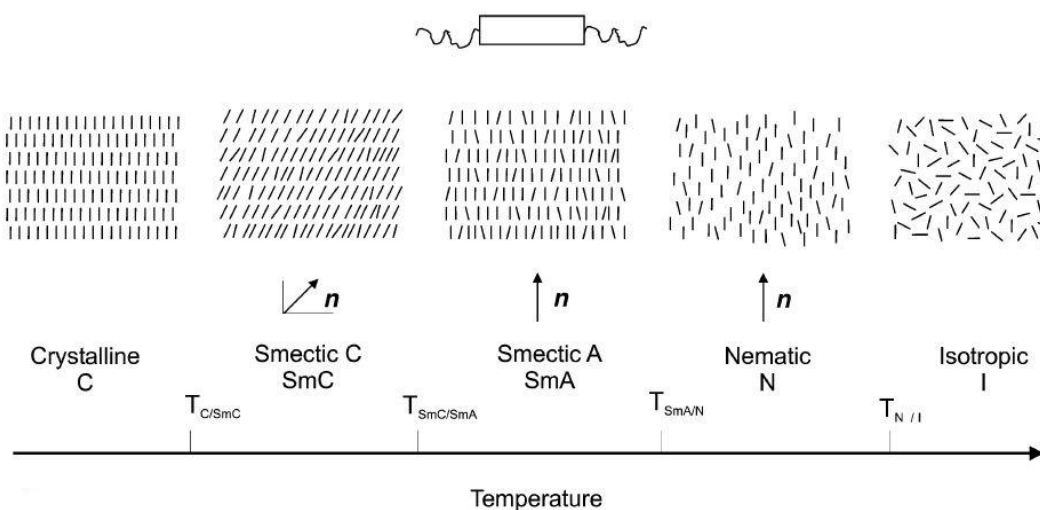


Εικόνα 1 : Αριστερά: Μικροσκοπική εικόνα νηματικής φάσης με ράβδους . Δεξιά: δισκοειδή μόρια διατεταγμένα σε μόριο-στοίβα (στήλες), όπου οι διαμήκεις άξονες είναι ευθυγραμμισμένοι παράλληλα με τον διευθυντή

2.3.2 Σμηκτικές Φάσεις A και C

Στις σμηκτικές φάσεις τα μόρια είναι οργανωμένα σε στοιβάδες και παρατηρείται εκτός από μερική τάξη προσανατολισμού, μερική τάξη θέσεως. Το όνομα σμηκτική προέρχεται από τη λέξη «σμήγμα», η οποία στα αρχαία ελληνικά είχε τη σημασία της λέξης σαπούνι. Με αυτό θέλησαν να τονίσουν το ότι τα σμηκτικά επίπεδα ολισθαίνουν το ένα πάνω στο άλλο παραπέμποντας σε σαπυνοειδή συμπεριφορά και υφή. Οι σμηκτικοί υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν μεγάλο ιξώδες. Σήμερα έχουν διαπιστωθεί τουλάχιστον 12 μορφές σμηκτικών υγροκρυσταλλικών φάσεων, με τις δύο πιο σημαντικές να είναι η σμηκτική A (SmA) και η σμηκτική C (SmC). Για σμηκτικές φάσεις υψηλότερης τάξης (B,E,F,..), έχουμε αύξηση της τάξης θέσεως των μορίων που συνοδεύεται από μειωμένη δυνατότητα περιστροφικής και μεταφορικής κίνησης.

Η σμηκτική A φάση, μπορεί να προέλθει από ψύξη της νηματικής φάσης ή απευθείας από την ισοτροπική φάση και αποτελεί την φάση με την μικρότερη τάξη από όλες τις υπόλοιπες σμηκτικές. Η σμηκτική A γίνεται περιοδική μόνο σε μία κατεύθυνση και έτσι αποτελεί ταυτόχρονα ένα μονοδιάστατο στερεό (στο σύνολο του) και ένα διδιάστατο υγρό(μέσα σε κάθε επίπεδο). Τα μόρια μεταξύ των στρωμάτων του υγρού κρυστάλλου δεν σχετίζονται μεταξύ τους. Ο βαθμός τάξης της σμηκτικής A έχει τον ίδιο τύπο που έχει και η νηματική φάση αλλά η απόλυτη τιμή του στη σμηκτική A είναι μεγαλύτερη από ότι στη νηματική. Μειώνοντας και άλλο τη θερμοκρασία, συναντάμε την σμηκτική C φάση. Εδώ ο κτευθυντής σχηματίζει γωνία σε σχέση με το κάθετα στα επίπεδα διάνυσμα.



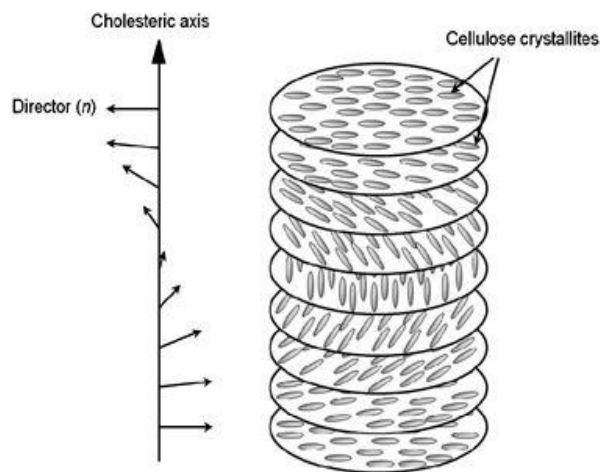
Εικόνα 2 : Οι δομές της κρυσταλλικής, σμηκτικής C , σμηκτικής A, νηματικής και ισοτροπικής φάσης

2.3.3 Υγροκρυσταλλικές φάσεις χειρόμορφων μορίων

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω αφορούν σε ραβδοειδή μόρια υγρών κρυστάλλων. Οι υγροί κρύσταλλοι των οποίων τα μόρια είναι χερόμορφα ή αλλιώς χειρικά (chiral) ονομάζονται χειρόμορφοι. Χειρικότητα σημαίνει έλλειψη κατοπτρικής συμμετρίας και η λέξη «chiral» προέρχεται από την ελληνική λέξη χέρι. Τα χειρόμορφα οργανικά μόρια έχουν στη δομή τους τουλάχιστον ένα μη συμμετρικό άτομο άνθρακα. Οι υγροκρυσταλλικές φάσεις που σχηματίζονται από χειρόμορφα μόρια συμβολίζονται όπως οι μη-χειρόμορφες φάσεις με έναν αστερίσκο δίπλα στο γράμμα της αντίστοιχης φάσης.

2.3.4 Χειρόμορφη νηματική φάση (N*)

Η χειρόμορφη νηματική μεσόφαση ή αλλιώς χοληστερική μεσόφαση περιγράφει μία νηματική δομή όπου υπάρχει τάξη μακράς εμβέλειας αλλά όχι τάξη θέσεως με τη διαφορά ότι εδώ ο κατευθυντής περιστρέφεται κατά μήκος ενός z άξονα ο οποίος έχει διεύθυνση κάθετη στον κατευθυντή, με αποτέλεσμα να έχουμε δημιουργία ελικοειδούς δομής. Κάθε φορά που ολοκληρώνεται μία περιστροφή του κατευθυντή (360°), έχουμε το βήμα (pitch) της έλικας το οποίο μπορεί να είναι από 2.000\AA έως 20.000\AA . Το βήμα γίνεται να ελεγχθεί θερμοκρασιακά, αλλά και με τη συγκέντρωση των χειρόμορφων μορίων, με εφαρμογή μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου ή και μέσω της ροής. Τα μόρια κάθε επιπέδου βρίσκονται στη νηματική φάση.



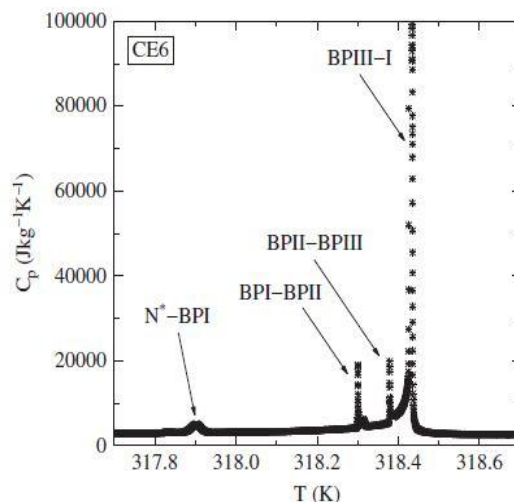
Εικόνα 3 : Διάταξη μορίων στη χοληστερική φάση.

Μία νηματική φάση μπορεί πολύ εύκολα να γίνει χοληστερική με την προσθήκη μιας πολύ μικρής ποσότητας χειρόμορφης ένωσης. Ένα χαρακτηριστικό της μεσοφάσης αυτής είναι τα χρώματα που εμφανίζονται. Αυτό οφείλεται στην ελικοειδή δομή, αφού οι γωνίες στροφής του πολωμένου φωτός είναι κατά χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από αυτή των δομικών μορίων. Αυτοί οι υγροί κρύσταλλοι αντανακλούν ένα στενό εύρος συχνοτήτων κυκλικά πολωμένου φωτός, του οποίου το μήκος κύματος είναι ανάλογο με το βήμα της έλικας. Το εύρος των συχνοτήτων οφείλεται στην ανάκλαση του φωτός κατά Bragg σε ελικοειδή δομή.

2.3.6 Μπλε φάσεις

Οι μπλε φάσεις εμφανίζονται θερμοκρασιακά μεταξύ της ισοτροπικής και της χοληστερικής φάσης και παρατηρείται να έχουν διπλά συνεστραμμένη δομή. Καθώς ψύχεται ο υγρός κρύσταλλος και σε θερμοκρασιακό εύρος ενός βαθμού Κελσίου παρατηρούνται τρεις διακριτές μπλε φάσεις, η μπλε φάση III (BPIII), η μπλε φάση II (BP II) και η μπλε φάση I (BPI). Οι BPIII και BP II έχουν κυβική συμμετρία ενώ η BPI είναι άμορφη. Το βασικό χαρακτηριστικό των

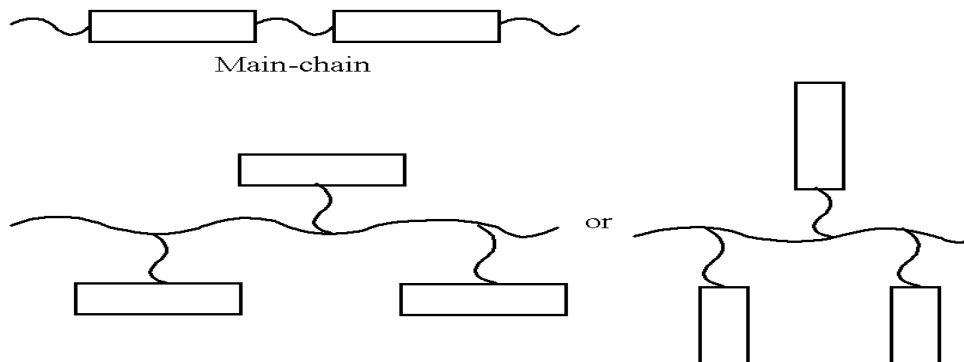
μπλε φάσεων είναι το χρώμα τους. Συγκεκριμένα η BPIII έχει πράγματι μπλε χρώμα και ομιχλώδη μορφή ενώ οι άλλες δύο παρουσιάζουν πολυχρωμία. Η πολυχρωμία αυτή οφείλεται στον διαφορετικό προσανατολισμό που έχουν τα μόρια και ως αποτέλεσμα έχουμε ανάκλαση φωτός με διαφορετική γωνία. [4]



Εικόνα 4: Γενική εικόνα της θερμοχωρητικότητας καλύπτοντας όλες τις μεταβάσεις μπλε φάσεων

2.4 Πολυμερικά Συστήματα

Οι υγροί κρύσταλλοι μπορούν εύκολα να συνδυαστούν με πολυμερή διαφορετικής αρχιτεκτονικής χρησιμοποιώντας ένα εύκαμπτο διαχωριστικό το οποίο αποσυνδέει τα μεσογενικά τμήματα από την πολυμερική αλυσίδα. Έτσι οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι σχηματίζουν δύο είδη πολυμερών, τα κύρια και τα πλευρικής αλυσίδας. Στα πολυμερή υγρών κρυστάλλων πλευρικής αλυσίδας τα μεσογόνα μόρια βρίσκονται στην πλευρική αλυσίδα της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς ενώ στα κύρια αλυσίδας τα μεσογόνα είναι ενσωματωμένα στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς και ξεχωρίζουν το ένα από το άλλο με εύκαμπτες αλυσίδες (διαχωριστικά). Τα πολυμερή πλευρικής αλυσίδας είναι πολύ εύκολο να βρεθούν στη νηματική ή τη σμηκτική φάση αφού μπορούν εύκολα να οργανωθούν παράλληλα. Χρησιμοποιούνται για ηλεκτροοπτικές εφαρμογές καθώς και για οπτικά μέσα αποθήκευσης δεδομένων. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα κατασκευής υγροκρυσταλλικών συμπολυμερών όπου τα μεσογόνα μόρια εναλλάσσονται μεταξύ λειτουργικών ομάδων ανάλογα με το σκοπό που πρέπει να υπηρετήσουν. [5]



Εικόνα 5 : Τρόποι διάταξης κύριας και πλευρικής αλυσίδας.

2.5 Φυσικές ιδιότητες υγρών κρυστάλλων

2.5.1 Διηλεκτρικές ιδιότητες

Οι υγροί κρύσταλλοι ανήκουν στην κατηγορία των διηλεκτρικών υλικών. Οι κύριοι φορείς των φορτίων είναι ιόντα σχεδόν σε όλες τις φάσεις οπότε έχουμε περιορισμένη κινητικότητα των φορέων φορτίου. Στα διηλεκτρικά υλικά, τα ηλεκτρόνια είναι προσκολλημένα στα άτομα και στα μόρια, οπότε τα ηλεκτρικά φορτία κινούνται κατά βάση σε μία κλίμακα ενδοατομικών αποστάσεων ανατακλώντας τη μοριακή κινητικότητα του υλικού. Έτσι επιτυγχάνεται διέλευση ηλεκτρικού πεδίου μέσα στον όγκο του υγρού κρυστάλλου όχι όμως διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος αφού δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Όταν ένα διηλεκτρικό υλικό βρεθεί μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, χαρακτηρίζεται από την πόλωση P η οποία δίνει την ηλεκτρική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου. Μέσα στο υλικό υπάρχουν ηλεκτρικά δίπολα τα οποία έχουν φορτίο $+q$ και $-q$ με απόσταση \vec{d} και έχουν διπολική ροπή $\vec{p} = q \cdot \vec{d}$. Η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού είναι το άθροισμα των διπολικών ροπών, οπότε έχουμε $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$. Όμως ένα μόριο ή άτομο μέσα στο διηλεκτρικό υλικό παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, δεν αισθάνεται μόνο το εξωτερικό πεδίο αλλά και τα πεδία που παράγονται από τα δίπολα. Το συνολικό πεδίο που αισθάνεται το άτομο ονομάζεται τοπικό πεδίο και είναι ίσο με το άθροισμα του εξωτερικού και του επαγόμενου πεδίου. Το ίδιο ισχύει και για τη διπολική ροπή αφού έχουμε και τη μόνιμη και την επαγόμενη.

Η ολική πολωσιμότητα ενός ατόμου, μπορεί να αποτελείται από ένα ή από περισσότερα από τα εξής μέρη : ηλεκτρονική , ιοντική και διπολική.

Η ανισοτροπία της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας των υγρών κρυστάλλων είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που οδηγεί σε αναπροσανατολισμό του κατευθυντή παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο είτε προσανατολίζει τα μόνιμα δίπολα του υλικού είτε επάγει νέα. Η διηλεκτρική ανισοτροπία εκφράζεται από τη σχέση $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, όπου ϵ_{\parallel} και ϵ_{\perp} είναι διηλεκτρικές σταθερές παράλληλα και κάθετα στον άξονα συμμετρίας. Οι υγροί κρύσταλλοι διατάσσονται έτσι ώστε η μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά να είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο. Η απόλυτη τιμή της διηλεκτρικής ανισοτροπίας εκφράζει το κατά πόσο αλληλεπιδρά ο υγρός κρύσταλλος με το εξωτερικό πεδίο και το πρόσημο της τη γεωμετρία της διάταξης. [1][2][3][6]

Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Ακολουθούν οι μηχανισμοί οι οποίοι συνεισφέρουν στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού [7]
:

- Διπολική πόλωση ή πόλωση προσανατολισμού P_o : είναι αποτέλεσμα των μόνιμων μοριακών διπόλων που βρίσκονται εντός του διηλεκτρικού, απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Όταν εφαρμόσουμε ηλεκτρικό πεδίο τα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνση του πεδίου, όπως επίσης και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα δίπολα προσανατολίζονται πιο δύσκολα λόγω της μεγαλύτερης θερμικής τους κίνησης. Ο χρόνος αποκατάστασης (ο χρόνος δηλαδή για να έλθει το άτομο σε κατάσταση ισορροπίας μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου) για τη διπολική πόλωση είναι μεγαλύτερος από 10^{-12} sec.
- Ηλεκτρονική πόλωση P_e : οφείλεται στη μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους λόγω της παρουσίας εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση εξαρτάται από την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου αλλά και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα. Ο χρόνος αποκατάστασης είναι $\sim 10^{-15}$ sec.
- Ατομική πόλωση P_a : οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους καθώς και στη μετατόπιση μεταξύ ιόντων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Τα άτομα ενός μορίου τα οποία είναι συνδεδεμένα με ετεροπολικούς δεσμούς θα μετακινηθούν μετά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Ο χρόνος αποκατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 10^{-14} sec- 10^{-12} sec.

- Πόλωση φορτίων χώρου : τα διηλεκτρικά υλικά είναι πιθανό να έχουν σε μικρό αριθμό ενδογενή ελεύθερα φορτία. Εάν φέρουμε το διηλεκτρικό μας ανάμεικτο από τους σπλισμούς ενός πυκνωτή τότε έχουμε μεταφορά των ελεύθερων φορέων κατά μήκους του υλικού με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεγάλου ηλεκτρικού διπόλου το οποίο όμως έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Εδώ ο χρόνος αποκατάστασης μπορεί να είναι μεγαλύτερος από 10^{-3} sec.

2.5.2 Ιξώδες

Η δυναμική συμπεριφορά του συστήματος αλλάζει ανάλογα με την ιξώδη συμπεριφορά των υγρών κρυστάλλων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αύξηση του ιξώδους των υγρών κρυστάλλων και αυτό αποτελεί περιοριστικό παράγοντα σε πολλές εφαρμογές.

Το ιξώδες μπορεί να εκφραστεί είτε ως κινηματικό (ν) είτε ως δυναμικό (η) και ισχύει η σχέση $\nu = \frac{\eta}{\rho}$. Χρειάζονται πέντε διαφορετικές τιμές ιξώδους για να χαρακτηριστεί πλήρως ένας υγρός κρύσταλλος. Οι τρεις εκφράζουν μία τυπική ψαλιδοειδή ροή με διαφορετική διάταξη μεταξύ της διεύθυνσης των κρυστάλλων και της ροής, έπειτα σύζευξη μεταξύ διεύθυνσης ροής και διεύθυνσης κρυστάλλων και τέλος υπάρχει και το περιστροφικό ιξώδες γ_1 . Η τιμή του περιστροφικού ιξώδους παίζει σημαντικό ρόλο σε ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές. Το ιξώδες αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η πολικότητα και πολωσιμότητα του μορίου. Επίσης υγροί κρύσταλλοι με πλευρικούς υποκαταστάτες έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από ότι εάν υπήρχαν αυτοί οι υποκαταστάτες σε ακραίες θέσεις. Ακόμη, δεν υπάρχει θερμοκρασιακή εξάρτηση βάσει Arrhenius όπως στα ισοτροπικά υγρά αλλά λαμβάνεται υπόψη και η παράμετρος τάξης S. [1]

2.5.3 Υαλώδης μετάβαση [8][9]

Η υαλώδης μετάβαση είναι μία ιδιότητα του άμορφου τμήματος ενός ημικρυσταλλικού υλικού και είναι μία αντιστρεπτή μεταβολή. Αναφέρεται στην αλλαγή που γίνεται στο υλικό από υαλώδες σε εύκαμπτο καθώς αυτό θερμαίνεται από μία θερμοκρασία υπέρψηκτου υγρού. Συμβαίνει στο άμορφο μέρος του υλικού, σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία η οποία αποκαλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g). Η γεωμετρία του υλικού, το μοριακό βάρος ή η μοριακή αρχιτεκτονική μπορούν να επηρεάσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι ένα σημείο όπου υπάρχει μεταβολή πολλών φυσικών ιδιοτήτων. Σε κάποιες από τις ιδιότητες η μεταβολή είναι απότομη ενώ σε

κάποιες άλλες βαθμιαία. Η αύξηση μοριακού βάρους μπορεί επίσης να αυξήσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

2.5.4 Σιδηροηλεκτρισμός

Ο σιδηροηλεκτρισμός είναι μία ιδιότητα των μη αγώγιμων κρυστάλλων ή διηλεκτρικών κατά την οποία έχουμε περιοχές με μόνιμη πόλωση απουσία εξωτερικού πεδίου. Τα δίπολα, όπως και στον σιδηρομαγνητισμό μπορούν να ευθυγραμμιστούν αυθόρμητα σε συστάδες, οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να προσανατολιστούν σε μία δεδομένη κατεύθυνση ανάλογα με το εξωτερικό πεδίο που θα εφαρμοστεί.

Στους υγρούς κρυστάλλους ο σιδηροηλεκτρισμός εμφανίζεται μόνο σε μόρια, τα οποία μπορούν λόγω δομής να σχηματίσουν συγκεκριμένη δομή υγροκρυσταλλικής φάσης περιορισμένης συμμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση με την επιβολή εξωτερικής διαταραχής η συνισταμένη πόλωση γίνεται διάφορη του μηδενός. [1][3]

2.5.5 Κρυστάλλωση

Οι μοριακές ουσίες με μικρά μόρια είναι συνήθως είτε πλήρως κρυσταλλικές, είτε πλήρως άμορφες. Στην περίπτωση των πολυμερών έχουμε επιστοίβαση των μοριακών αλυσίδων, ώστε να σχηματίζεται οργανωμένη διάταξη ατόμων. Η πυκνότητα ενός κρυσταλλικού υλικού θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του άμορφου με το ίδιο μοριακό βάρος λόγω του ότι οι αλυσίδες είναι πυκνότερα ταξινομημένες μεταξύ τους. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης, αφού πρέπει να δοθεί αρκετός χρόνος ώστε οι αλυσίδες να κινηθούν και να ευθυγραμμιστούν. Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς, γίνεται με τη διαδικασία της πυρήνωσης, δηλαδή τον σχηματισμό πολύ μικρών σωματιδίων της νέας φάσης ικανών να αναπτυχθούν. Καθώς γίνεται ψύξη μέσω της θερμοκρασίας τήξης σχηματίζονται πυρήνες εκεί όπου τυχαία μόρια αρχίζουν να αποκτούν τάξη και το υλικό αποβάλλει ενέργεια. Σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία τήξης οι πυρήνες είναι ασταθείς λόγω των θερμικών δονήσεων των ατόμων. Μπορεί να υπάρξει και κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση, δηλαδή με το να δίνεται ενέργεια στο υλικό. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας, ο οποίος ορίζει πόσο έχει κρυσταλλωθεί το υλικό, μπορεί να κυμαίνεται από το εντελώς άμορφο έως το σχεδόν εντελώς κρυσταλλικό (95%) και επηρεάζει τόσο τις μηχανικές όσο και τις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Ένας απλός τρόπος να υπολογιστεί αυτός ο βαθμός είναι να υπολογισμός του πηλίκου της

ενέργειας που απέδωσε το υλικό στο περιβάλλον κατά την κρυστάλλωση δια το ποσό της ενέργειας που θα απέδιδε αν κρυσταλλωνόταν 100%. Η εξάρτηση της κρυστάλλωσης από το χρόνο μπορεί να δοθεί από την εξίσωση Avrami $y = 1 - \exp(-kt)^n$, όπου k και n είναι σταθερές, χρονικά εξαρτώμενες, οι οποίες αλλάζουν τιμή ανάλογα με το σύστημα που κρυσταλλώνεται. [10]

2.6 Μοριακή δυναμική- Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης

Η αποκατάσταση ενός πολυμερούς που υποβάλλεται σε κάποια εξωτερική διέγερση επιτυγχάνεται με μοριακές κινήσεις. Σε ένα υλικό μπορεί να συνυπάρχουν μοριακές κινήσεις σε διαφορετικές χωρικές κλίμακες (μικρής και μεγάλης) και ανιστοίχως με αυτές υπάρχουν και διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης.

2.6.1 Μηχανισμός α

Ο μηχανισμός α ή κύριος μηχανισμός, αναφέρεται στις μοριακές κινήσεις που σχετίζονται με τις διακυμάνσεις των μορίων της αλυσίδας του πολυμερούς για τη διαδικασία της υαλώδους μετάβασης. Οι μοριακές κινήσεις στις οποίες οφείλεται η υαλώδης μετάβαση είναι συνεργασιακές κινήσεις των μορίων με τον μηχανισμό α να αποτελεί τον κύριο μηχανισμό. Η δυναμική του μηχανισμού α μειώνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας και με τη μείωση της θερμοκρασίας. Κοντά στη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης του μηχανισμού α μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFT) η οποία είναι η εξής : $\log v_{pa} = \log v_{\infty a} - \frac{A}{T - T_0}$, όπου το $\log v_{\infty a}$ και το A είναι σταθερές και T_0 είναι η επονομαζόμενη ιδανική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. [5][11]

2.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί

Οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης, που εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αποτελούν τους λεγόμενους δευτερεύοντες μηχανισμούς αποκατάστασης. Αυτοί αναφέρονται ως μηχανισμοί β, γ, δ κτλ. κατά σειρά εμφάνισης από το μηχανισμό α καθώς η θερμοκρασία ελατώνεται για ισόχρονα πειράματα η καθώς η συχνότητα αυξάνει σε ισόθερμα πειράματα. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί οφείλονται σε τοπικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων (κινήσεις μικρής κλίμακας) και αφορούν σε περιστροφικές κινήσεις πλευρικών ομάδων ή κινήσεις τμημάτων της κύριας

αλυσίδας. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της υαλώδους μετάβασης, οι κινήσεις αυτές πραγματοποιούνται σε περιβάλλον που εξελίσσεται πολύ πιο αργά. Ο μηχανισμός β αποτελεί έναν δευτερεύων μηχανισμό ο οποίος βρίσκεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή υψηλότερες συχνότητες από ότι ο α μηχανισμός. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί, όπως ο μηχανισμός β, βρίσκονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης και οφείλονται σε τοπικές κινήσεις πολυμερικών αλυσίδων.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες μεταβολές με τη θερμοκρασία όπως για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης. [6]

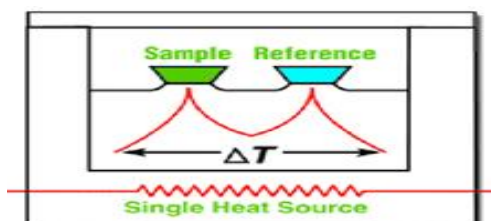
Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

- Είναι σχετικά απλές και ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται αλλά και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου το σχήμα του.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0.1 mg - 10 mg.
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων είναι εύκολο να μεταβληθεί ανάλογα με τις προτιμήσεις του πειραματιστή.
- Ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για να ολοκληρωθεί μία μέτρηση εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και μπορεί να είναι απο μερικά λεπτά έως μερικές ώρες.
- Οι ρυθμοί θέρμανσης που μπορούν να επιτευχθούν είναι περίπου 0.3 K/min - 320K/min.

Το βασικό μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν σε μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντίθεση με τις πληροφορίες άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών οι οποίες είναι σε μοριακό επίπεδο. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

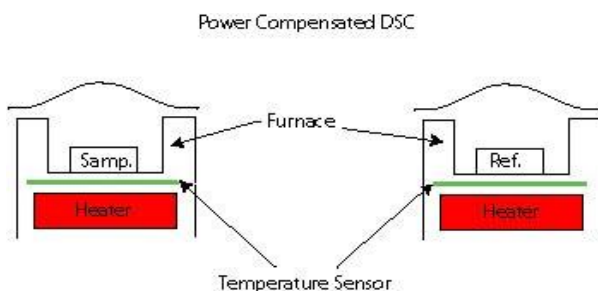
Οι πειραματικές διατάξεις DSC διακρίνονται σε δύο τύπους. Ο ένας τύπος είναι αυτός της ροής θερμότητας (heat flux) όπου το εξεταζόμενο δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς

βρίσκονται σε κοινό φούρνο. Η καλή θερμική επαφή μεταξύ αυτών εξασφαλίζεται μέσω ενός κοινού μεταλλικού δίσκου. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στην ειδική θερμότητα του δείγματος προκαλούν μία διαφορά θερμοκρασίας ΔT , σε σχέση με το κοινό δοκίμιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή μετράται και στη συνέχεια για δεδομένη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.



Εικόνα 6 : DSC heat flux

Ο δεύτερος τύπος πειραματικής διάταξης είναι αυτός της αντιστάθμισης ισχύος (power compensation), όπου τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και επιδιώκεται η διατήρηση αυτών σε μια κοινή θερμοκρασία, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διεργασία που μελετάται.



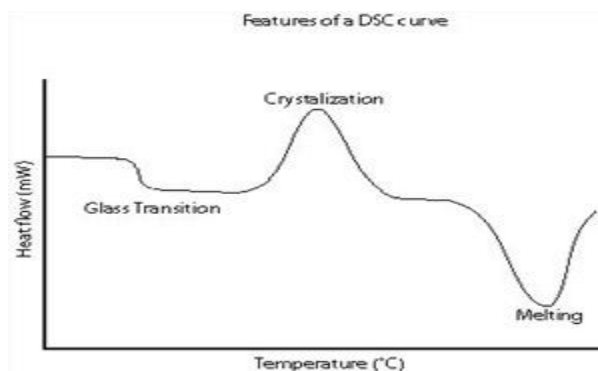
Εικόνα 7 : DSC power compensation

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

Η διάταξη αυτή, μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή την ψύξη, σε μία επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το

διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα πολυμερούς και το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

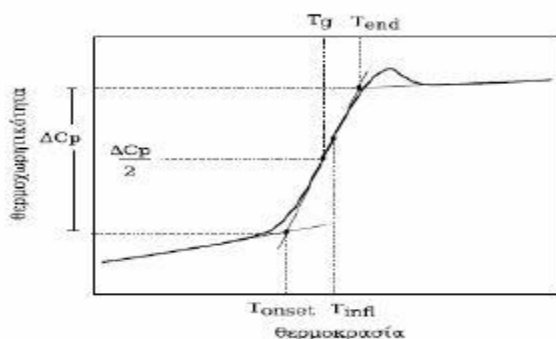
Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και έτσι το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροής θερμότητας που απαιτεί ο υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικά, από τη διάταξη αυτή, λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία.



Εικόνα 8: Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες : υαλώδους μετάβαση, κρυστάλλωση και τήξη

Στην Εικόνα 8, παρουσιάζεται ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται από μία διάταξη DSC, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υπό μελέτη δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, πρώτα προσεγγίζεται η περιοχή της υαλώδους

μετάβασης. Πρόκειται για μία ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας c_p . Η μεταβολή, σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης, στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη Δc_p . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος Δc_p .



Εικόνα 9: Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού T_g

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία). Στην περίπτωση αυτή, η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με τη ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c . Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες καταγράφεται η τήξη κρυσταλλικότητας (melting) η οποία είναι ενδόθερμη διαδικασία και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο με την ενθαλπία τήξης ΔH_m . Η εξίσωση που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από τον τύπο :

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_\gamma) \frac{dT_r}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3.1)$$

Όπου C_s και C_γ οι θερμοχωρητικότητες και T_s και T_γ οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντίστοιχα. Ο παράγοντας R είναι η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό μελέτη δείγμα και του περιβάλλοντος.

Επίσης, εάν είναι γνωστή η τιμή ΔH_m του 100% κρυσταλλικού υλικού, τότε μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς ως εξής:

$$\chi_c = \Delta H_{m,polymer} / \Delta H_{m,100\% \text{ crystal}} \quad (3.2)$$

Θα πρέπει επίσης, να σημειωθεί ότι η μικρή μάζα των δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση DSC, συνεπάγεται γρήγορη απόκριση των υλικών στις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που επιτρέπει την παραδοχή ότι τα δύο δοκίμια βρίσκονται κάθε στιγμή στην ίδια θερμοκρασία.

3.1.1 Temperature Modulated DSC [13][14][15]

Το Temperature Modulated DSC είναι ουσιαστικά μία επέκταση του DSC που περιγράφηκε. Χρησιμοποιείται ο ίδιος φούρνος όπως στη ροή θερμότητας αλλά μία ημιτονοειδής ταλάντωση της θερμοκρασίας επικαλύπτεται στη συμβατική γραμμική ράμπα θερμοκρασιών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός θέρμανσης να είναι πιο αργός ή πιο γρήγορος από τον βασικό γραμμικό ρυθμό θέρμανσης. Ο πραγματικός ρυθμός θέρμανσης εξαρτάται από τρεις πειραματικές μεταβλητές οι οποίες είναι : ο βασικός ρυθμός θέρμανσης, το πλάτος της ταλάντωσης και η περίοδος της. Το αποτέλεσμα είναι ότι εισάγουμε συγχρόνως στο πείραμα δύο διαφορετικές κλίμακες χρόνου : μία μακρά χρονική κλίμακα που αντιστοιχεί στο βασικό ρυθμό θέρμανσης και μία μικρότερη χρονική κλίμακα που αντιστοιχεί στην περίοδο της ταλάντωσης.

Το TMDSC έχει κάποια πλεονεκτήματα έναντι του συμβατικού DSC. Μπορεί να διαχωρίσει σύνθετες μεταβάσεις σε πιο εύκολα ερμηνεύσιμες. Εάν πολλαπλές μεταβάσεις λάβουν χώρα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, τότε τα αποτελέσματα που παίρνουμε από τη μέθοδο του DSC μπορεί να είναι μπερδεμένα και εύκολο να παρερμηνευθούν. Το TMDSC βελτιώνει το παραπάνω φαινόμενο με το να διαχωρίζει την ολική ροή θερμότητας σε αντιστρεπτούς και μη αντιστρεπτούς όρους. Ακόμα το συμβατικό DSC δεν μπορεί να ανιχνεύσει εύκολα και με ακρίβεια ασθενείς μεταβάσεις. Αυτό συμβαίνει λόγω του σήματος που παίρνει από θόρυβο. Το TMDSC χρησιμοποιεί το λόγο δύο σημάτων για να υπολογιστούν οι πραγματικές αλλαγές στην θερμοχωρητικότητα του δείγματος και όχι απλά την απόλυτη τιμή του σήματος της ροής θερμότητας. Το συμβατικό DSC περιορίζεται επίσης στη δυνατότητα ανάλυσης, την ικανότητα δηλαδή να διαχωρίσει μεταβάσεις που συμβαίνουν σε παρόμοιες θερμοκρασίες. Η ανάλυση του DSC μπορεί να βελτιωθεί με μικρότερα δείγματα και μείωση του

ρυθμού θέρμανσης. Ωστόσο, έτσι μειώνεται και το σήμα της ροής θερμότητας. Η ανάλυση και η ευαισθησία των μετρήσεων είναι αντιστρόφως ανάλογοι όροι. Το TMDSC μπορεί να λύσει αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιώντας δύο ρυθμούς θέρμανσης. Έτσι ο μέσος ρυθμός θέρμανσης μπορεί να μειωθεί ώστε να υπάρξει η επιθυμητή ανάλυση ενώ ο στιγμιαίος ρυθμός θέρμανσης μπορεί να αυξηθεί, ώστε να ενισχυθεί το σήμα της ροής θερμότητας. Η συνολική ροή θερμότητας καταγράφεται και χωρίζεται σε αντιστρεπτή και μη αντιστρεπτή συνιστώσα. Η αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας προκύπτει από το πλάτος της πρώτης αρμονικής της ροής θερμότητας μέσω μετασχηματισμού Fourier. Για την αντιστρεπτή συνιστώσα της θερμοχωρητικότητας έχουμε:

$$C_{p,rev} = \frac{A_P}{m\Delta T} \quad (3.3)$$

όπου A_P είναι το πλάτος της πρώτης αρμονικής, A_T το πλάτος του εφαρμοζόμενου ρυθμού θέρμανσης και m είναι η μάζα του δείγματος. Η μη αντιστρεπτή συνιστώσα της θερμοχωρητικότητας δίνεται από τη σχέση :

$$C_{p,non} = \frac{\langle P \rangle}{m\beta} - C_{p,rev} \quad (3.4)$$

Όπου $\langle P \rangle$ είναι η μέση ροή θερμότητας και β ο βασικός ρυθμός θέρμανσης. Η ροή θερμότητας P για το TMDSC δίνεται από τη σχέση:

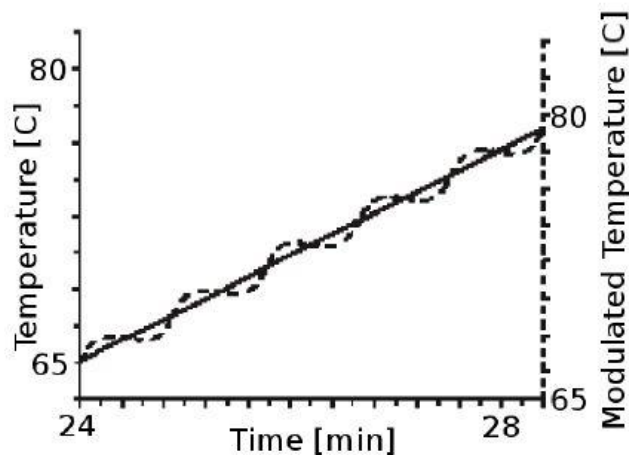
$$P_{TMDSC} = P_{DSC} + mc_{pb} A_T \cos\omega t \quad (3.5)$$

Σημαντικός παράγοντας στο να πάρουμε αξιόπιστα αποτελέσματα από το TMDSC είναι να έχουμε τις διασφαλίσει τις απαραίτητες παραμέτρους για να γίνει το πείραμα και αυτές είναι η γραμμικότητα και η στατικότητα. Από τη συνθήκη γραμμικότητα μπορούμε να πάρουμε την ακόλουθη σχέση για το μέγιστο πλάτος :

$$A_T \leq \frac{0.01Cp}{\left(\frac{\Delta Cp}{\Delta T}\right)Tg} \quad (3.6)$$

Η στατικότητα αναφέρεται στο ότι το δείγμα δεν αλλάζει κατάσταση κατά τη διάρκεια ενός μόνο κύκλου μέτρησης. Προτείνεται ότι ο ρυθμός μεταβολής θερμοκρασίας πρέπει να είναι τόσο χαμηλός ώστε η θερμοκρασία να μην αλλάζει σημαντικά κατά τη διάρκεια μίας περιόδου. Το να εξασφαλιστεί η στατικότητα εξαρτάται από το πόσο γρήγορα η εμφανής

θερμοχωρητικότητα αλλάζει με το χρόνο και/ή είναι σχετική με τη θερμοκρασία μιας περιόδου διαταραχής.



Εικόνα 10: Διαμορφωμένη θερμοκρασία σε TMDSC συναρτήσει χρόνου. Μία ημιτονοειδής διακύμανση της θερμοκρασίας επικαλύπτεται από μία γραμμική.

Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας αποτελείται από:

1. Τη συσκευή DSC Q200 , της εταιρίας TA Instruments, η οποία χαρακτηρίζεται από την ακρίβεια στην θερμοκρασία $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ και στην καταγραφή της ροής θερμότητας 0,1%. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι -180°C έως 725°C και η ελάχιστη θερμική ισχύς που δύναται να καταγράψει είναι 0,2μW. Η συσκευή χρησιμοποιεί την τεχνολογία T_{zero} , όπου η ασυμμετρία του θερμιδόμετρου λαμβάνεται υπόψη και με κατάλληλες διορθώσεις, βελτιώνει δραστικά το υπόβαθρο.]
2. Παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου από μονάδα LNCS της ίδιας εταιρίας.
3. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό, για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.



Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη DSC

3.2 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC)

Η τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents), αποτελεί μία μέθοδο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην περιοχή της θερμοκρασίας (δηλαδή με ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία). Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι πολύ γρήγορα και μη καταστροφικά για το δοκίμιο, δίνεται μια συνολική εικόνα των μηχανισμών σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. [6][16]

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο στάδια. Αρχικώς το υλικό πολώνεται, δηλαδή τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή. Εφαρμόζεται σ' αυτούς μία επιθυμητή συνεχής τάση V_p για χρονικό διάστημα t_p στη θερμοκρασία πόλωσης T_p . Οι συνθήκες αυτές επιλέγονται έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός στην πόλωση, δηλαδή ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης $\tau(T_p)$, των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας, και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού). Στους οπλισμούς του πυκνωτή δεσμεύονται τότε φορτία λόγω επαγωγής. Στη συνέχεια, με εφαρμοσμένο ακόμα το πεδίο το υλικό ψύχεται σε μία θερμοκρασία T_o αρκετά χαμηλή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης $\tau(T_o)$ ακόμη και του πιο αργού μηχανισμού να είναι πολύ μεγάλος. Έτσι, όταν αποσυνδεθεί το πεδίο, παραμένουν τόσο η πόλωση όσο και τα φορτία στους οπλισμούς του πυκνωτή. Στη συνέχεια οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου, και το υλικό θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης

$b = dT/dt$. Με την προσφορά θερμότητας στο υλικό ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μειώνεται. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί αρκετά, τα δίπολα ανακατανέμονται στατιστικά και τα αντίστοιχα φορτία στους οπλισμούς απελευθερώνονται με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα, το οποίο αποτελεί την απόκριση της μεθόδου.

Η καταγραφή των άμεσων πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται με ένα διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, που ονομάζεται *θερμόγραμμα αποπόλωσης*. Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αντιστοιχούν δηλαδή σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι κυριότερες πληροφορίες που εξάγονται από ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι:

- Οι θερμοκρασίες μεγίστου T_m του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά (ένταση του μηχανισμού) $\Delta\epsilon$.
- Πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.

Κατά την παύση της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην αποπόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού. Στα υλικά με μόνιμα δίπολα, ο αποπροσανατολισμός και η τυχαία ανακατανομή των πολικών ομάδων του υλικού είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός καταστροφής της υπάρχουσας πόλωσης. Είναι θερμικώς ενεργή διαδικασία και είναι δυνατό να επιταχυνθεί μέσω της θέρμανσης του υλικού.

Εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως εμφανίζουν και μηχανισμούς φορτίων χώρου. Πρόκειται για φορτία ομογενώς αποθηκευμένα μέσα στο υλικό, κυρίως κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατά τη θέρμανση του υλικού καθίστανται πιο ευκίνητα και ουδετεροποιούνται, είτε στα ηλεκτρόδια είτε μέσα στο διηλεκτρικό, μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα αντίθετα φορτία. Σε υψηλές θερμοκρασίες η κίνηση των φορτίων χώρου συνοδεύεται και από έναν άλλο μηχανισμό, ο οποίος οδηγεί στην εκφόρτισή τους, την επανασύνδεση με φορείς που παράγονται θερμικά, ομοιόμορφα μέσα στο δοκίμιο, όταν ουδέτερες οντότητες διαχωρίζονται σε θετικά και αρνητικά φορτία. Ο δεύτερος αυτός μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την αγωγιμότητα του υλικού, που μπορεί να είναι *ηλεκτρονική* ή *ιοντική*. Η ισχυρή εξάρτηση της πόλωσης φορτίων χώρου από τις πειραματικές συνθήκες (πεδίο, θερμοκρασία και χρόνο), ο τύπος των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις του δοκιμίου και το ίδιο το υλικό είναι οι βασικοί παράγοντες που βοηθούν στη διάκρισή της από την διπολική πόλωση.

Σε υλικά που είναι *μη ομογενή* (ή γενικά έχουν μικρό βαθμό ομογένειας) συσσωρεύονται φορτία στις διαχωριστικές επιφάνειες των περιοχών, διαφορετικών φάσεων. Οι περιοχές αυτές

μπορεί να είναι άμορφες, με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, ή κρυσταλλικές, με μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Η συσσώρευση φορτίων σε αυτές τις διαχωριστικές επιφάνειες ονομάζεται ενδοεπιφανειακή πόλωση ή τύπου *Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)*. Η πολικότητα και η αγωγιμότητα, που χαρακτηρίζουν τις φάσεις του υλικού, επιδρούν καταλυτικά στην ενδοεπιφανειακή πόλωση.

Η πυκνότητα ρεύματος που λαμβάνεται κατά την αποπόλωση ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης, όταν ισχύει κινητική πρώτης τάξης εκφράζεται ως:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_o}^T \left(\frac{dT'}{\tau T'}\right)\right) \quad (3.7)$$

ενώ όταν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου Arrhenius, ως:

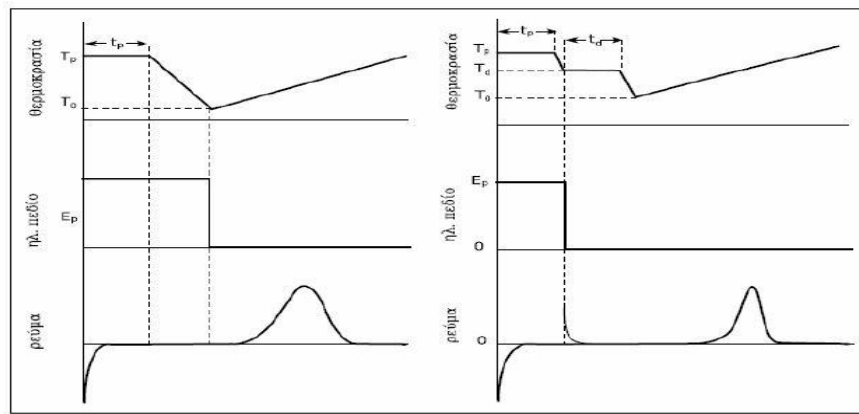
$$J(T) = \frac{P_o}{\tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{b\tau_o} \int_{T_o}^T \exp\left(\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.8)$$

όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.

Λόγω του γεγονότος ότι η τεχνική TSDC εφαρμόζεται σε πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων, δεν είναι εύκολο πειραματικά να προσδιορισθούν οι εξαρτήσεις $\tau(T)$. Έτσι πολλές φορές εφαρμόζεται η εξίσωση (2) ακόμα και αν ο μηχανισμός που εξετάζεται δεν είναι τύπου Arrhenius. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι τιμές που λαμβάνονται για τις παραμέτρους της ενέργειας ενεργοποίησης θα θεωρούνται ενεργές (effective) τιμές. Μία προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης είναι αυτή του εύρους στο μισό ύψος της κορυφής. Η σχέση που δίνει την εκτίμηση είναι η

$$E_a = \frac{T_1 T_m}{7940(T_m - T_1)} \quad (3.9)$$

όπου T_1 είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μισό εύρος της κορυφής στην πλευρά χαμηλών θερμοκρασιών.



Εικόνα 4: Μεταβολή της θερμοκρασίας, του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του παρατηρούμενου ρεύματος αποπόλωσης κατά τη διάρκεια ενός τυπικού πειράματος θερμορευμάτων αποπόλωσης (αριστερά) και ενός πειράματος επιλεκτικής πόλωσης (δεξιά).

Στο Σχήμα (αριστερό σκέλος) φαίνεται σχηματικά η διαδικασία ενός τυπικού πειράματος TSDC, καθώς και το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (θερμόγραμμα αποπόλωσης). Η κορυφή που εκλαμβάνεται από το θερμόγραμμα αντιστοιχεί σε κάποιο μηχανισμό αποπόλωσης. Ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι δυνατόν να περιέχει μία ή περισσότερες τέτοιες κορυφές. Εκτός από τη θερμοκρασία μεγίστου του ρεύματος αποπόλωσης, μία σημαντική πληροφορία που λαμβάνεται από το θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι η συνεισφορά ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης στη στατική διηλεκτρική σταθερά στη θερμοκρασία πόλωσης T_p , που προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta E = \frac{J}{\epsilon_o E_o} = \frac{Q}{\epsilon_o A E_p} \int I(T') dT' \quad (3.10)$$

όπου A το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου και Q το φορτίο αποπόλωσης που υπολογίζεται με γραφική ολοκλήρωση της καμπύλης του ρεύματος αποπόλωσης.

Πειραματική διάταξη

Οι μετρήσεις TSDC πραγματοποιήθηκαν στην αντίστοιχη διάταξη, που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

Η διάταξη περιλαμβάνει:

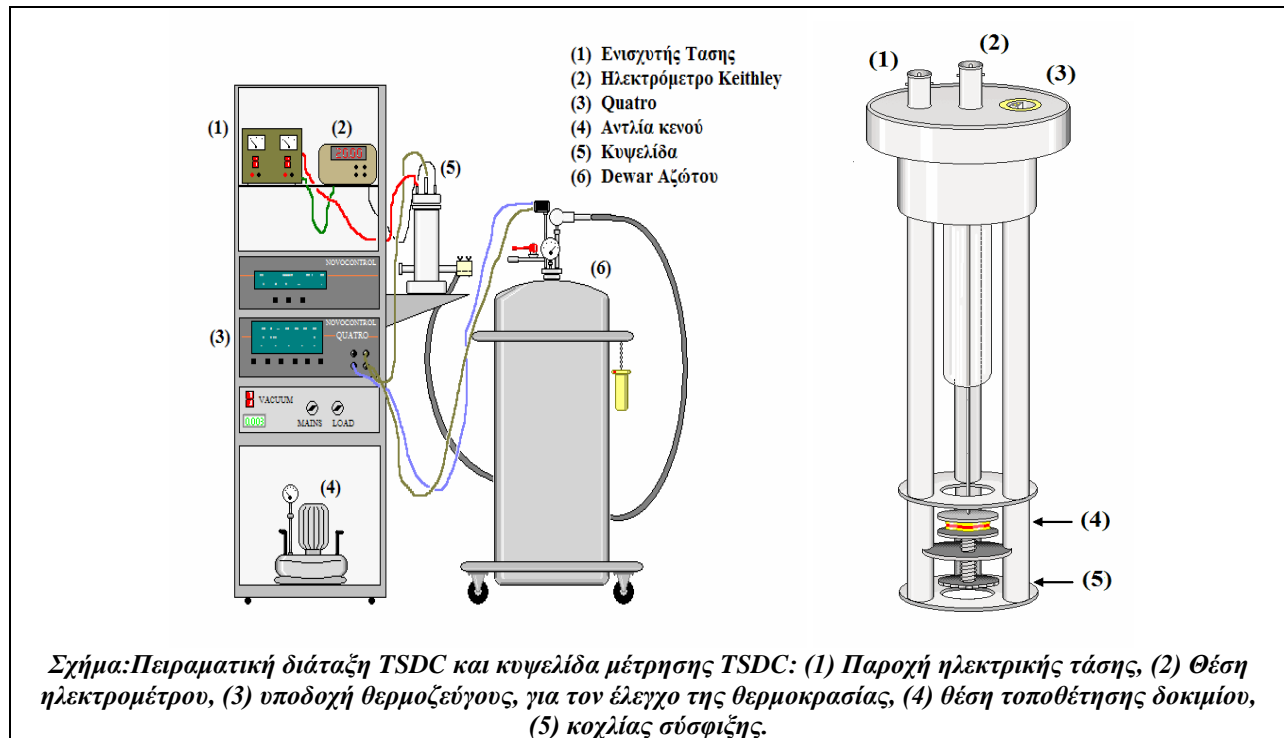
- i. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (οπλισμών)

ii. Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεόμενο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.

iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Ως τέτοιο χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol.

iv. Dewar υγρού αζώτου και

v. Αντλία κενού.



3.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)

Η διηλεκτρική σταθερά είναι το μέγεθος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Για το λόγο αυτό, στις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους μετρώνται τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Σε όλες σχεδόν τις μεθόδους, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε έναν κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λ.π.), προκύπτουν τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή των συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις είναι από 10^{-5} - 10^{-4} Hz μέχρι $2-4 \cdot 10^{10}$ Hz. Η μεγάλη αυτή περιοχή συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί με μία μόνο πειραματική τεχνική. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου (μεταβλητή συχνότητα) και τεχνικές στην περιοχή του χρόνου. [5][6]

Γενικά, στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιούνται με τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 10 MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας έναν πυκνωτή, στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος.

Όταν εφαρμοστεί στον πυκνωτή εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$ και αυτός διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I^*(\omega)$, τότε η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση $Z^*(\omega)$ ορίζεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.11)$$

Όπου $Y^*(\omega)$ είναι η σύνθετη αγωγιμότητα.

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά $\varphi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, η μία εκ των οποίων είναι σύμφωνη με την τάση (και εκφράζει την απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό λόγω αγωγιμότητας), ενώ η άλλη προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ , έτσι ώστε $\varphi + \delta = \pi/2$. Η εφαπτομένη της γωνίας δ ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \delta = \frac{\text{Im}C^*}{\text{Re}C^*} \quad (3.12)$$

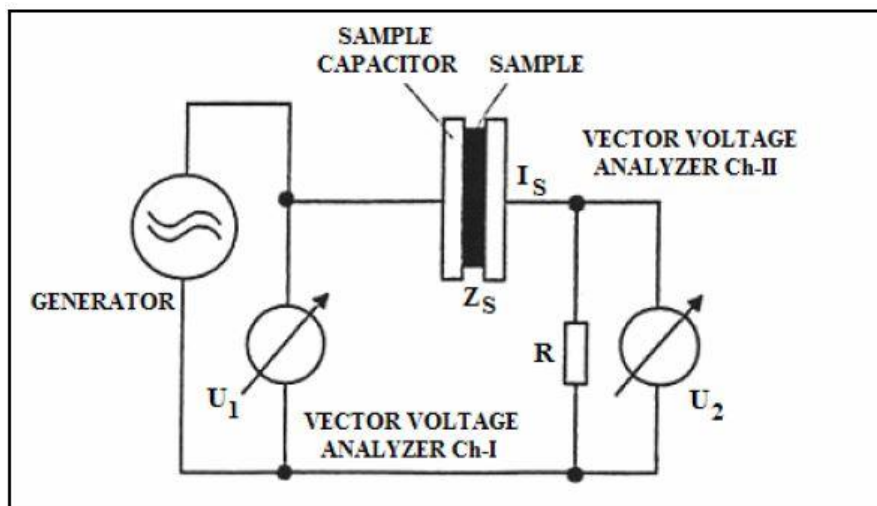
Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (3.13)$$

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις φαίνεται ότι η μέτρηση της $Z^*(\omega)$ επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και στη συνέχεια της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού.

Στην Εικόνα περιγράφεται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας, όπου μία γεννήτρια παρέχει την εναλλασσόμενη τάση $U_1(\omega)$. Αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Η αντίσταση R μετασχηματίζει το ρεύμα $I_s(\omega)$, που διαρρέει το δοκίμιο, σε μία τάση $U_2(\omega)$. Τα πλάτη και οι φάσεις των τάσεων $U_1(\omega)$ και $U_2(\omega)$ μετρώνται μέσω κατάλληλων βολτομέτρων. Τότε, η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου $Z_s(\omega)$, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R \left(\frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad (3.14)$$



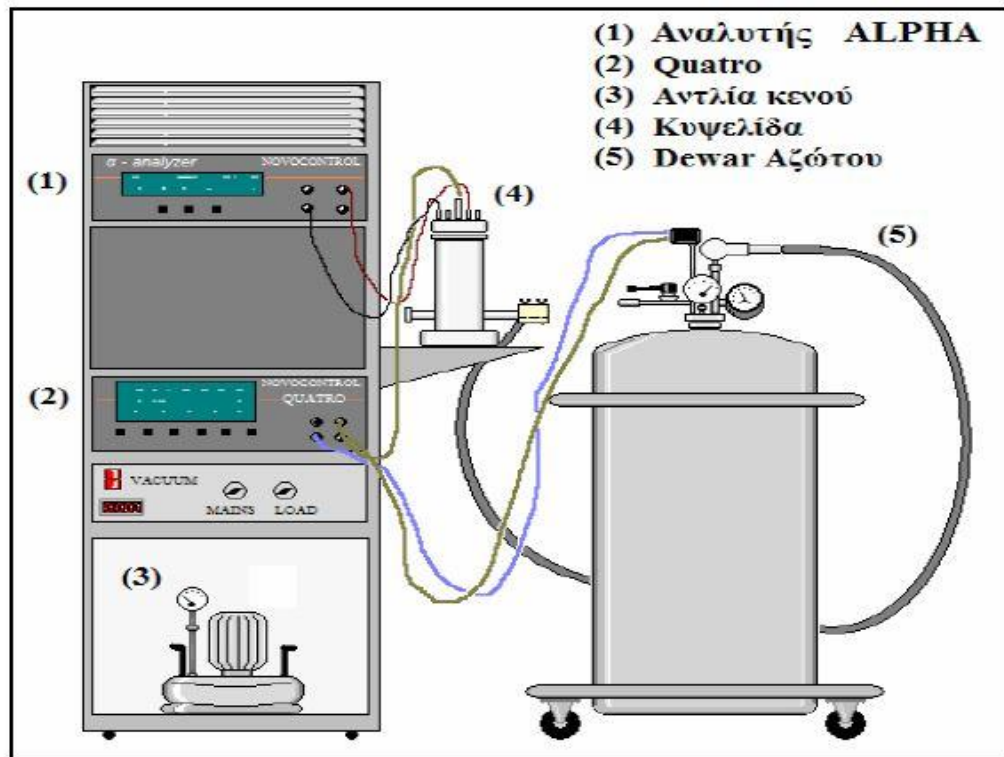
Εικόνα 53: Αναλυτής απόκρισης συχνότητας

Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη DRS του εργαστηρίου φαίνεται στην εικόνα 17 και περιλαμβάνει:

1. Κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων/οπλισμών

2. Ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιείται ο Alpha-analyzer της Nonocontrol, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10mΩ-100mΩ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$ (10^{-2} - 10^{-6}) Hz).
3. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της Nonocontrol.
4. Dewar υγρού αζώτου
5. Αντλία κενού.



Εικόνα14: Πειραματική διάταξη DRS

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

4.1 5CB (4-N-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl)

Το μόριο του 5CB έχει μία από τις πιο απλές δομές καλαμιτικού υγρού κρυστάλλου. Αποτελεί έναν από τους πιο βασικούς και σταθερούς υγρούς κρυστάλλους αφού έχει καλά χαρακτηρισμένες αλλαγές φάσης αλλά και διεργασίες χαλάρωσης. [5]

Αρχικά έγινε μία μέτρηση με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ώστε να καταγραφούν οι θερμοκρασίες αλλαγής φάσης και η υαλώδης μετάβαση (Πίνακας 1). Πραγματοποιήθηκαν κύκλοι θέρμανσης και ψύξης στο θερμοκρασιακό εύρος των $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Οι θερμοκρασίες που καταγράφηκαν συμπίπτουν με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. [17]

Πίνακας 1

Transition	T(°C)
Glass transition	-70°C
Cold Crystallization	$-32,6^{\circ}\text{C}$
Cr-N	$20,8^{\circ}\text{C}$
N-I	$33,1^{\circ}\text{C}$

4.1.1 Τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC)

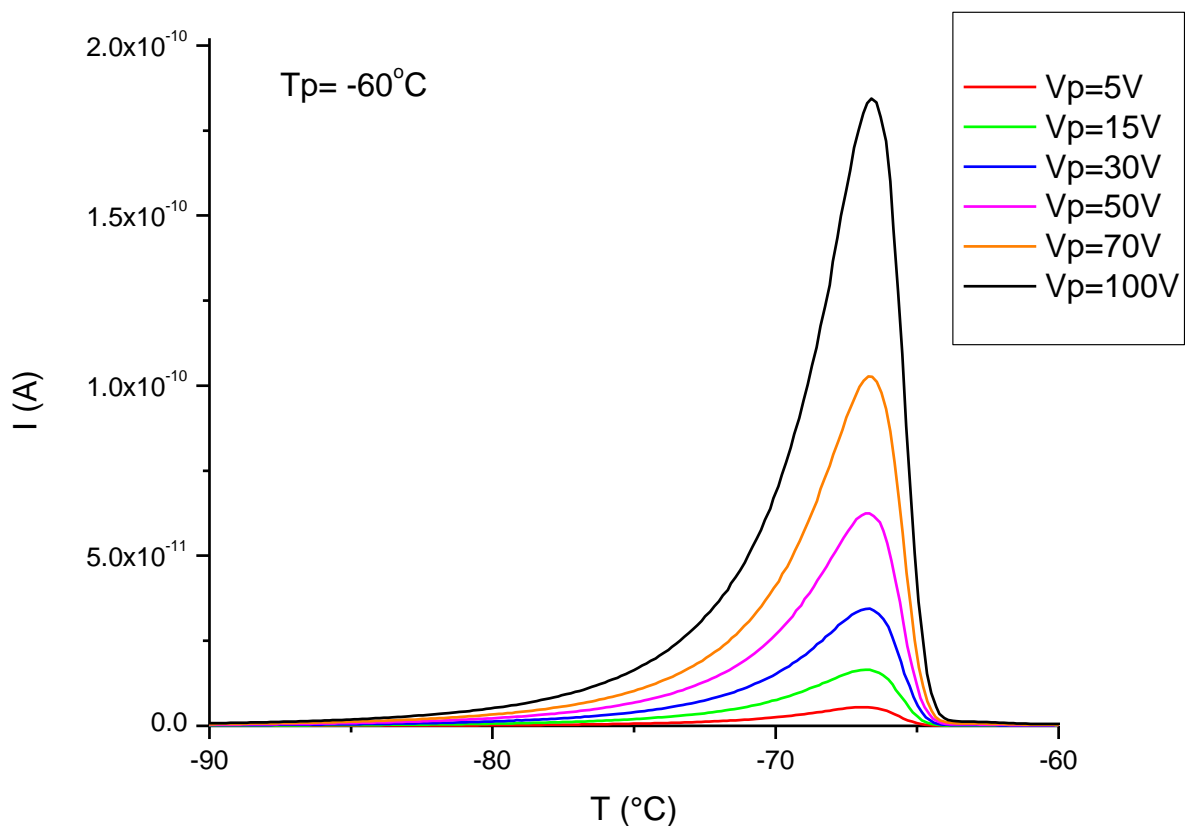
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική ρευμάτων αποπόλωσης για το μόριο του 5CB σε δύο θερμοκρασίες πόλωσης, στους 20°C και στους $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, και σε διάφορες τιμές εφαρμοζόμενου πεδίου. Έτσι, μελετήθηκε η συμπεριφορά του για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης στις οποίες το μόριο παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Λόγω του ότι το υλικό είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, για να αποφευχθεί βραχυκύκλωμα, αλλά και για να έχουμε ισόπαχο διηλεκτρικό, κατά την προετοιμασία του πυκνωτή διαμέτρου 15mm , χρησιμοποιήσαμε λεπτές ίνες πυριτίας (silica spacers) πάχους $50\mu\text{m}$.

Το πρωτόκολλο μετρήσεων το οποίο ακολουθήθηκε ήταν το παρακάτω:

- Ρυθμός ψύξης 10°C/min
- Ρυθμός θέρμανσης 3°C/min

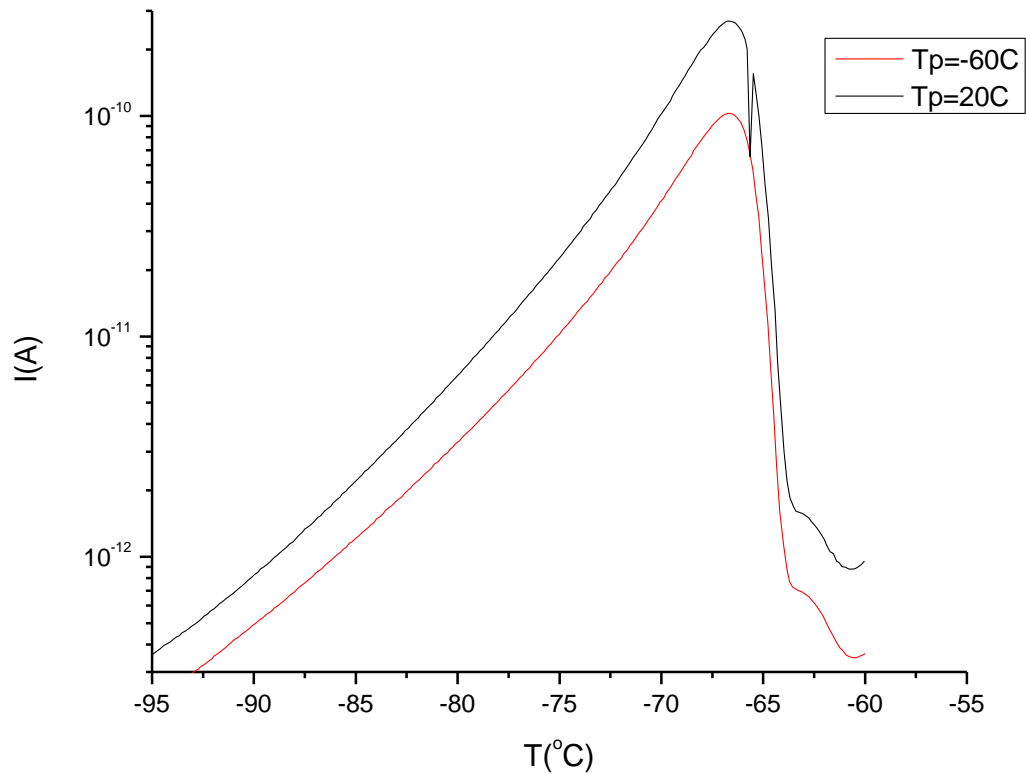
- Θερμοκρασίες αποπόλωσης από -160°C έως -100°C
- Ο χρόνος επιβολής πόλωσης ήταν είτε 2min και στη συνέχεια ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία αποπόλωσης διατηρώντας το πεδίο, είτε 0 min έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου πόλωσης στο υλικό ανάλογα τη θερμοκρασία

Για να πραγματοποιήσουμε τη μέτρηση για το δείγμα, αρχικά θερμαίναμε το δείγμα έως τους 60°C και στη συνέχεια το ψύχαμε έως τη θερμοκρασία πόλωσης, όπου εφαρμόζαμε την τάση πόλωσης για τον επιθυμητό χρόνο. Έπειτα συνεχίζαμε την ψύξη έως τη θερμοκρασία αποπόλωσης διατηρώντας το πεδίο και τέλος θερμαίναμε το δείγμα έως τους 60°C καταγράφοντας το ρεύμα αποπόλωσης. Στο Σχήμα 1, που ακολουθεί, φαίνεται η ένταση ρεύματος για διαφορετικές τάσεις πόλωσης, για θερμοκρασία πόλωσης -60°C . Από το σχήμα είναι εμφανές ότι η τάση πόλωσης επηρεάζει σημαντικά την ένταση της κορυφής του ρεύματος, δηλαδή με αύξηση της τάσης αλλάζει το ποσοστό των διπόλων που προσανατολίζονται με το εξωτερικό πεδίο. Η κορυφή ρεύματος στους $\sim -67^{\circ}\text{C}$ αντιστοιχεί στον μηχανισμό α (ο οποίος συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση) και η συμπεριφορά του δείγματος ταιριάζει με αυτή της βιβλιογραφίας. [17]



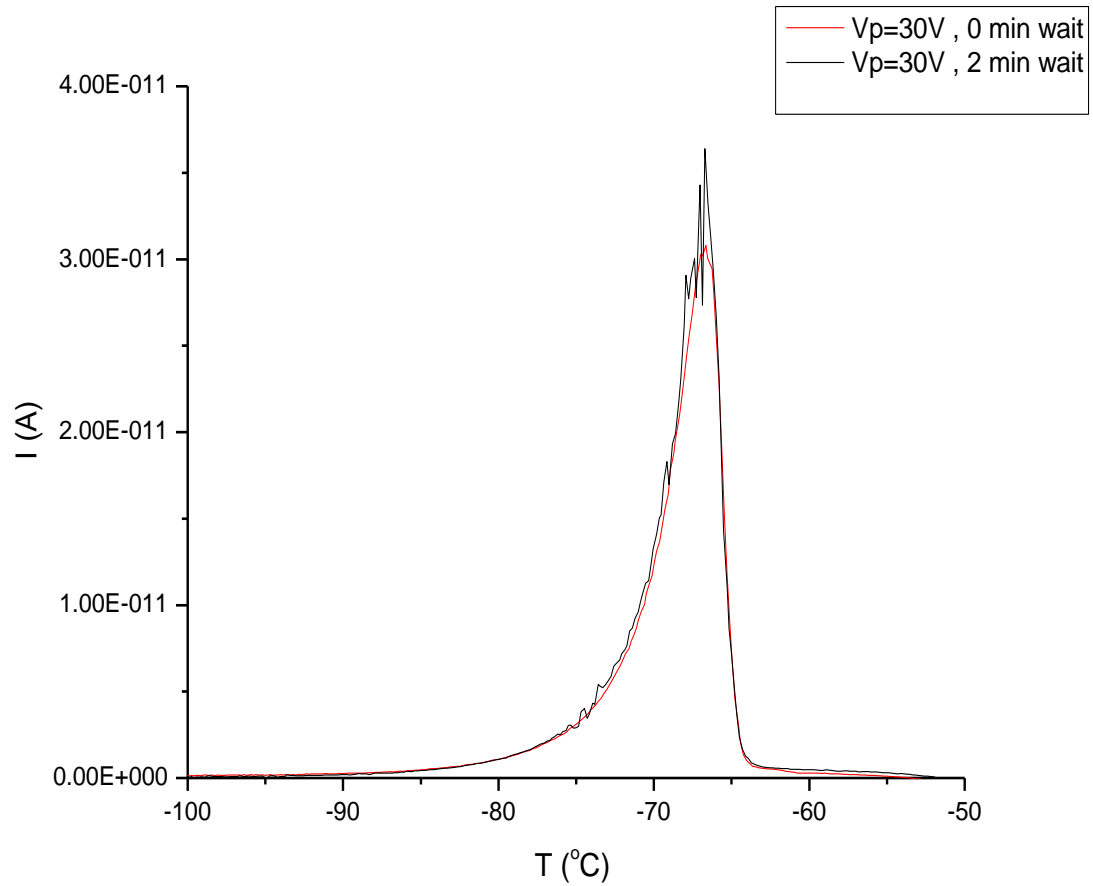
Σχήμα 1: Κορυφή ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται το ρεύμα αποπόλωσης για ίδια τάση πόλωσης ($V_p = 70V$) αλλά για τις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης. Από το σχήμα φαίνεται ότι η θερμοκρασία πόλωσης επηρεάζει σημαντικά την ένταση της κορυφής του ρεύματος, δηλαδή, πόλωση του υλικού σε διαφορετικές φάσεις, προκαλεί διαφορετικό ποσοστό των διπόλων τα οποία προσανατολίζονται στο επιβαλλόμενο πεδίο. Σε θερμοκρασία πόλωσης $20^\circ C$ παρατηρείται ότι η κορυφή του ρεύματος είναι μεγαλύτερη, αφού σε αυτή τη θερμοκρασία το υλικό είναι υγρό και βρίσκεται στη νηματική φάση. Συνεπώς, τα μόρια έχουν μεγαλύτερη ευκινησία και προσανατολίζονται πιο εύκολα στο εξωτερικό πεδίο. Σε αντίθεση, σε θερμοκρασία πόλωσης πολύ χαμηλή όπως αυτή των $-60^\circ C$ τα δίπολα που προσανατολίζονται είναι λιγότερα με αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της κορυφής του ρεύματος[17]. Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάστηκε και σε τάση πόλωσης $V_p = 30V$.



Σχήμα 2: Κορυφή ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με θερμοκρασία πόλωσης στους -60°C με χρόνο επιβολής του πεδίου δύο λεπτά στη θερμοκρασία πόλωσης με εφαρμογή του πεδίου, καθώς και χωρίς χρόνο επιβολής. Ο λόγος που έγινε αυτή η συγκριτική μέτρηση, είναι επειδή η κρυστάλλωση του υλικού αρχίζει σε θερμοκρασία -50°C . Οπότε, όταν η διάταξη πρέπει να φτάσει τους -60°C ώστε να εφαρμοσθεί το πεδίο, ο ρυθμός ψύξης αρχίζει να μειώνεται και κατά συνέπεια το υλικό κρυσταλλώνεται. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις κορυφές έντασης του ρεύματος που προέκυψαν από τη μέτρηση, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 3: Κορυφή ρεύματος αποπόλωσης για ίδια θερμοκρασία και τάση πόλωσης για δύο μετρήσεις όπου στη μία περιμέναμε ενώ στην άλλη όχι

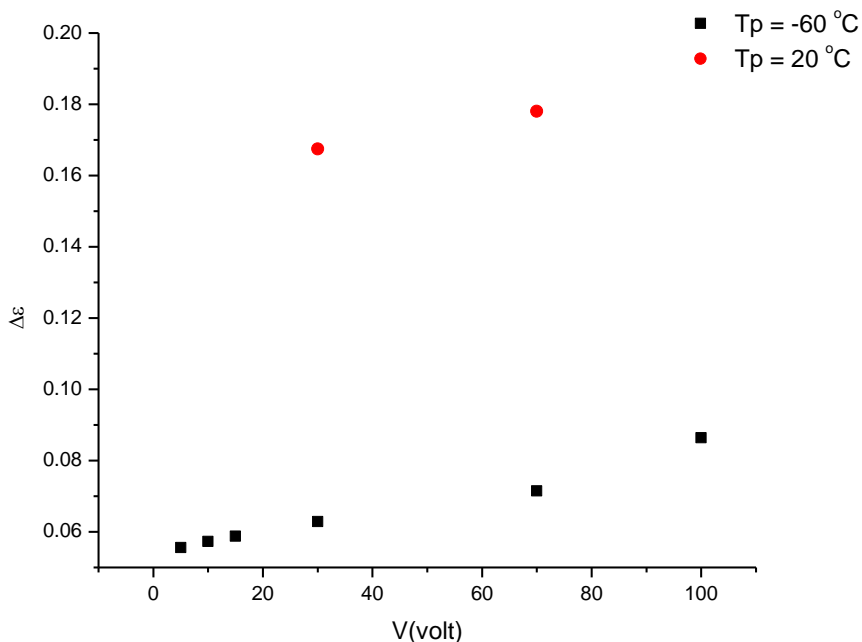
Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρεύματος έγινε κανονικοποίηση του ρεύματος ως προς τη γεωμετρία του δικιμίου βοήθεια του τύπου :

$$I_{norm} = \frac{I}{E} \frac{d'}{A \cdot b} = \frac{I}{E} \frac{d'}{\frac{\pi \cdot d^2}{4} b} \quad (4.1)$$

όπου E είναι το πεδίο που εφαρμόστηκε κατά την πειραματική διαδικασία, A είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που χρησιμοποιήθηκε, b είναι ο ρυθμός θέρμανσης, d είναι η διάμετρος και d' το πάχος. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι η αύξηση του ρεύματος συναρτήσει του πεδίου είναι γραμμική. Αντίστοιχα, και με τη βοήθεια της σχέσης :

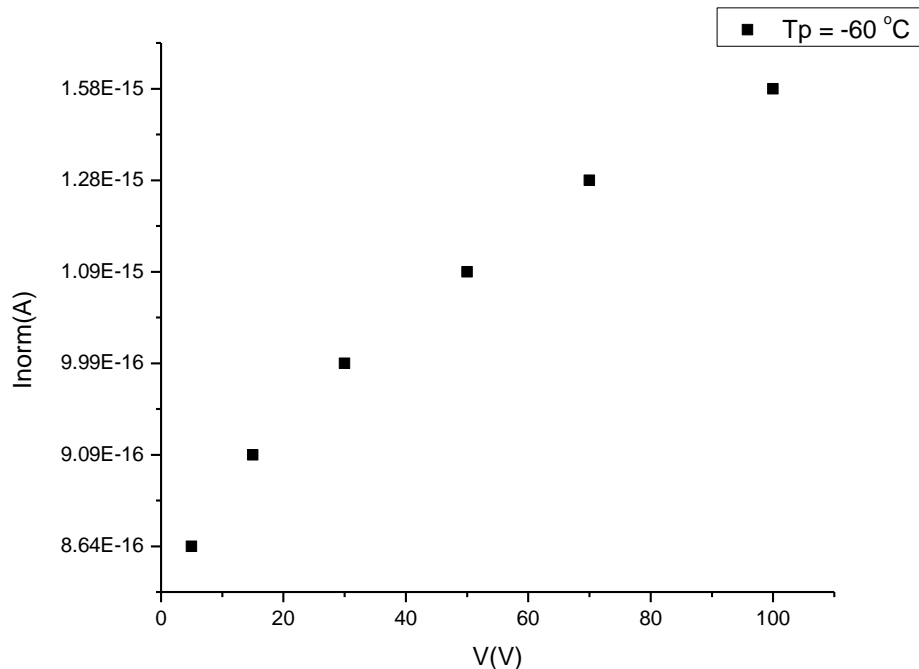
$$\Delta \varepsilon = \frac{1}{b \varepsilon_0 E_p A} \int I(T') dT' \quad (4.2)$$

στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η σχέση της ενέργειας ενεργοποίησης του α μηχανισμού συγκριτικά με το πεδίο που εφαρμόστηκε αλλά και με την θερμοκρασία πόλωσης, η οποία παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά.



Σχήμα 4: Μεταβολή ενέργειας ενεργοποίησης του α μηχανισμού συναρτήσει τάσης πόλωσης για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης

Από την αύξηση ύψους της κορυφής του κανονικοποιημένου ρεύματος συναρτήσει της τάσης πόλωσης φαίνεται ότι η σχέση τους είναι γραμμική, τόσο για θερμοκρασία πόλωσης 20 °C, όσο και για -60 °C.

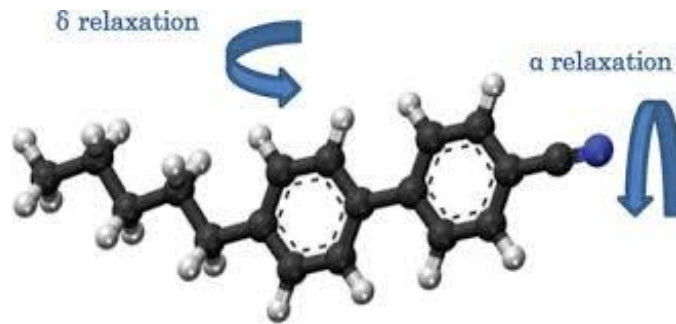


Σχήμα 5: Κανονικοποιημένο ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της τάσης πόλωσης για θερμοκρασία πόλωσης -60°C

4.1.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)

Η τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου είναι μία από τις βασικές τεχνικές μελέτης της δυναμικής των μορίων. Ο υγρός κρύσταλλος 5CB παρουσιάζει δύο μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [1][18], τον μηχανισμό α ο οποίος αντιστοιχεί στην περιστροφή γύρω από τον διαμήκη άξονα και τον μηχανισμό δ ο οποίος αντιστοιχεί στην περιστροφή γύρω από τον εγκάρσιο άξονα. Ο μηχανισμός α είναι πιο γρήγορος από τον μηχανισμό δ (αργός).

Για την προετοιμασία του πυκνωτή του δείγματος ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή της μεθόδου TSDC, όπου για να μην έρθουν σε επαφή τα δύο ηλεκτρόδια αλλά και για να επιτευχθεί ισόπαχο διηλεκτρικό, χρησιμοποιήθηκαν λεπτές ίνες πυριτίας πάχους $50\mu\text{m}$. Για να τη χωρητικότητα του πυκνωτή η οποία εξαρτάται από τη διάμετρο του, καταγράφηκε τη διάμετρο του μικρότερου ηλεκτροδίου η οποία ήταν 15mm . Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν ισόθερμες, δηλαδή με σταθερή θερμοκρασία διαφορετικές συχνότητες.

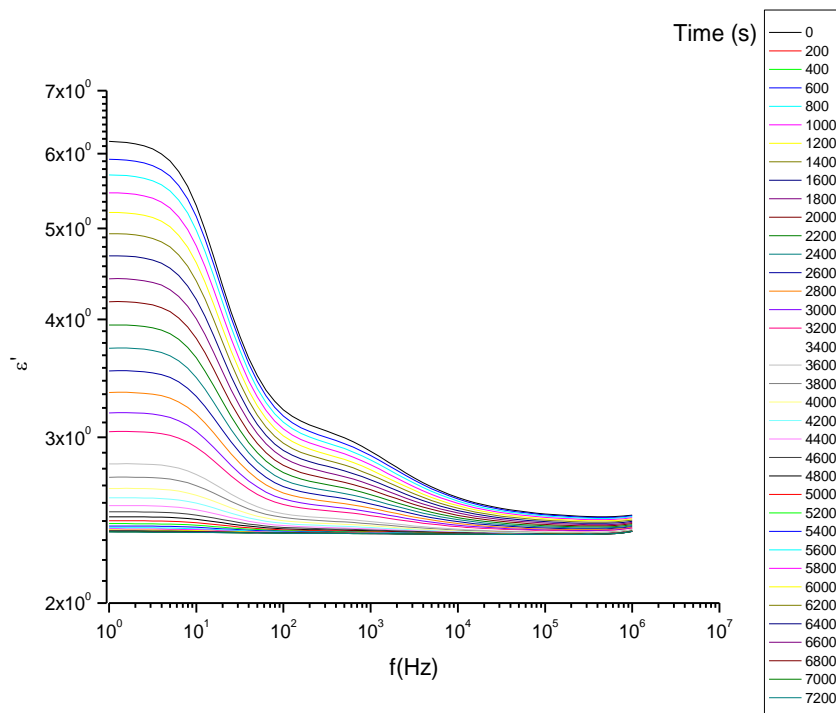


Εικόνα 15 : Οι κινήσεις του μορίου του 5CB

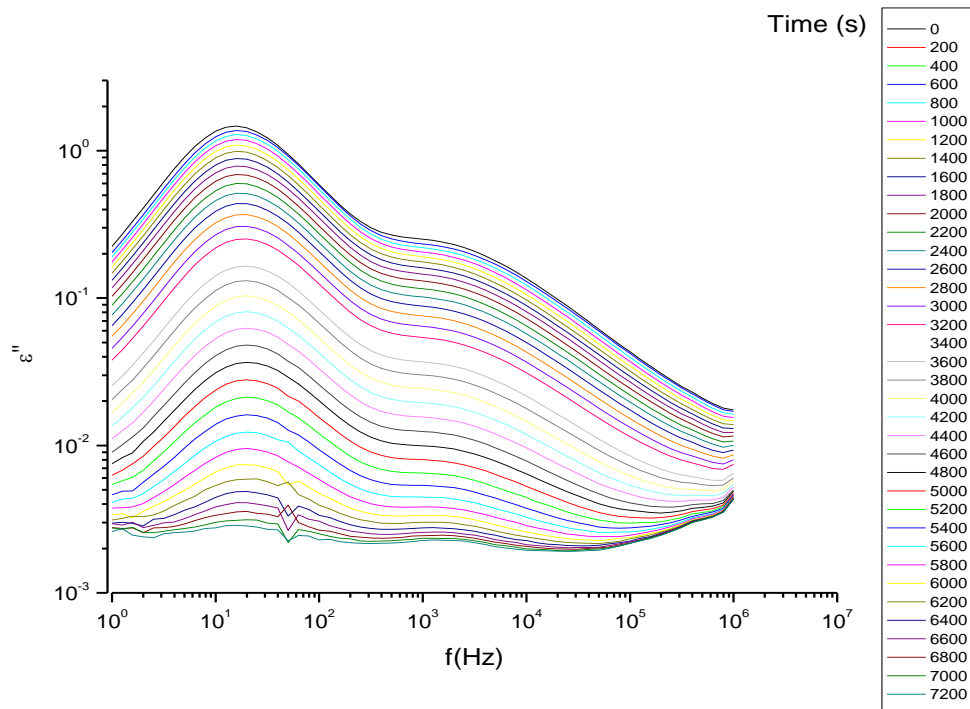
Η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν αρχικά η θέρμανση του δείγματος έως τους 60°C, όπου βρίσκεται στη ισότροπη φάση, ώστε να σβηστεί η προϊστορία του δείγματος τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Στη συνέχεια, επιλέγαμε τους -120°C με ρυθμό 10°C/min ώστε να ψυχθεί γρήγορα και να μην προλάβει να κρυσταλλωθεί. Η κρυστάλλωση του υλικού γινόταν κατά τη θέρμανση του δείγματος (ψυχρή κρυστάλλωση). Πραγματοποιήθηκε και μία μέτρηση κατά την οποία παρατηρήθηκε κρυστάλλωση κατά την ψύξη του υλικού. Το φάσμα των συχνοτήτων που μετρήθηκε από 10⁰ Hz έως 10⁶ Hz.

Αρχικά λήφθηκαν μετρήσεις ανά τρία λεπτά στο ανωτέρω φάσμα συχνοτήτων και καταγράψαμε το πραγματικό (ϵ') και το φανταστικό (ϵ'') μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης.

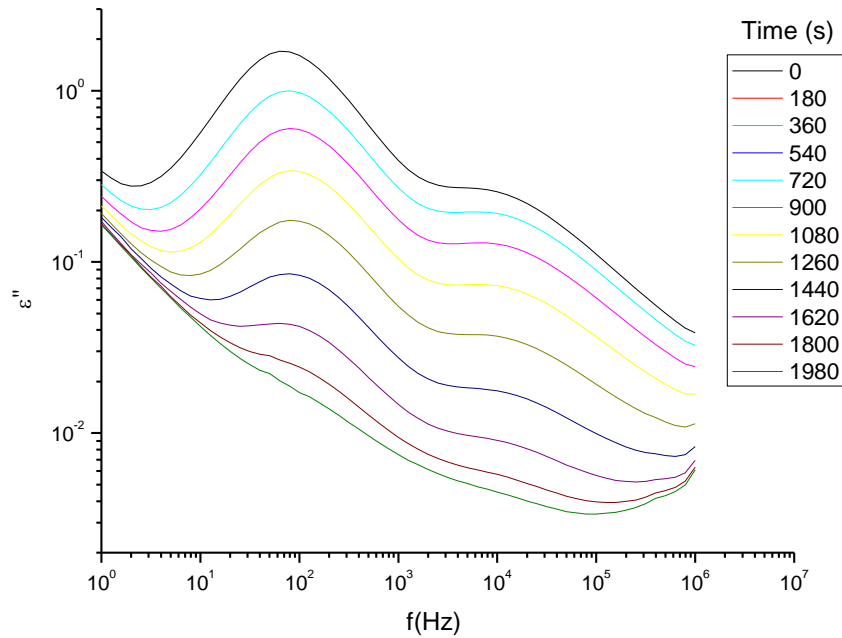
Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι στους υγρούς κρυστάλλους παρατηρείται μείωση της επιδεκτικότητας με την αύξηση της συχνότητας [16], το οποίο φαίνεται επίσης στο παρακάτω σχήμα. Οι κορυφές που φαίνονται στα Σχήματα 7 , 8 αντιστοιχούν στους μηχανισμούς α και δ. Η εικόνα που φαίνεται είναι καθώς ξεκινάει η κρυστάλλωση του υλικού (καθώς η ψυχρή κρυστάλλωση ξεκινάει στους -52°C). Αρχικά το δείγμα δεν είναι κρυσταλλωμένο, οπότε έχει κινητικότητα, αλλά όσο περνάει ο χρόνος αυτή μειώνεται. Αντίστοιχα, παρατηρείται μείωση της έντασης των μηχανισμών α και δ.



Σχήμα 6 : Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για θερμοκρασία $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 7: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για θερμοκρασία $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 8: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για θερμοκρασία $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$

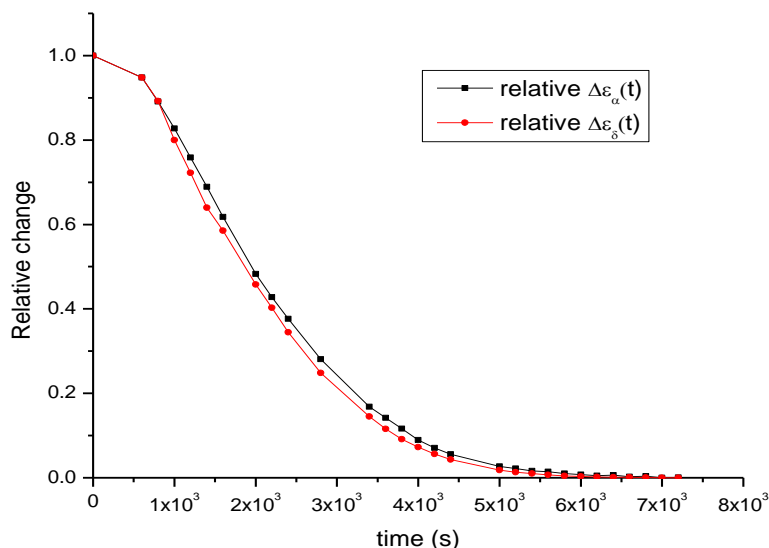
Στις δύο παραπάνω μετρήσεις (των $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$) το υλικό πρώτα είχε ψυχθεί σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη της θερμοκρασίας όπου κρυσταλλώνεται το υλικό. Το υλικό λόγω της ψύξης βρισκόταν στην άμορφη φάση και όσο θερμαινόταν τόσο κρυσταλλωνόταν. Παρατηρείται από τα ανωτέρω σχήματα ότι η ένταση των μηχανισμών α και δ πέφτει όσο περνάει η ώρα ενώ η θέση τους παραμένει ανεπηρέαστη. Αυτό οφείλεται στο ότι το υλικό αρχίζει και κρυσταλλώνεται σιγά σιγά. Η κρυστάλλωση συμβαίνει τόσο αργά όσο η αλλαγή στην κρυσταλλικότητα του υλικού να μπορεί να καταγραφεί κατά τη διάρκεια ολοκλήρωσης της μέτρησης στο παράθυρο συχνοτήτων. Έχει γίνει προσαρμογή των αποτελεσμάτων των διηλεκτρικών απωλειών, για την εξαγωγή των Σχημάτων 7 και 8, με τη χρήση της εξίσωσης Havriliak-Negami [20][21]:

$$\epsilon''(\omega) = \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega \frac{f}{f_{HN,k}})^{\alpha k}]^{\beta k}} \right) \quad (4.3)$$

όπου το $\Delta\epsilon$ υποδηλώνει τη διηλεκτρική αντοχή ενός μηχανισμού, τα α και β περιγράφουν τη συμμετρική και μη συμμετρική διεύρυνση της κορυφής ($\alpha = \beta = 1$ για Debye) και f_{HN} σχετίζεται με τη συχνότητα της κορυφής f_{max} ($f_{HN} = f_{max}$ όταν $\beta = 1$). Η ανάλυση του μηχανισμού α είναι πιο δύσκολη λόγω της ομοιότητας των δύο μηχανισμών αποκατάστασης καθώς και της ύπαρξης ενός πιο γρήγορου στοιχείου το οποίο γίνεται ορατό όσο προχωρά η κρυστάλλωση και η διηλεκτρική αντοχή του κύριου μηχανισμού ελαττώνεται. Η γρήγορη αυτή διαδικασία έχει παρατηρηθεί [19] και επηρεάζει την ακρίβεια της προσαρμογής των δεδομένων για το μηχανισμό α καθώς προχωρά η κρυστάλλωση, ειδικά για χρόνο μεγαλύτερο των 5800 s. Για να γίνει προσαρμογή του μηχανισμού α στο παράθυρο μεγαλύτερων συχνοτήτων χρησιμοποιήθηκε η σχέση Jonscher [18]:

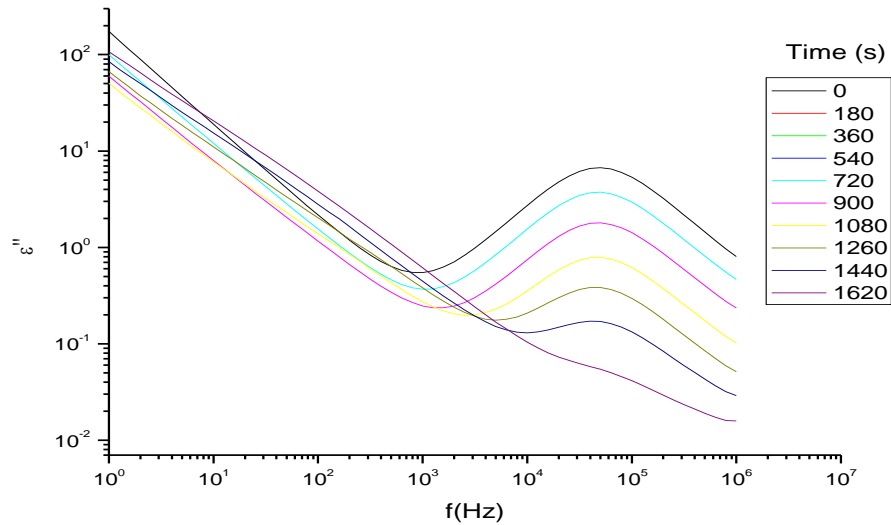
$$\frac{\epsilon(f > f_{peak})}{\epsilon_{peak}} \propto \left(\frac{f}{f_{peak}} \right)^{-n} \quad (4.4)$$

όπου η μεταβλητή n , η οποία συσχετίζεται με τον συντελεστή της εξίσωσης H-N $n = \alpha \cdot \beta$, έλαβε την τιμή 0,5. Εφαρμόζοντας την παραπάνω διαδικασία προσαρμογής, εξήχθη αποτέλεσμα για τη σχετική διηλεκτρική αντοχή των μηχανισμών α και δ συναρτήσει του χρόνου το οποίο φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Παρόλο που και οι δύο μοριακές κινήσεις προκύπτουν από το ίδιο άμορφο τμήμα, παρατηρείται ότι ο αργός μηχανισμός δ , φαίνεται να εμποδίζεται λίγο παραπάνω από τον μηχανισμό α . Παρόλα αυτά οι διαφορές είναι πολύ μικρές για να εξάγουμε βέβαια αποτελέσματα.

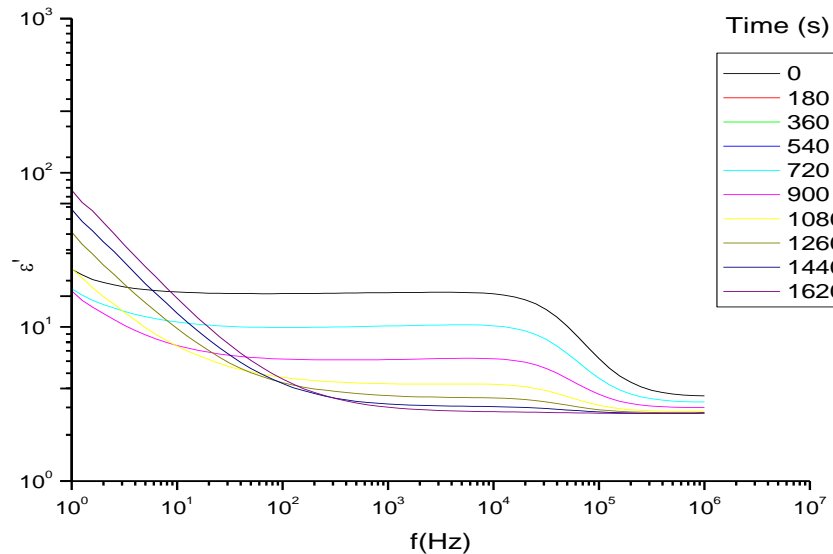


Σχήμα 10: Η σχετική αλλαγή στη διηλεκτρική αντοχή των μηχανισμών α και δ συναρτήσει του χρόνου για ισόθερμη κρυστάλλωση στους -52°C

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα από ισόθερμη μέτρηση στους -17°C . Ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο όπου αρχικά θερμάναμε το δείγμα έως την ισότροπη φάση στους 60°C και έπειτα το ψύξαμε έως τους -17°C . Σε αυτή τη μέτρηση επελέγει πάλι ένα φάσμα συχνοτήτων ανά τρία λεπτά για συχνότητες από 10^0 - 10^6Hz με τη διαφορά ότι τώρα δεν περάσαμε κάτω από τους -17°C , οπότε τώρα παρατηρείται την κρυστάλλωση καθώς ψύχεται το υλικό. Σε αυτή τη μέτρηση φαίνεται μόνο ο μηχανισμός δ , αφού ο μηχανισμός α σε αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρείται σε πολύ υψηλότερες συχνότητες οι οποίες είναι πέρα από το δικό μας εύρος συχνοτήτων. Σε αντίθεση με τις δύο παραπάνω μετρήσεις στις οποίες γινόταν ψυχρή κρυστάλλωση, σε αυτή τη μέτρηση η μετάβαση στην κρυσταλλική φάση είναι πολύ πιο γρήγορη (όπως έχει παρατηρηθεί και στην αντίστοιχη μέτρηση στο DSC). Συνεπώς, μέσα στο εύρος συχνοτήτων που μελετήσαμε, το δείγμα άλλαξε πολύ γρήγορα κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δείγμα να είναι σε διαφορετική κατάσταση στην αρχή και στο τέλος του παράθυρου συχνοτήτων, παρόλο που το εύρος των μετρήσεων περιορίζεται ανάμεσα σε 1Hz και 1 MHz. Για αυτό το λόγο υπάρχει μείωση του ϵ' σε χαμηλές συχνότητες καθώς και διαταραγμένη εικόνα των κορυφών του ϵ'' στο τέλος της μέτρησης.



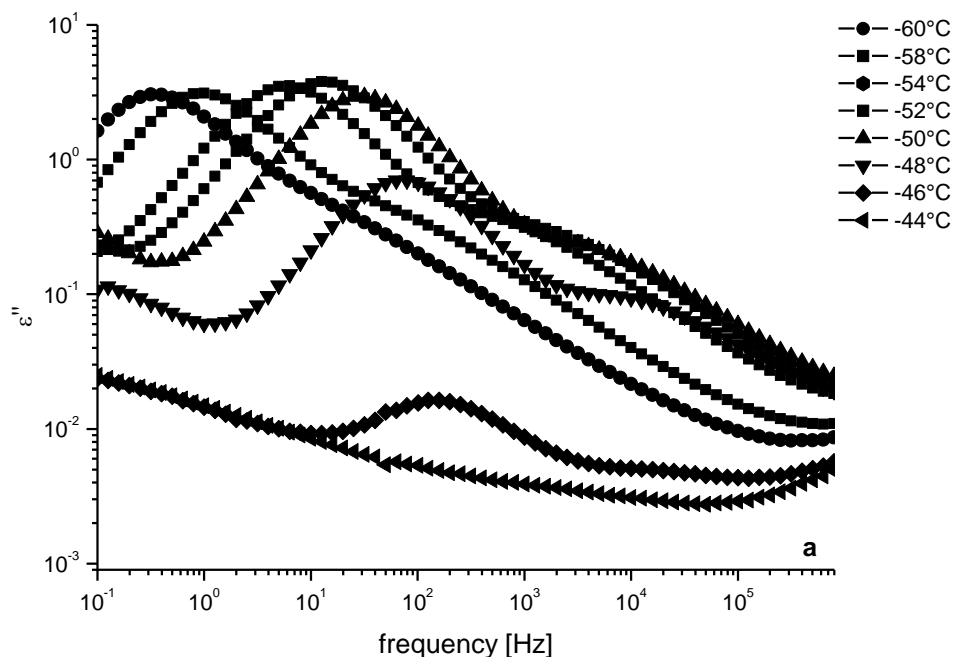
Σχήμα 11: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για θερμοκρασία $-17\text{ }^\circ\text{C}$



Σχήμα 12: Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για θερμοκρασία $-17\text{ }^\circ\text{C}$

Πραγματοποιήθηκε μία ακόμα μέτρηση με αυτή την τεχνική, όπου δεν αφήναμε το υλικό σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά πήραμε μετρήσεις κατά τη θέρμανση το υλικού. Στο σχήμα 13 φαίνεται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για θερμοκρασίες από -60

°C έως -44 °C όπου επίσης φαίνονται οι κορυφές των μηχανισμών α και δ. Ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολο μετρήσεων και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα κατά τη θέρμανση του υλικού κάθε 2 min.

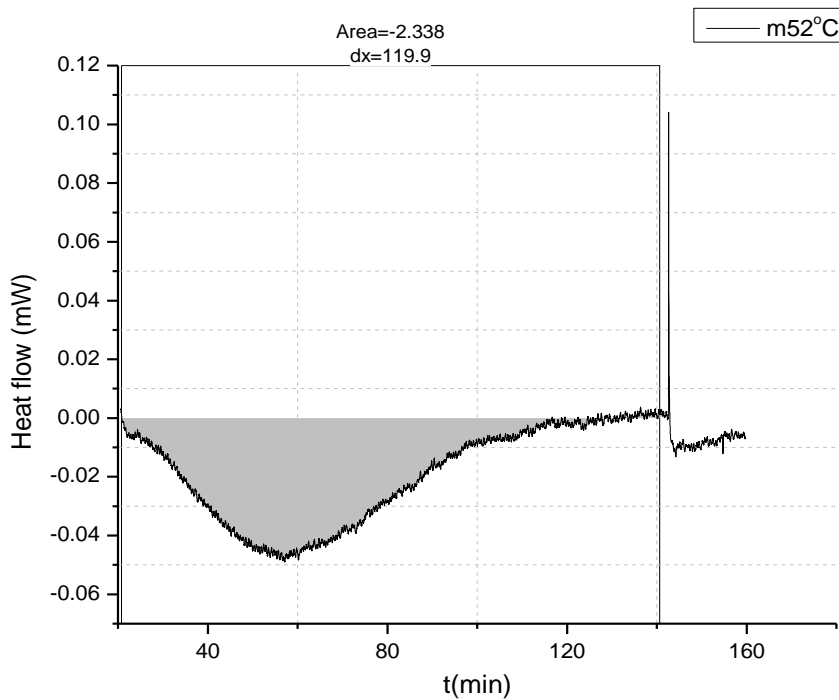


Σχήμα 13: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -60°C έως -44°C

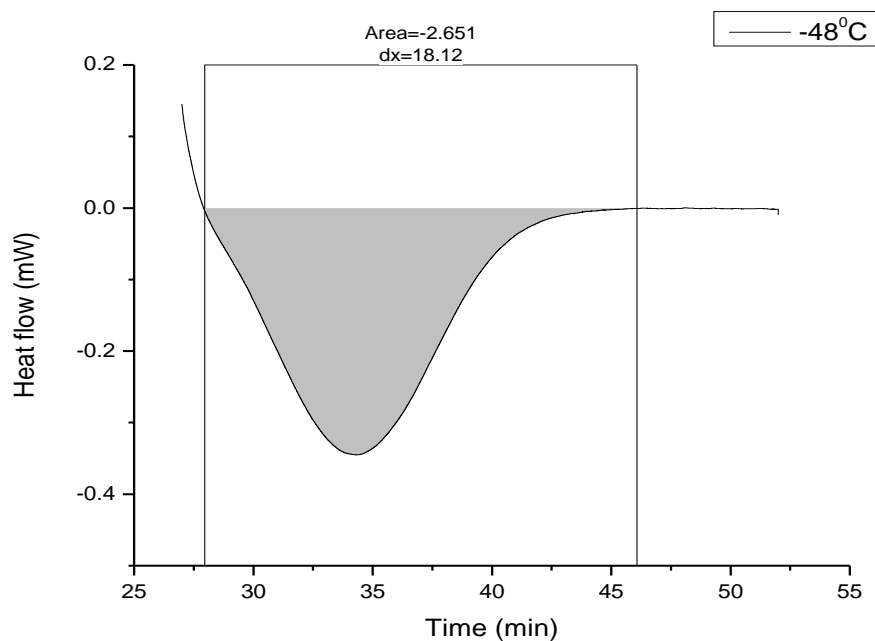
4.1.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Για το 5CB πραγματοποιήθηκαν οι τρεις κύκλοι μετρήσεων του DRS ώστε να είναι εφικτή άμεση σύγκριση σε σχέση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων από το DSC, δηλαδή και για τις τρεις θερμοκρασίες των -52°C, -48°C και -17°C. Το πρωτόκολλο μετρήσεων που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση του πειράματος ήταν αρχικά να θερμανθεί το δείγμα έως στους 60°C. Έπειτα ακολούθησε ψύξη έως τους -120°C και μετά θέρμανση έως τους -52°C και τους -48°C αντίστοιχα για τους δύο κύκλους μετρήσεων. Για τη μέτρηση των -17°C έγινε αρχικά θέρμανση του δείγματος, κατ' αντιστοιχία με τη μέτρηση του DRS, πρώτα έως τους 60°C

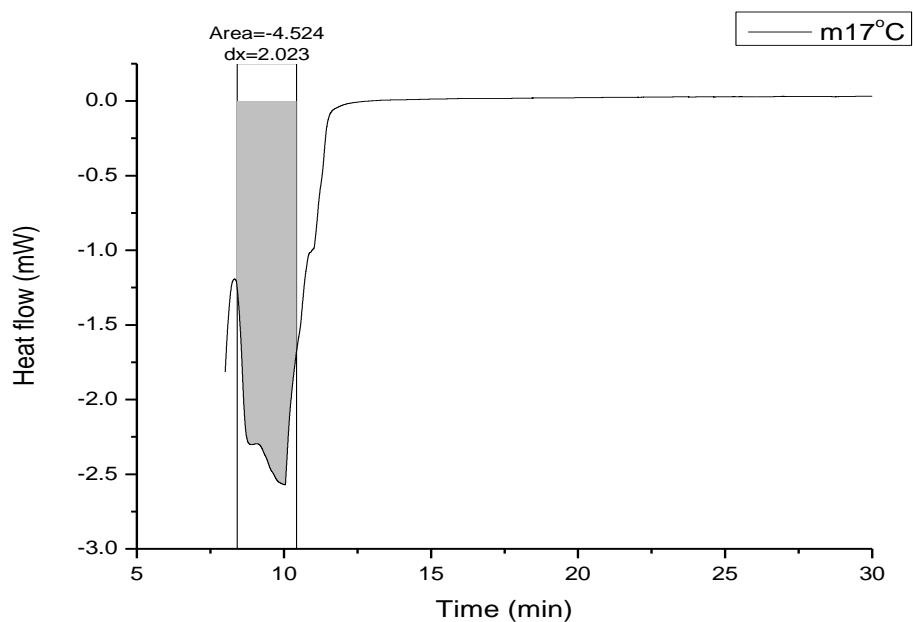
και έπειτα απευθείας ψύξη στους -17°C . Τέλος και για τους τρεις κύκλους μετρήσεων έγινε επαναφορά του δείγματος στους 60°C .



Σχήμα 14: Κρυστάλλωση δείγματος για ισόθερμη μέτρηση στους -52°C



Σχήμα 15: Κρυστάλλωση δείγματος για ισόθερμη μέτρηση στους -48°C

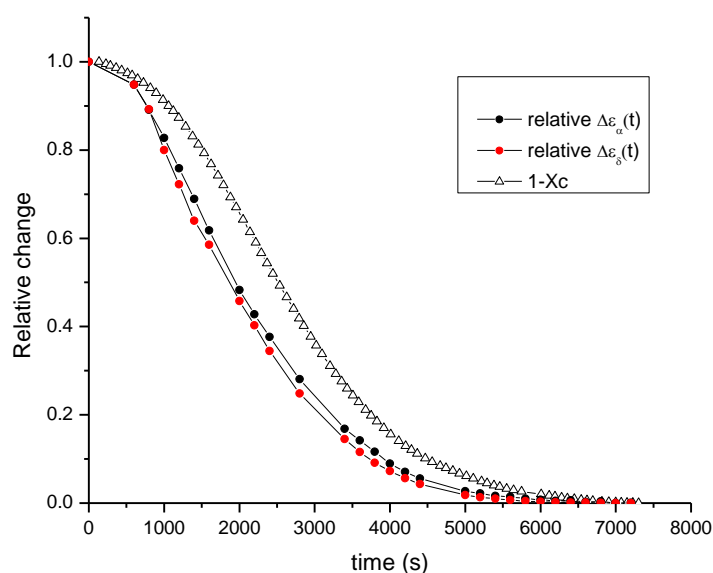


Σχήμα 16: Κρυστάλλωση δείγματος για ισόθερμη μέτρηση στους -17°C

Παρατηρείται πως όσο αυξάνεται τη θερμοκρασία, το δείγμα έχει μεγαλύτερη κινητικότητα και έτσι η κρυστάλλωση γίνεται πιο γρήγορα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16,

όπου η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται πολύ γρήγορα σε σχέση με τις δύο προηγούμενες μετρήσεις. Στους -17°C έχουμε κρυστάλλωση κατά την ψύξη ενώ στους -52°C και -48°C έχουμε ψυχρή κρυστάλλωση.

Επειδή δεν υπάρχει μία συγκεκριμένη τιμή της ΔH για το πλήρως κρυσταλλωμένο μόριο του 5CB, για τον υπολογισμό του κλάσματος κρυστάλλωσης θεωρήθηκε ότι η καταγεγραμμένη κορυφή περιγράφει τη μετάβαση από πλήρως άμορφο υλικό σε πλήρως κρυσταλλωμένο. Έτσι για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας συναρτήσε του χρόνου υπολογίσθηκε το ποσοστό της κρυσταλλικότητας διαιρώντας και προσθέτοντας τα κομμάτια με βάση το χρόνο με το σύνολο του ολοκληρώματος της καμπύλης.



Σχήμα 17: Η σχετική αλλαγή στη διηλεκτρική αντοχή των μηχανισμών α και δ συναρτήσε του χρόνου από μετρήσεις στο DRS και το άμορφο τμήμα από το DSC για ισόθερμη κρυστάλλωση στους -52°C

Στο Σχήμα 17 φαίνεται η μετάβαση του δείγματος στην κρυσταλλική φάση κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης στους -52°C όπως καταγράφηκε από τη μέθοδο του DSC καθώς και του DRS. Παρατηρείται ότι η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας παρουσιάζει μία υστέρηση σε σύγκριση με αυτή της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην καταγραφή της αλλαγής φάσης. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η διηλεκτρική αντοχή $\Delta\epsilon$ μειώνεται ταχύτερα από το $1-X_c$ στο αρχικό στάδιο της κρυστάλλωσης, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα της

τεχνικής DRS να καταγράφει ακόμα και το σχηματισμό πυρήνων, κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας. Επίσης κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης ίσως να υπάρχει απόκλιση σχετικά με το ποσοστό του δείγματος που κρυσταλλώθηκε, αφού υπάρχει η πιθανότητα ένα μικρό μέρος του να είχε κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη χωρίς να μπορεί να γίνει αντιληπτό.

4.1.5 DSC Διαμορφωμένης Θερμοκρασίας (TMDSC)

Με τη μέθοδο του temperature modulated DSC, είναι δυνατός ο διαχωρισμός φαινομένων σε περίπτωση που επικαλύπτονται σε αντίστοιχη μέτρηση. Εν προκειμένω, πήραμε μετρήσεις στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης ώστε να εξετάσουμε εάν υπήρχε κάποια μετάβαση η οποία δεν ήταν ορατή και ακόμα να εξετάσουμε εάν εφόσον παρατηρούνται δύο μηχανισμοί αποκατάστασης, εάν θα φανούν δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στο TMDSC λάβαμε υπόψη τους δύο παράγοντες της στατικότητας και της γραμμικής απόκρισης του υλικού (περιορισμός του στιγμιαίου ρυθμού θέρμανσης κάτω από τα 10 K/min), αλλά ο αριθμός θερμικών ταλαντώσεων να επαρκεί για την σωστή καταγραφή της υαλώδους μετάβασης, ώστε να υπολογίσουμε το πλάτος αλλά και την περίοδο κατάλληλα για να έχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Το πρωτόκολλο μετρήσεων που πραγματοποιήθηκε ήταν το εξής:

- Θέρμανση έως τους 40°C
- Με ρυθμό 10°C/min ψύξη έως του -100°C
- Ισόθερμη στους -100°C για 2'
- Θέρμανση έως τους 40°C
- Ισόθερμη στους 40°C για 2'

Τα παραπάνω βήματα γίνονταν ώστε να διαγραφεί η προϊστορία του υλικού. Έπειτα συνεχίζαμε με τα βήματα για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση του πειράματος:

- Ψύξη έως τους -100°C
- Ισόθερμη στους -100°C για 2''
- Θέρμανση με ρυθμό 10°C/min έως τους -75°C
- Διαμορφωμένη θερμοκρασία πλάτους 1,1K ανά 40 sec
- Θέρμανση με ρυθμό 0,1 στους -64°C

- Θέρμανση με ρυθμό 10°C/min στους 40°C

Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις με όλα τα βήματα ίδια εκτός από το πλάτος και την περίοδο όπου έπειτα από τους υπολογισμούς επιλέχθηκαν:

Περίοδος : 20 sec, πλάτος $A_T = 0,55$ K

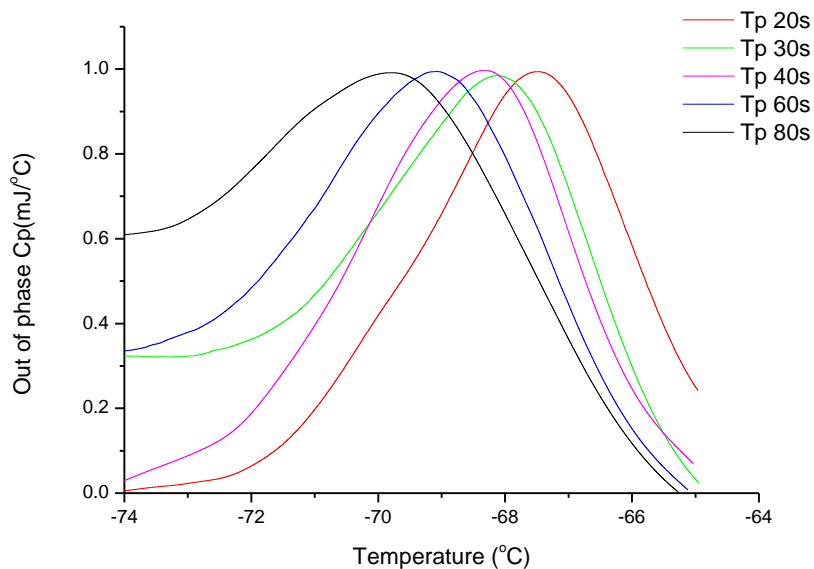
Περίοδος : 30 sec, πλάτος $A_T = 1,1$ K

Περίοδος : 40 sec, πλάτος $A_T = 0,8$ K

Περίοδος : 60 sec, πλάτος $A_T = 1,6$ K

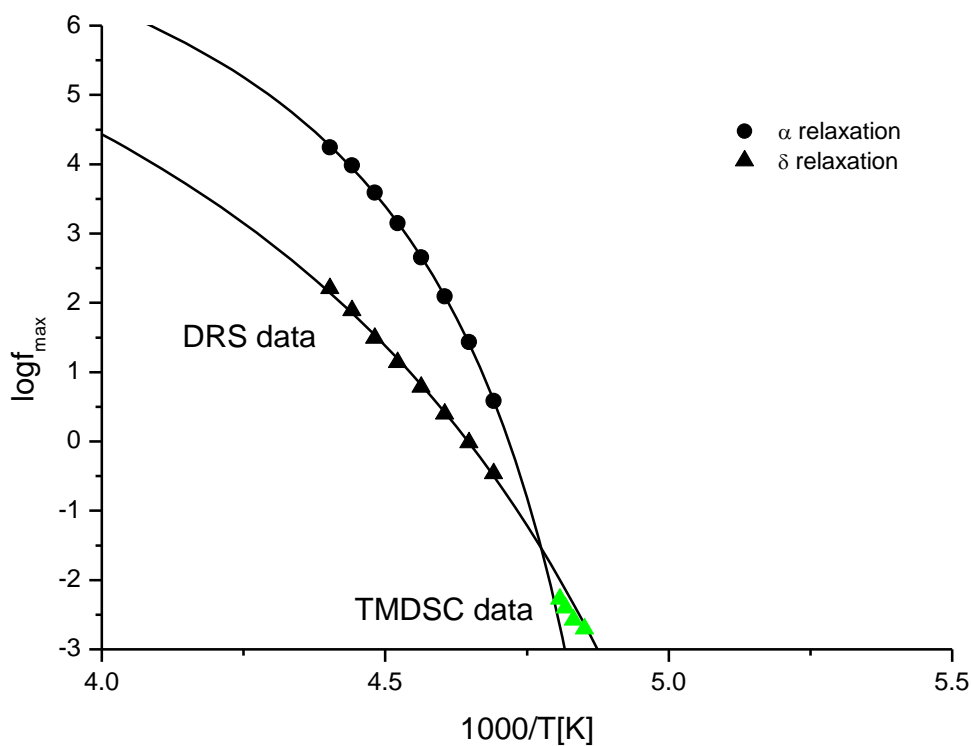
Περίοδος : 80 sec, πλάτος $A_T = 2,7$ K

Στο Σχήμα 17 φαίνεται η μετατόπιση των κορυφών της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας προς τα αριστερά, όσο αυξάνει η περίοδος ταλάντωσης, χωρίς να αλλάζει το ύψος των κορυφών. Το φανταστικό μέρος της ποσότητας εκφράζει την εκτός φάσης συνεισφορά (Out of phase C_p) στην θερμοχωρητικότητα εξ αιτίας δομικών αλλαγών και αντιστοιχεί στο μέτρο απωλειών.



Σχήμα 18: Το φανταστικό μέρος της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για 5 διαφορετικές περιόδους ημιτονοειδούς θερμικής μεταβολής

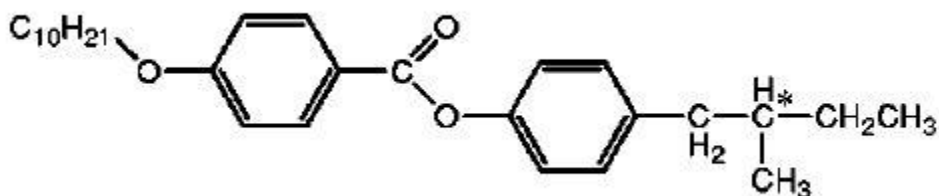
Από το σχήμα 18 γίνεται εμφανές ότι με την αύξηση της περιόδου το μέγιστο μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και δεδομένου ότι ο χρόνος αποκατάστασης συσχετίζεται με αυτό, χρησιμοποιώντας την σχέση $\tau(T_{\mu\epsilon\gamma}) = \frac{P}{2\pi}$, όπου P η περίοδος θερμικής ταλάντωσης και την θέση του μπορούμε να κατασκευάσουμε διάγραμμα Arrhenius. Ο υπολογισμός της θέσης του μεγίστου γίνεται με προσαρμογή μιας γκαουσιανής καμπύλης, λόγω τραχύτητας που εμφανίζεται στα δεδομένα. Στο Σχήμα 19 τα δεδομένα της θερμιδομετρίας αντιπαραβάλλονται μαζί με αποτελέσματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, και παρατηρούμε καλή συμφωνία μεταξύ των δύο τεχνικών. Παρατηρείται και με αυτή τη μέθοδο, μία μετάβαση κατά τη διάρκεια της υαλώδους μετάβασης χωρίς όμως να ξεχωρίζουν οι μηχανισμοί α και δ.



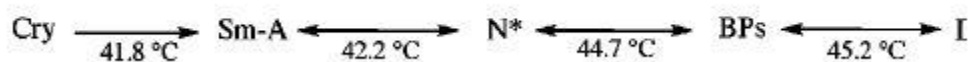
Σχήμα 19 : Διάγραμμα Arrhenius του 5CB, όπου τα μαυρά σύμβολα αντιστοιχούν σε δεδομένα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τους μηχανισμούς αποκατάστασης, ενώ τα πράσινα προέρχονται από τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

4.2 CE 6 [S-4-(2-methylbutyl)phenyl-4-decyloxybenzoate]

Ο υγρός κρύσταλλος S-4-(2-methylbutyl)phenyl-4-decyloxybenzoate (CE6) είναι χειρόμορφος και παρουσιάζει μια πιο σύνθετη δομή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, σε σχέση με τον υγρό κρύσταλλο 5CB ο οποίος είναι καλαμιτικός. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει αυτό το υλικό λόγω της ύπαρξης των μπλε φάσεων που εμφανίζει καθώς και η επίδραση της χειρικότητάς του στις μπλε φάσεις. Η χειρικότητα του CE6 είναι ευαίσθητη σε αλλαγές θερμοκρασίας. Οι αλλαγές φάσης στο CE6 γίνονται σε ένα πολύ στενό εύρος θερμοκρασιών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 17. [23][24]



Εικόνα 16: Δομή υγρού κρυστάλλου CE6



Εικόνα 17 : Θερμοκρασίες αλλαγής φάσης του υγρού κρυστάλλου CE6

Από τη βιβλιογραφία[25], γνωρίζουμε ότι για τις αντίστοιχες μετρήσεις με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας ακολουθείται ρυθμός 1,2°C/hour ώστε να επιτευχθεί μέτρηση της ενθαλπίας για μικρή αλλαγή του μορίου. Έτσι στη μέτρηση που πραγματοποιήσαμε με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας αναμέναμε να δούμε αυτή την αλλαγή σε μεταβολή στην ενέργεια που αποθηκεύεται (ϵ'').

Το πρωτόκολο μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τον υγρό κρύσταλλο CE6 ήταν το εξής: Αρχικά θέρμανση του μορίου έως τους 45°C με ρυθμό 5 K/min και στη συνέχεια περαιτέρω θέρμανση έως τους 50 °C με ρυθμό 1 K/min και στη συνέχεια θέρμανση έως τους 60 °C με ρυθμό 5 K/min. Καταγράφηκαν συχνότητες από 10³Hz έως 10⁶ Hz. Στην πειραματική διαδικασία που διεξήχθη, περιμέναμε να

παρατηρήσουμε μία αύξηση (σκαλοπάτι) της ενέργειας που αποθηκεύεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, χωρίς το επιθυμητό αποτέλεσμα λόγω του πολύ μικρού εύρους θερμοκρασιών αλλά και της πολύ μικρής διαφοράς στην ενθαλπία μετάβασης κατά τις αλλαγές φάσης του υλικού.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη των υγρών κρυστάλλων 5CB και CE6 είχε ως κύριο στόχο την αξιολόγηση των πειραματικών τεχνικών της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για αυτή την κατηγορία των υλικών.

Αρχικά, στο 5CB με την Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης καταγράφηκε ο μηχανισμός α του υλικού στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης. Η κορυφή ρεύματος του μηχανισμού α ήταν σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία καθώς και η συμπεριφορά του υλικού για διαφορετικές τάσεις και θερμοκρασίες πόλωσης, όπου στην περιοχή της νηματικής φάσης το μόριο είναι ευκίνητο και προσανατολίζεται πιο εύκολα με το επιβαλλόμενο πεδίο.

Με την Τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) καταγράφηκε η μοριακή δυναμική του υγρού κρυστάλλου 5CB σε καθαρή μορφή, όπου παρατηρήθηκαν οι μηχανισμοί α και δ καθώς και το πως αυτοί εξασθενούν όσο το υλικό παραμένει στην ίδια θερμοκρασία και οργανώνεται. Επιπλέον δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στη δομή ή την ταχύτητα τους, παρά μόνο εξασθένιση. Τα αποτελέσματα ήταν σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), καταγράφηκε ο ρυθμός κρυστάλλωσης και οργάνωσης των μορίων του υλικού κατά την ψυχρή κρυστάλλωση, αλλά και κατά την κρυστάλλωση κατά την ψύξη και την συσχετισή αυτού με τη θερμοκρασία. Παρατηρήθηκε πως, η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται σε πολύ λιγότερο χρόνο σε σχέση με την ψυχρή κρυστάλλωση σε πιο χαμηλή θερμοκρασία. Κατά συνέπεια, όσο πιο γρήγορα κρυσταλλώνεται το μόριο τόσο πιο γρήγορα ελλαττώνεται και η κινητικότητά του. Ακόμη με τη μέθοδο του DSC διαμορφωμένης θερμοκρασίας, έγινε προσπάθεια να δούμε ποιος από τους δύο μηχανισμούς συμβάλλει κατά την υαλώδη μετάβαση. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματά μας, σε αντιπαραβολή με αυτά του DRS δεν μας έδωσαν σαφή εικόνα αφού φαίνεται να συμβάλλουν και οι δύο μηχανισμοί.

Ο υγρός κρύσταλλος CE6 παρότι έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των μπλε φάσεων που παρουσιάζει, δεν ήταν δυνατό να μελετηθεί λόγω του πολύ μικρού θερμοκρασιακού εύρους όπου εμφανίζονται μεταβάσεις, αλλά και της πολύ μικρής ενθαλπίας μετάβασης.

Από το σύνολο των πειραμάτων αναδύεται η διακριτική ικανότητα των διηλεκτρικών τεχνικών στην καταγραφή μεταβάσεων υδροκρυσταλλικών υλικών-παρόλο που ο κύριος τρόπος

μελέτης τους είναι οι οπτικές τεχνικές- όπου σε αντιπαράβολή με τα λίγα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, καθίσταται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνησή τους.

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει συμπεριληφθεί σε επιστημονικό άρθρο με τίτλο ‘Study of Isothermal Crystallization Kinetics of 5CB with Differential Scanning Calorimetry and Broadband Dielectric Spectroscopy’ . Στην έρευνα και στη συγγραφή συντέλεσαν οι: Σ. Κρυποτού, Δ. Γεωργόπουλος, Ε. Αργυράκη, Π. Πίσσης, Α. Κυρίτσης.

Η προαναφερθείσα έρευνα έχει παρουσιασθεί από τον Γεωργόπουλο Δημοσθένη στο 25^ο παγκόσμιο συνέδριο περί Υγρών Κρυστάλλων στο Δουβλίνο.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Lev M. Blinov, Structure and Properties of Liquid Crystals, Springer Science + Business Media B.V. (2011)
- [2] Ε. Κουτούλη-Αργυροπούλου, Υγροί κρύσταλλοι, Α.Π.Θ. (2010)
- [3] Deng-Ke Yang, Shin-Tson Wu, Fundamentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, chapter 1,4,11 (2006)
- [4] Εύα Καταΐρη, Αλληλεπιδράσεις επιφανειο-δραστικοποιημένων νανοσωματιδίων CdSe σε χειρόμορφο υγροκρυσταλλικό περιβάλλον, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα (2012)
- [5] F.Kremer ,A. Schönhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, chapter 10 (2003)
- [6] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2012)
- [7] Φραγκιαδάκης Δ., Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής - ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2006)
- [8] Sperling L. H., Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006)
- [9] Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη (2000)
- [10] Callister W., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα (2008)
- [11] Jovan Mijovic, Jo-Wing Sy, Molecular Dynamics during Crystallization of Poly(L-lactic acid) As Studied by Broad-Band Dielectric Relaxation Spectroscopy, *Macromolecules*, Vol.35, No 16 (2002)
- [12] Hai-Bin Yu, Wei-Hua Wang, Konrad Samwer, The β relaxation in metallic glasses: an overview, *Materials Today*, Vol.16, No 5 (2013)
- [13] Zhong Jiang, Corrie T. Imrie, John M. Hutchinson, An introduction to temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC): a relatively non-mathematical approach, *Thermochimica Acta* 387, pp. 75-93 (2002)
- [14] Sindee L. Simon, Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application, *Thermochimica Acta* 374, pp. 55-71 (2001)
- [15] Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry, Humboldt Universitaet zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultat I
- [16] P. Brauhlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, 204-213.

- [17] Joaquim J. Moura Ramos, Herminio P. Diogo, The Glassy Dynamics in Liquid Crystalline 4-n-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl as Studied by Thermally Stimulated Currents, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 571: pp. 19–29, (2013)
- [18] Fouad M. Aliev, Manuel Rivera Bengoechea, C.Y. Gao, Dielectric relaxation in liquid crystals confined in a quasi-one-dimensional system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, pp2690-2693(2005)
- [19] B. A. Belyaev, N. A. Drokin, V. F. Shabanov, Temperature Dependence of the Dielectric Characteristics of a 5CB Liquid Crystal within the Relaxation Region, *Physics of the Solid State*, Vol. 47, No. 4, pp 765-768 (2005)
- [20] Havriliak, S., Negami S., (1966) *J. Polym. Sci. C*, 16,99
- [21] Havriliak, S., Negami S., (1967) . *Polymer*,8, 161
- [22] Kriptomou S, Georgopoulos D., Kyritsis A., Pissis P., *Phase transitions and molecular mobility in 5CB and CE8 studied by dielectric techniques*, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 623, pp. 407-423(2015)
- [23] Benjamin P. Huff, Jacob J. Krich, Peter J. Collings, Helix inversion in the chiral nematic and isotropic phases of a liquid crystal, *Physical Review*, Vol. 61, Iss. 5 (2000)
- [24] Collings P.J., Comment on ‘Chiral-racemic phase diagram of a blue-phase liquid crystal’, *Physical Review*, Vol.33, No. 3 (1986)
- [25] Nounesis G., Lelidis I., Tzitzios V., Liquid-crystal nanotechnology: functional targeting and superstructure development in anisotropic soft media, John S. Latsis Public Benefit Foundation (2012)