

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Efektywna metoda rozpoznawania faz ciekłokrystalicznych

HANNA ORLIKOWSKA¹, STANISŁAW BARTKIEWICZ²

¹WYDZIAŁ PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI, POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

²WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

Słowa kluczowe: mezofaza, ciekły kryształ, tekstura, ImageJ

STRESZCZENIE:

Ciekłe kryształy są szeroko badane ze względu na ich zastosowanie w wielu urządzeniach optycznych oraz jako składniki mieszanin chemicznych. Powszechnie stosowane są trzy metody identyfikacji faz ciekłokrystalicznych: obserwacja tekstur za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, dyfrakcja promieni rentgenowskich oraz termodynamiczna metoda współmieszalności. Wszystkie wymienione techniki mają jednak istotne ograniczenia. W tej pracy, po raz pierwszy, prezentujemy nową metodę identyfikacji mezofaz opartą na mikroskopii polaryzacyjnej – dynamiczną dwuwymiarową analizę termooptyczną (DDAT). Istota metody polega na statystycznej analizie obrazów mikroskopowych powstałych przy depolaryzacji światła przechodzącego przez medium ciekłokrystaliczne umieszczone w zmiennym polu elektrycznym. Opisana metoda jest efektywna i tania, co umożliwia zastosowanie jej zarówno w profesjonalnych badaniach, jak i w procesie dydaktycznym.

Effective method of identification of liquid crystal phases

Keywords: mesophase, liquid crystal, texture, ImageJ

ABSTRACT:

Liquid crystals are widely studied because of their application in many optical devices and as components of chemical mixtures. For identifying liquid crystalline phases three basic methods are used: polarizing microscope observations of optical texture, X-ray diffraction and miscibility method. All of these techniques have significant limitations. In this work, for the first time, we present a new method to identify mesophases based on polarization microscopy – dynamic two-dimensional thermo-optical analysis (DTD TOA). The essence of the method is based on a statistical analysis of microscopic images resulting from the depolarization of the light passing through the liquid crystal medium disposed in the alternating electric field. The described method is effective and inexpensive, which makes it attractive for applications in both professional research and the teaching process.

1. WSTĘP

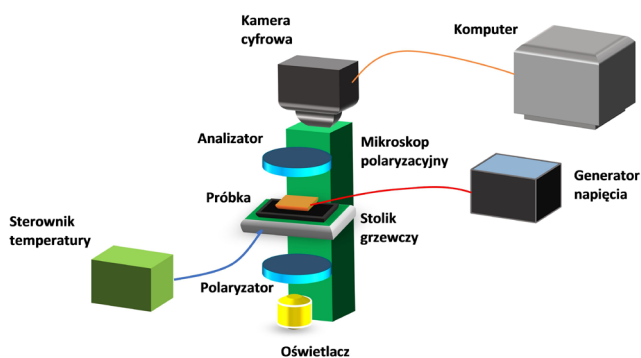
Ciekłe kryształy znajdują coraz szersze zastosowanie w technice i medycynie. Ich wyjątkowe właściwości wykorzystuje się przy konstrukcji ekranów i matryc wskaźnikowych, optycznych bramek logicznych, pamięci holograficznych, fotonicznych procesorów termosensoryjnych. Stosowane są także jako dodatki do środków chemicznych i kosmetycznych [1-4]. Stan ciekłokrystaliczny wymaga zatem dokładnego opisu, w którym kluczowym zagadnieniem jest identyfikacja występujących mezofaz. Dotychczas znane były trzy podstawowe metody identyfikacji faz ciekłokrystalicznych: obserwacja tekstur pod mikroskopem polaryzacyjnym, [5] dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD) [6, 7] oraz metoda współmieszalności Sackmanna-Demusa [8]. Pierwsza z metod polega na umieszczeniu próbki z badanym materiałem na stoliku grzewczym w układzie mikroskopu polaryzacyjnego i obserwacji wytworzonych tekstur w funkcji temperatury oraz porównaniu ich z teksturami substancji wzorcowych. Ograniczeniem tej techniki jest konieczność zapewnienia planarnej konfiguracji komórki pomiarowej, jednak nawet wtedy możliwa jest niekorzystna orientacja domociekłokrystalicznych, co prowadzi do wytworzenia obrazów, które nie podlegają identyfikacji, w tzw. układzie homeotropowym. Technika rentgenograficzna polega na oświetleniu próbki promieniowaniem rentgenowskim. Na strukturach utworzonych przez molekuly budujące określoną fazę ciekłokrystaliczną następuje selektywne rozpraszanie fali elektromagnetycznej. Na matrycy detektorów powstaje unikalny obraz refleksów, charakterystyczny dla danej mezofazy. Wadą tej metody jest ograniczenie zastosowania wyłącznie do układów jednofazowych oraz relatywnie wysoki koszt pomiarów wymagających zaawansowanej aparatury. Technika zaproponowana przez Sackmanna i Demusa polega na zmieszaniu ze sobą dwóch substancji: jedna z nich jest odpowiednio dobranym, standardowym materiałem, którego fazy są znane, a druga jest materiałem, którego mezofazy należy zidentyfikować. Po przygotowaniu takiej mieszaniny przeprowadza się obserwacje tekstur i przejść fazowych. Na podstawie tych obserwacji tworzy się diagram fazowy, czyli temperaturowy zakres występowania danej mezofazy w zależności od stosunku składników. Jeżeli między fazami nie pojawia się gra-

fica, oznacza to, że substancje są w jednakowych mezofazach, w innym przypadku – są w różnych. Metoda ta jest jednak bardzo pracochłonna i zdarza się, że nie dostarcza jednoznacznych wyników, ponieważ możliwe jest pominięcie wąskich zakresów zmian tekstury lub występują przypadki, w których kryterium to nie może zostać zastosowane. W związku z powyższym, poszukiwane są nadal inne sposoby, które mogą zapewnić jednoznaczność identyfikacji badanych struktur. Wyniki tych poszukiwań pokazano w niniejszej pracy. Przedstawione rozwiązanie jest rozwinięciem klasycznej metody analizy termooptycznej. Opracowana metoda dynamicznej dwuwymiarowej analizy termooptycznej może być stosowana dla dowolnych termotropowych ciekłych kryształów.

2. TECHNIKA POMIAROWA

W metodzie dynamicznej dwuwymiarowej analizy termooptycznej badany materiał ciekłokrystaliczny umieszcza się na stoliku grzewczym w układzie mikroskopu polaryzacyjnego i obserwuje w świetle przechodzącym, przy jednoczesnym działaniu zewnętrznego zmiennego pola elektrycznego na próbkę. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na Rysunku 1. W pomiarach wykorzystano mikroskop Delta Optical Evolution 100 TRINO PLAN LED z obiektywem o powiększeniu 20 razy oraz zestawem do prostej polaryzacji. Obrazy rejestrowano kamerą cyfrową CCD (Panasonic LUMIX DMC-G5 o rozdzielczości 1920x1080 pikseli z kodekiem H264/MPEG-4 AVC przy szybkości 50 klatek na sekundę).

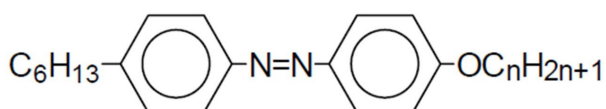
Badaną próbkę podgrzewa się do momentu, w którym przechodzi przemianę fazową do cieczy izotropowej, a następnie zasila się napięciem zmiennym sinusoidalnym o amplitudzie 50 V i częstotliwości 1 Hz, pochodzącym z generatora. Przy chłodzeniu próbki (prędkość chłodzenia 8 K/min) rejestruje się obraz tekstur ciekłokrystalicznych przy użyciu kamery cyfrowej. Obserwacja w świetle przechodzącym powoduje, że rozkład natężenia zależy od stanu polaryzacji światła, którego dynamiczna zmiana następuje na skutek przyłożonego zmiennego pola elektrycznego. Identyfikacja mezofaz realizowana jest na podstawie analizy wybranego parametru obrazu. Zarejestrowane obrazy poddaje się analizie numerycznej w programie ImageJ.



Rysunek 1 Schemat układu do identyfikacji mezofaz ciekłokrystalicznych metodą dynamicznej dwuwymiarowej analizy termooptycznej (szczegółowy opis w tekście)

Serię badań testowych przeprowadzono na wybranych termotropowych ciekłych kryształach, będących pochodnymi azobenzenu, należących do szeregu 4-heksylo-4'-alkoksyazobenzenu. Związki tego typu charakteryzują się bogatym polimorfizmem [9], a ich właściwości fizykochemiczne były przedmiotem wielu badań i są szeroko opisane w literaturze [10-12]. Ogólny wzór strukturalny badanych związków pokazano na Rysunku 2. Jako materiał wzorcowy wybrano 4-heksylo-4'-nonyloksyazobenzen o akronimie 6-AB-O9, w którym występują aż 4 mezofazy: nematyk (N), smektyk A (SmA), smektyk C (SmC) oraz smektyk I (SmI).

Komórka pomiarowa zawiera materiał ciekłokrystaliczny umieszczony pomiędzy dwiema płytkami szklanymi z naniesionymi jednostronnie warstwami ITO (tlenek indowo-cynowy). Płytki stykają się stroną przewodzącą z warstwą ciekłokrystaliczną, a doprowadzenia elektryczne umożliwiają przyłożenie zewnętrznego zmiennego pola elektrycznego osiągającego wartość $5 \text{ V}/\mu\text{m}$. Konstrukcję komórki uzupełniają warstwy izolujące, wykonane z 10-mikrometrowej folii polietylenowej, zapewniające stałą grubość warstwy ciekłokrystalicznej.



Rysunek 2 Wzór strukturalny badanych materiałów z szeregu 4-heksylo-4'-alkoksyazobenzenu

3. WYNIKI POMIARÓW, DYSKUSJA

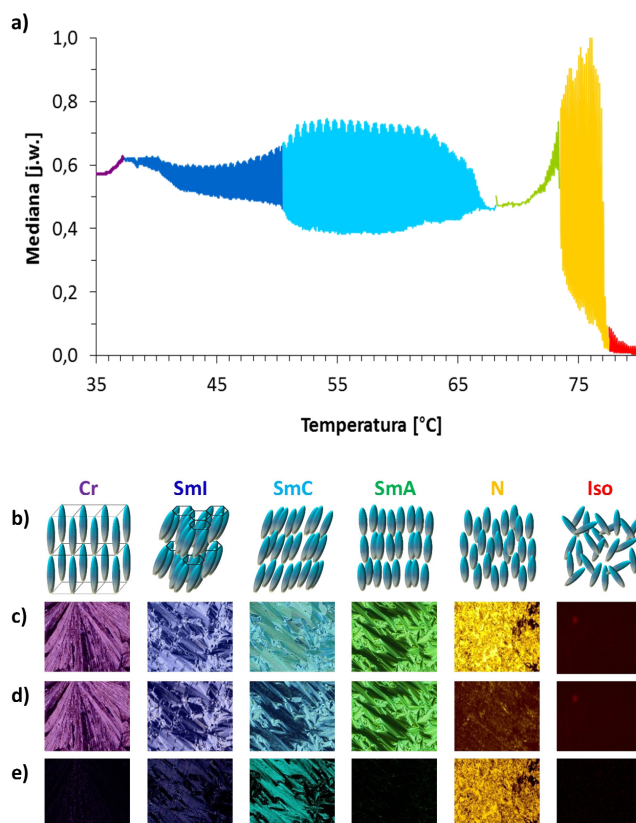
Przeprowadzone badania umożliwiły charakteryzację przejść fazowych w badanym materiale ciekłokrystalicznym (4-heksylo-4'-nonyloksyazobenzenie). Analizę wykonano w oparciu o wyniki przedstawione na Rysunku 3. W części a) pokazano zależność mediany obliczonej dla jasności pikseli w każdym z zarejestrowanych obrazów w funkcji zmian temperatury. Odmiernymi kolorami zaznaczono obszary występowania różnych faz. Pomiary rozpoczęto w temperaturze 80°C . Spadek temperatury cieczy izotropowej (kolor czerwony) powoduje przekształcenie materiału do fazy nematycznej (kolor żółty), w której obserwuje się największą modulację sygnału. Dalszy spadek temperatury powoduje wygenerowanie fazy smektycznej A (kolor zielony), dla której nie obserwuje się wpływu napięcia pochodzącego z generatora na zmiany parametru intensywności światła. Materiał ciekłokrystaliczny przechodzi następnie w fazę smektyczną C (kolor jasnoniebieski), której odpowiada modulacja sygnału o średniej amplitudzie. Kolejna wygenerowana mezofaza – smektyk I (kolor ciemnoniebieski) wykazuje małą modulację sygnału. Po osiągnięciu temperatury pokojowej badana próbka przechodzi w ciało polikrystaliczne (kolor fioletowy), dla którego nie obserwuje się wpływu napięcia na sygnał.

Przedstawione zależności wynikają z rodzaju oddziaływań na poziomie molekularnym. Stopień uporządkowania zmienia się wraz z temperaturą. I tak, dla cieczy izotropowej występuje całkowity brak uporządkowania, a dla kryształu uporządkowanie prawie idealne. W poszczególnych mezofazach molekuly ustawiają się według określonego porządku, co pokazano schematycznie na Rysunku 3 b. Molekuly tej klasy ciekłych kryształów, mając wydłużony kształt, wykazują anizotropię polaryzowalności elektronowej i niezerowy moment dipolowy. Dążąc do minimalizacji energii, układ ustawia cząsteczki parami, zapewniając wyrównanie ładunków, lecz nie niwelując anizotropii podatności elektrycznej. W takim przypadku przyłożenie zewnętrznego zmiennego pola elektrycznego wywołuje reorientację molekuł, co może prowadzić do zmiany stanu polaryzacji światła przechodzącego przez próbkę. Jeżeli obserwacje dokonywane są w układzie skrzyżowanych polaryzatorów, następuje zmiana parametrów obra-

zów, takich jak intensywność i kolory rejestrowanego światła.

W dolnej części Rysunku 3 pokazano wybrane klatki z filmu rejestrowanego dla odpowiednich mezofaz ciekłego kryształu w przypadku dwóch wartości przyłożonego napięcia równego 0 V (Rysunek 3 c) oraz 50 V (Rysunek 3 d), a także różnicę odpowiadających sobie zdjęć (Rysunek 3 e). W fazie izotropowej nie obserwuje się wpływu przyłożonego napięcia na próbkę. Najbardziej widoczne zmiany zauważane są w przypadku fazy nematycznej. Duża podatność na zmiany pola elektrycznego spowodowana jest małą lepkością ośrodka oraz dużą swobodą ruchu molekuł nematyka, ponieważ jedynym ograniczeniem ułożenia molekuł jest warunek równoległości ich osi długich. W trakcie występowania fazy smektycznej A obserwowany jest całkowity brak wpływu przyłożonego napięcia na badany materiał ciekłokrystaliczny, dzięki czemu możliwe jest bezbłędne odróżnienie tej fazy od następującej po niej fazy smektycznej C, dla której wpływ pola elektrycznego jest znaczny. Długie osie molekuł smektyka A ustawione są prostopadłe do warstw, co uniemożliwia ich ruch pod wpływem pola elektrycznego. Długie osie molekuł smektyka C są natomiast ustawione ukośnie do warstw, co daje im zdolność do rotacji, dlatego obserwowany jest duży wpływ przyłożonego napięcia, jednak mniejszy niż w przypadku nematyka (co związane jest także ze wzrostem lepkości ośrodka). Modułacja sygnału w przypadku smektyka I charakteryzuje się dużo mniejszą amplitudą, konsekwentnie malejącą wraz ze spadkiem temperatury, co wskazuje na wzrost uporządkowania molekuł. Po przejściu ciekłego kryształu z fazy smektycznej I do stałego ciała polikrystalicznego obserwuje się zanik wpływu pola elektrycznego na zmiany intensywności światła przechodzącego przez próbkę, co wynika ze zwiększenia uporządkowania i bardzo dużej lepkości kryształu [13].

Wykonane pomiary, podobnie jak klasyczna analiza termooptyczna, umożliwiają precyzyjne określenie temperatur przejść fazowych. Dla badanego związku 6-AB-O9 wyznaczono następujące temperatury: Iso (78°C) N (73°C) SmA (68°C) SmC (50°C) SmI (37°C) Cr, co jest zgodne z wartościami literaturowymi [9].



Rysunek 3 Wyniki pomiarów DDAT dla testowego materiału ciekłokrystalicznego (szczegółowy opis w tekście); a) zależność mediany zarejestrowanego obrazu tekstur od temperatury materiału ciekłokrystalicznego; b) schematyczne przedstawienie ułożenia molekuł w poszczególnych mezofazach; c) obraz zarejestrowany dla wartości napięcia zewnętrznego 0 V; d) obraz zarejestrowany dla wartości napięcia zewnętrznego +50 V; e) różnica obrazów c i d

4. ANALIZA OBRAZÓW ZREALIZOWANA W PROGRAMIE IMAGEJ

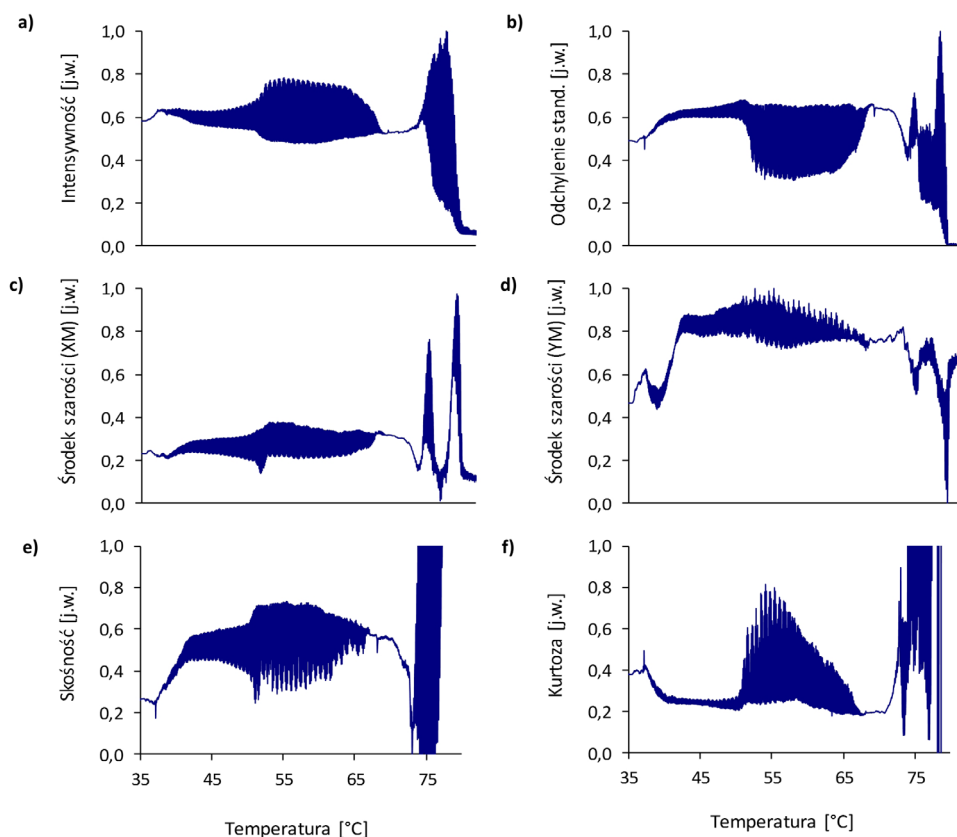
ImageJ jest w pełni darmowym i otwartym oprogramowaniem do komputerowej analizy i przetwarzania obrazów, napisanym w języku Java, co pozwala na uruchomienie go na dowolnym systemie operacyjnym [14]. Otwarta architektura programu umożliwia tworzenie własnych wtyczek i makr, co pozwala na rozszerzenie funkcjonalności i dostosowanie oprogramowania do indywidualnych potrzeb użytkownika, a także na automatyzację i przyspieszenie wykonywanych operacji. Program daje możliwość obliczenia parametrów statystycznych obrazów, m.in. średniej wartości szarości (intensywność) lub odchylenia standardowego szarości. Możliwe jest zaznaczenie obszaru zainteresowania ROI (Region of Interest)

do przetwarzania i analizy, co znacznie zwiększa przydatność aplikacji. Zarejestrowane obrazy tekstur ciekłego kryształu wprowadzono do programu ImageJ, wykorzystując opcję stosu. Tak przygotowane pliki graficzne poddano analizie numerycznej, wybierając uprzednio pożądane parametry statystyczne, a następnie wykonano operację *Measure Stack*, w wyniku której program generuje plik z danymi, gdzie każdej kolejnej klatce filmu przypisana jest wartość obliczonego parametru. Pozwoliło to na uzyskanie krzywych zależnych od temperatury, w których modulacja analizowanych parametrów zmienia się w zależności od typu mezofazy. Analiza amplitudy oraz kształtu przebiegów umożliwia identyfikację faz ciekłokrystalicznych, a także dokładne określenie temperatur przejść fazowych.

Na Rysunku 4 przedstawiono wyniki dla wybranych parametrów statystycznych, którymi są: intensywność (średnia wartość szarości) – obliczana jako suma wartości szarości wszystkich pikseli podzielona przez ich łączną liczbę, odchylenie standardowe szarości, położenie środka szarości (XM, YM) – stanowiące średnią ważoną współrzędnych x i y wszystkich pikseli na podstawie jasności, sko-

śność – określająca asymetrię krzywej histogramu oraz kurtoza – opisująca jak ostry lub łagodny kształt ma histogram.

Moment przejścia fazowego między cieczą izotropową a nematykiem najbardziej jednoznacznie wyznacza odchylenie standardowe. Zakres temperatur występowania fazy nematycznej najlepiej ukazuje parametr intensywności, podczas gdy pozostałe nie dostarczają jednoznacznej informacji. Dla cieczy niewidoczny jest wpływ napięcia elektrycznego, natomiast dla nematyka obserwuje się największą amplitudę modulacji parametrów. Przejścia nematyk – smektyk A oraz smektyk A – smektyk C wyraźnie ukazują wszystkie analizowane parametry. W przypadku smektyka A następuje całkowity zanik modulacji sygnału, podczas gdy dla smektyka C amplituda wyraźnie wzrasta. Współrzędna XM położenia środka szarości, skośność oraz kurtoza najlepiej ukazują przejście fazowe między smektykiem C a smektykiem I, tymczasem w przypadku współrzędnej YM nie jest ono czytelne. Przejście materiału do stanu krystalicznego najlepiej pokazują odchylenie standardowe, skośność oraz kurtoza. W tym momencie amplituda modulacji parametrów również zanika.



Rysunek 4 Parametry statystyczne zarejestrowanych obrazów dla badanej próbki w zależności od temperatury: a) intensywność; b) odchylenie standardowe; c) środek szarości (XM); d) środek szarości (YM), e) skośność; f) kurtoza. Skala temperatury jest identyczna na wszystkich wykresach

Identyfikacja mezofaz umożliwia także określenie charakteru przejścia fazowego. Aby uczynić pracę czytelną, skupimy się obecnie na opisie przemiany pomiędzy smektykiem I a smektykiem C. Według danych literaturowych [8] jest to przejście fazowe pierwszego rodzaju, co powinno być widoczne w znaczących (i skokowych) zmianach parametrów fizykochemicznych podczas zmiany temperatury. Na podstawie pomiarów określono, że przemiana zachodzi w temperaturze 50°C. Zmiany parametrów dla tej temperatury są widoczne na wszystkich wykresach, jednakże dla kurtozy jest obserwowany znaczący skok (patrz Rysunek 4 f). Wartość tego parametru zwiększa się dziesięciokrotnie, co umożliwia bardzo dokładne wyznaczenie temperatury przejścia fazowego.

5. WNIOSKI

Zastosowanie dynamicznej dwuwymiarowej analizy termooptycznej (DDAT), wykorzystującej zewnętrzne zmienne pole elektryczne, pozwala na identyfikację mezofaz w szerokiej grupie materiałów ciekłokrystalicznych oraz dokładne wyzna-

czenie temperatur przejść fazowych. W opisanej metodzie niezwykle pomocne jest zastosowanie programu ImageJ, umożliwiającego wygenerowanie parametrów statystycznych obrazów, na podstawie których sporządzane są krzywe zależne od temperatury badanej próbki, będące przedmiotem właściwej analizy. Metoda jest bardzo czuła, a obserwacja dynamicznej zmiany więcej niż jednego parametru pozwala na bezbłędną interpretację wyników. Dodatkowo, opisana metoda jest stosunkowo tania i prosta w wykonaniu, co umożliwia wykorzystanie jej jako narzędzia dydaktycznego. Należy podkreślić, że pełna i dokładna analiza przemian fazowych jest możliwa dzięki połączeniu opracowanej techniki pomiarowej z cyfrową analizą obrazów zrealizowaną w programie ImageJ.

Autorzy pragną podziękować dr Annie Sobolewskiej oraz profesorom Andrzejowi Miniewiczowi i Zbigniewowi Galewskiemu za cenne dyskusje naukowe.

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki 2014/15/B/ST8/00115.

LITERATURA

- [1] Vertogen G., de Jeu W. H., *Thermotropic liquid crystals, fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
- [2] Bartkiewicz S., Pamięci holograficzne, *Chip – magazyn komputerowy* 6 (2000) 116-121.
- [3] Chigrinov V. G., *Liquid Crystal Photonics*, Nova Science Publishers, New York (2014).
- [4] Obayya S., Hameed M. F. O., Areed N. F. F., *Computational Liquid Crystal Photonics: Fundamentals, Modelling and Applications*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken (2016).
- [5] Singh S., Dunmur D. A., *Defects and Textures in Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore (2002).
- [6] Clegg P. S., Birgeneau R. J., Park S., Garland C. W., Iannacchione G. S., Leheny R. L., Neubert M. E., High-resolution x-ray study of the nematic-smectic-A and smectic-A–smectic-C transitions in liquid-crystal–aerosil gels, *Physical Review E* 68 (2003) 031706.
- [7] Safinya C. R., Kaplan M., Als-Nielsen J., Birgeneau R. J., Davidov D., Litster J. D., Johnson D. L., Neubert M. E., High-resolution x-ray study of a smectic-A–smectic-C phase transition, *Physical Review B* 21 (1980) 4149-4153.
- [8] Demus D., Richter L., *Textures of Liquid Crystals*, Verlag-Chemie, Weinheim (1978).
- [9] Zienkiewicz J., Galewski Z., Liquid crystalline properties of 4-hexyl-4'-alkoxyazo-benzenes and 4-heptyl-4'-alkoxyazobenzenes, *Proc. SPIE* 3319 (1998) 45-54.
- [10] Sobolewska A., Bartkiewicz S., Mysliwiec J., Reversible optical memory based on single-component phototropic liquid crystal, *Applied Physics Letters* 103 (2013) 083302/1-4.
- [11] Jaworska J., Bartkiewicz S., Galewski Z., Phase diagram of trans–cis isomers for photoactive and mesogenic 4-hexyl-4'-propoxyazobenzene *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 27067-27072.
- [12] Sobolewska A., Bartkiewicz S., Mysliwiec J., Singer K. D., Holographic memories based on a single-component phototropic liquid crystal, *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014) 1409-1412.
- [13] Bartkiewicz S., Orlikowska H., Sobolewska A., Miniewicz A., Sposób identyfikacji mezofaz w materiałach ciekłokrystalicznych, wniosek patentowy (2016) P-417775.
- [14] <https://imagej.nih.gov/ij/>