

Ciekłe kryształy — nowy stan materii?

Doc. dr Roman DĄBROWSKI

Istota stanu ciekłokrystalicznego

Przez codzienne doświadczenie i wiedzę nabytą w szkole mamy zakodowany w świadomości podział materii na trzy podstawowe stany skupienia: stały, ciekły i gazowy.

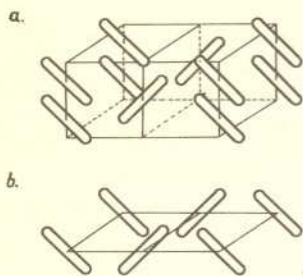
Stan stały ma budowę uporządkowaną, krystaliczną, charakteryzującą się tym, że atomy lub cząsteczki, z których jest zbudowany, znajdują się w dokładnie określonych miejscach przestrzeni i są wzajemnie odpowiednio zorientowane (rys. 1). Utworzona sztywna sieć przestrzenna jest złożona z powtarzających się elementów. W doskonałym kryształcie cząsteczki lub atomy nie mają zdolności przemieszczania się lub obrotu, mogą tylko drgać względem określonych punktów przestrzeni. W następstwie tego ciało stałe zachowuje niezmienny kształt, a jego własności fizyczne, np. wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo cieplne i elektryczne, prędkość rozchodzenia się światła i dźwięku są różne w różnych kierunkach przestrzeni — są anizotropowe.

Ogrzewanie kryształu powoduje, że energia ruchu drgającego cząsteczek rośnie. W pewnej temperaturze, gdy energia ta staje się porównywalna z energią wiązania cząsteczek w sieci krystalicznej, zyskują one swobodę ruchu translacyjnego i rotacyjnego a uporządkowanie dalekiego zasięgu znika (rys. 2). Przemianę fazową, w której dokonuje się przejście od ciała stałego do cieczy, nazywamy topnieniem. Cząsteczki w cieczy są ruchliwe, mogą się wzajemnie swobodnie przemieszczać. Ciecze nie mają własnego kształtu, są łatwo deformowane i przyjmują kształt naczynia. Zanik uporządkowania powoduje, że ich cechy fizyczne są izotropowe.

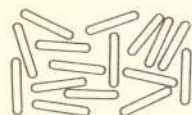
Jest grupa ciał stałych, w których proces topnienia można przeprowadzić etapami. Początkowo, gdy ogrzewamy ciało, cząsteczki zyskują w pewnej temperaturze możliwość rotacji (obrotu), a następnie w wyższej temperaturze, możliwość translacji (przesuwania się) lub — odwrotnie — najpierw uaktywnia się translacja cząsteczek a dopiero później rotacja. Te stany pośrednie między ciałem stałym i cieczą izotropową nazywamy stanami mezomorficznymi, a cząsteczki mające takie cechy mezogenami.

Stan pośredni, w którym pierwsza uaktywnia się rotacja cząsteczek, to kryształ plastyczny. Jest on zbudowany zwykle z cząsteczek o kształcie kulistym. Jeżeli cząsteczki mają kształt prętopopodobny lub dyskopodobny, to zyskują one wcześniej aktywność translacyjną i stan ten nazywamy stanem ciekłokrystalicznym. Przejście substancji do stanu mezomorficznego możliwe jest tylko wtedy, gdy energia wiązania sieci krystalicznej jest mała. Własność tę mają kryształy molekularne, bowiem istniejące w nich międzycząsteczkowe wiązania są wynikiem działania słabych sił van der Waalsa. W ciekłym kryształcie cząsteczki zachowują uporządkowanie wyznaczone kierunkiem ich długiej osi (dla cząsteczek prętopopodobnych) i płaszczyzną cząsteczki (dla dyskopodobnych). I tu dochodzimy do poznania najważniejszej cechy różniącej cieć ciekłokrystaliczną od cieczy zwykłej. Jest to cieć uporządkowana, tj. o anizotropowych własnościach fizycznych. Wizualnie cieć krystaliczna różni się od zwykłej cieczy tym, że jest mętna, silnie rozprasza światło, wyglądem przypomina rozwodnione mleko. Jest to związane z tym, że w ciekłym kryształcie istnieją obszary (domeny) wzajemnie przypadkowo zorientowane (rys. 3 A).

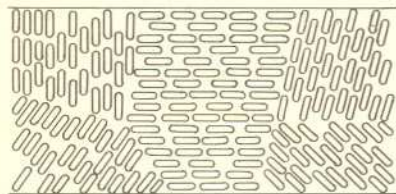
Wymiary domen są większe niż długości fal światła widzialnego i na ich granicach następuje silne rozpraszanie. Domeny te można porządkować przez działanie polami elektrycznymi, magnetycznymi, bodźcami mechanicznymi i siłami powierzchniowymi. Porządkowanie pod względem uzyskanych skutków można porównywać z tworzeniem monokryształu ciała stałego. Np. jeżeli umieścić ciekły kryształ między dwiema równoległymi płytkami szklanymi, to możemy cząsteczki zorientować długimi osiami równoległe do ścian (ułożenie homogenne rys. 3 B) lub prostopadłe do ścian (ułożenie homeotropowe rys. 3 C).



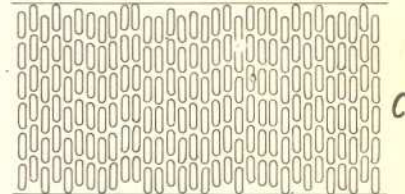
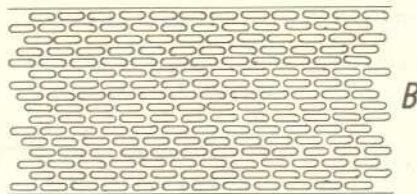
Rys. 1 Ułożenie cząsteczek w kryształcie stałym
a. komórka elementarna, b. widok z góry



Rys. 2 Ułożenie cząsteczek w cieczy izotropowej



Rys. 3 Ułożenie cząsteczek w ciekłym kryształcie
A — warstwa nieuporządkowana, B — uporządkowana homogenie, C — uporządkowana homeotropowo.



Ponieważ ciecze są łatwo odkształcalne, energia potrzebna do wywołania uporządkowania lub przeorientowania warstw jest bardzo mała. W tym tkwi główna zaleta i nowa jakość stanu ciekłokrystalicznego. Ma on własności anizotropowe, charakterystyczne dla stanu uporządkowanego i jednocześnie uporządkowanie to można zmieniać i regulować działaniem niskoenergetycznych bodźców. Ta cecha sprzyja praktycznemu wykorzystaniu ciekłych kryształów. Cząsteczki w ciekłym kryształcie nie są ułożone dokładnie równoległe swoimi długimi osiami jak pokazano na rys. 3 A, B, C. Równoległy lub prostopadły do ścian naczynia pozostaje średni



Rys. 4 Położenie cząsteczek ciekłego kryształu względem kierunku uporządkowania.

wyróżniony kierunek ułożenia (direktor). Same cząsteczki nachylone są pod kątem Θ do tego kierunku (rys. 4). Parametr uporządkowania ciekłego kryształu jest określony przez kąt Θ . Jego wartość liczbowa określa wzór:

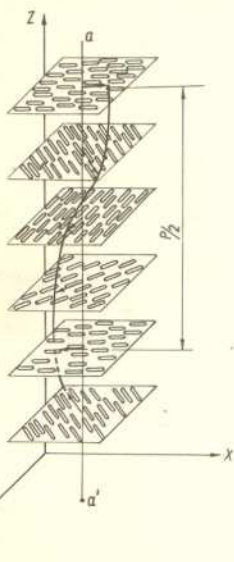
$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle.$$

W doskonałym, stałym kryształach $S = 1$, w cieczy izotropowej $S = 0$, a w ciekłym kryształach S przyjmuje wartości pośrednie między zerem i jednością.

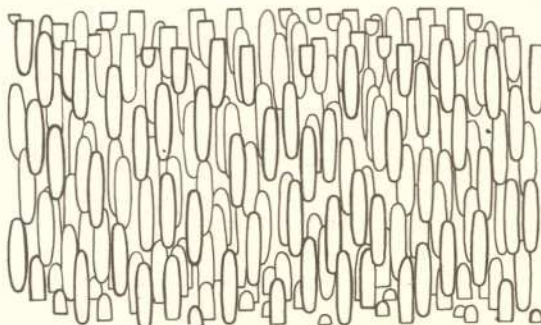
Rodzaje struktur ciekłokrystalicznych

Istnieje wiele możliwych struktur stanu ciekłokrystalicznego różniących się stopniem organizacji i uporządkowania cząsteczek. Trzy podstawowe typy struktur — trzy rodzaje ciekłych kryształów to *nematyki*, *smektyki* i *cholesteryki*.

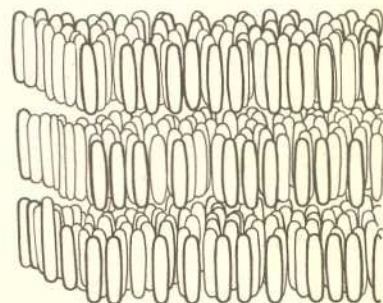
Nematyk ma najniższe uporządkowanie, $S = 0,6 \div 0,8$. Cząsteczki nematyka są ułożone długimi osiami w przybliżeniu równolegle, a ich środki ciężkości są rozmieszczone w przestrzeni przypadkowo (rys. 5). Cząsteczki mogą przemieszczać się swobodnie we wszystkich kierunkach. Smektyk ma wyższe uporządkowanie, $S = 0,8 \div 0,95$. Cząsteczki w smektyku uporządkowane są nie tylko co do kierunku, ale również położenia ich środków ciężkości są wzajemnie skorelowane. Prowadzi to do wytworzenia struktur warstwowych (rys. 6). Cząsteczki w warstwach mogą się swobodnie przemieszczać w płaszczyźnie warstwy lub możliwe jest tylko przemieszczenie się całych warstw cząsteczek względem siebie. Cząsteczki w warstwach są zatem uporządkowane lub nie, ale cząsteczki jednej warstwy nigdy nie przechodzą do warstw sąsiednich. W zależności od stopnia uporządkowania cząsteczek w warstwie i od nachylenia direktora względem płaszczyzny warstwy (ułożenie ukośne lub ortogonalne) rozróżniamy kilka typów smektyków, które są oznaczone dużymi literami alfabetu *A, C, B, D, F, G, H*. Ich stopień uporządkowania rośnie w wymienionej kolejności.



Rys. 7 Uporządkowanie cząsteczek w cholesteryku



Rys. 5 Uporządkowanie cząsteczek w nematykach



Rys. 6 Uporządkowanie cząsteczek w smektykach

Smektyki i nematyki różnią się znacznie lepkością. Smektyki są bardzo lepkiemi cieczami nie tworzącymi menisku charakterystycznego dla cieczy izotropowych i nematyków.

Cholesteryk można traktować jako szczególny przypadek nematyka. Jeżeli rozpatrywać cząsteczki położone w określonej, wybranej płaszczyźnie, to są one uporządkowane tak jak w nematyku. Jednak ze względu na szczególne cechy budowy cząsteczek, długie osie cząsteczek leżących w kolejnych warstwach obrócone są względem siebie o pewien określony kąt (rys. 7). W ten sposób tworzy się struktura śrubowa o określonej wartości skoku (P). Cząsteczki w warstwie położonej w połowie skoku, są ułożone równolegle do warstwy pierwszej, ale odwrócone o 180° .

Kierunek uporządkowania zmienia się na przeciwny co $\frac{P}{2}$ i warstwy o tej grubości zachowują się względem promieniowania elektromagnetycznego jak cienkie warstwy dyfrakcyjne. Wartość $\frac{P}{2}$ jest często równa długości fali światła w zakresie widzialnym, dlatego odbite selektywnie światło wywołuje u obserwatora efekt barwny. Poza tym światło odbite od warstwy cholesteryka jest spolaryzowane kołowo. Zjawisko selektywnego odbicia światła i struktura spiralna różnią ciekły kryształ cholesteryczny od nematycznego.

Ciało stałe może przechodzić w ciecz izotropową przez jedną lub kilka faz ciekłokrystalicznych. Możliwe warianty przejść są przedstawione poniższym schematem, co zapisujemy w uproszczeniu

$K \rightarrow N \rightarrow I$ lub $K \rightarrow Ch \rightarrow I$ lub $K \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow N \rightarrow I$.

