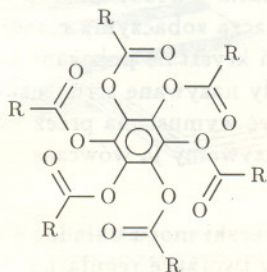


Ciekle kryształy – fantazja natury

Robert HOŁYST



Rys. 1a. Typowa wydłużona cząsteczka ciekłego kryształu.



Rys. 1b. Typowa płaska cząsteczka ciekłego kryształu.

Łatwiej jest powiedzieć, czym nie są, niż czym są ciekłe kryształy. Nie są to zwykłe ciecze, choć można je nalać do szklanki. Niektóre z nich mają konsystencję mleczka kosmetycznego, inne gęstego miodu. Płyną, ale nie całkiem tak, jak zwykła woda. Nie są to też kryształy, choć ich mikroskopowa struktura (lokalne ustawienie cząsteczek) upodabnia je bardziej do kryształów niż do cieczy. Są anizotropowe, to znaczy, że wykazują różne własności elastyczne, elektryczne i magnetyczne w zależności od kierunku, w którym przeprowadzamy pomiary. Zwykle ciecze są izotropowe i nie wyróżniają żadnego kierunku.

Podstawą anizotropii ciekłych kryształów jest wydłużona lub płaska budowa cząsteczek chemicznych, które je tworzą. Na rysunku 1a pokazana jest schematycznie typowa wydłużona cząsteczka ciekłego kryształu. Składa się ona z części sztywnej utworzonej z co najmniej dwóch pierścieni benzenowych oraz z części giętkiej utworzonej z łańcucha węglowodorowego. Część sztywna jest niezbędna do utworzenia ciekłego kryształu. W przypadku płaskich cząsteczek wystarczy jeden pierścień benzenowy (rys. 1b). Z symulacji komputerowych i badań teoretycznych wynika, że dla wydłużonych cząsteczek stosunek długości L do szerokości D części sztywnej cząsteczki (pierścienie benzenowe na rysunku 1a) musi być co najmniej równy 2,5, aby utworzyć struktury ciekłokrystaliczne pokazane na zamieszczonych rysunkach. Części giętkie pełnią tylko rolę pomocniczą. Łatwo stąd zrozumieć, dlaczego w wydłużonej cząsteczce ciekłego kryształu są co najmniej dwa pierścienie benzenowe.

W odpowiednio niskiej temperaturze (często dużo wyższej niż 100°C) cząsteczki ciekłego kryształu układają się wzdłuż pewnego kierunku w przestrzeni (rys. 2a, 2b). Ten typ porządku, podstawowy dla ciekłych kryształów, nazywamy porządkiem orientacyjnym, a strukturę pokazaną na rysunkach 2a i 2b nazywamy strukturą nematyczną lub po prostu nematykiem. Jeżeli jednak podgrzejemy ciekły kryształ do odpowiednio wysokiej temperatury, to zmienia się on w zwykłą izotropową ciecz, w której cząsteczki nie wyróżniają już żadnego kierunku w przestrzeni (rys. 3). Ta zmiana nazywana jest przejściem fazowym, tak samo jak topnienie lodu. Łatwo możemy teraz zrozumieć, że anizotropia ciekłych kryształów wynika głównie z porządku orientacyjnego.

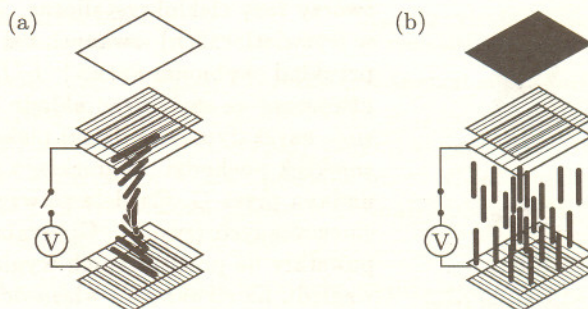
Odkrywcą ciekłych kryształów jest przyrodnik Friedrich Reintzer, ich ojcem chrzestnym zaś fizyk Otto Lehman. Działo się to na przełomie lat 1888/1889, czyli ponad sto lat temu. Były ciekawostką naukową aż do 1971 roku, kiedy to pojawił się pierwszy wyświetlacz ciekłokrystaliczny. Wielką zaletą takich wyświetlaczy w porównaniu z wyświetlaczami lampowymi było małe zużycie prądu, co miało istotny wpływ na wzrost produkcji przenośnych urządzeń elektronicznych na baterie, takich jak zegarki, kalkulatory, a ostatnio – komputery podręczne (laptopy i notebooki). Na rysunkach 4a i 4b pokazano, jak działa najprostszy wyświetlacz wykorzystujący anizotropowe własności ciekłego kryształu.



Rys. 2. Struktura nematyczna. Strzałka określa kierunek uporządkowania orientacyjnego w ciekłym kryształ. W rzeczywistym układzie cząsteczki są ułożone bardzo gęsto, nie tak jak na rysunku.

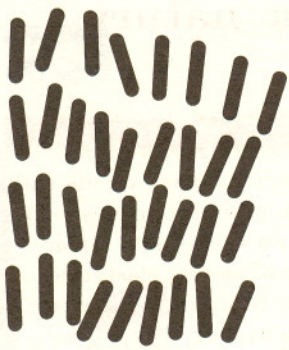


Rys. 3. Struktura izotropowa. Ciekły kryształ podgrzany do odpowiednio wysokiej temperatury traci swój porządek orientacyjny (patrz rys. 2) i powstaje wtedy zwykła klarowna ciecz o typowych własnościach.

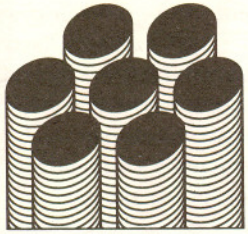


Rys. 4. Wyświetlacz ciekłokrystaliczny. Pałeczki określają kierunek uporządkowania orientacyjnego. Na górze mamy polaryzator, a na dole analizator. Układ znajduje się między okładkami kondensatora.

a. Bez pola elektrycznego. Skręcony kierunek uporządkowania ciekłego kryształu umożliwia przejście światła przez układ.
b. W polu elektrycznym. Cząsteczki układają się wzdłuż pola elektrycznego i światło nie przechodzi przez analizator. Na ekranie wyświetlacza zobaczymy wtedy ciemną plamę.



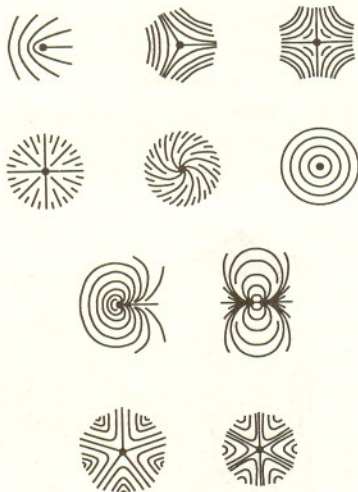
Rys. 5. Struktura smektyczna. Wydłużone cząsteczki układają się w warstwy.



Rys. 6. Struktura kolumnowa. Płaskie cząsteczki układają się w kolumny, które z kolei tworzą regularną sieć sześciokątną.



Rys. 7. Struktura skręconych kolumn.



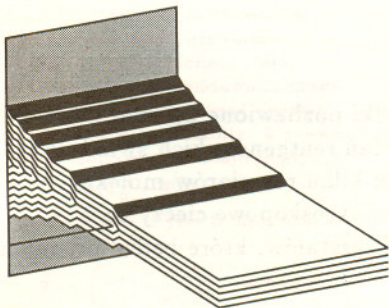
Rys. 8. Różne typy dysklinacji (rzut z góry). Ciągłe linie oznaczają kierunek uporządkowania orientacyjnego (rys. 2a, 2b) cząsteczek, a czarne punkty reprezentują linię dysklinacji. Są to typowe defekty występujące w ciekłych kryształach, łatwo widoczne pod mikroskopem.

Światło padające na wyświetlacz przechodzi wpiery przez polaryzator, który polaryzuje je wzdłuż jednego kierunku. Następnie w ciekłym kryształ następuje skrócenie tego kierunku zgodne ze skróceniem kierunku uporządkowania orientacyjnego. Po przejściu przez analizator na dole wyświetlacza światło odbija się od lusterka i wraca tą samą drogą. Gdy jednak przyłożymy do tego układu napięcie, tak jak to pokazano na rysunku, to wówczas ciekły kryształ porządkuje się prostopadle do polaryzatorów i zgodnie z polem elektrycznym oraz nie skręca kierunku polaryzacji światła – wtedy światło nie przechodzi przez analizator. W tym miejscu wyświetlacza zobaczymy ciemną plamę. Skrócenie kierunku uporządkowania w ciekłym kryształ pokazane na rysunku 4a występuje często spontanicznie i jest wtedy nazywane strukturą cholesteryczną. W wyświetlaczu struktura ta może być wymuszona przez odpowiednie przygotowanie ścianek wyświetlacza. Nazywamy ją wówczas skręconym nematykiem.

Ciekłe kryształy tworzą wiele różnych struktur. Cząsteczki mogą układać się w warstwy jak w smektyku (rys. 5) lub w kolumny tworzące regularną sieć sześciokątną (rys. 6). Kolumny mogą być dodatkowo skręcone (rys. 7). Struktury kolumnowe tworzą się w układach płaskich cząsteczek, które nazywamy dyskoidalnymi ciekłymi kryształami. Istnieje cała menażeria struktur ciekłokrystalicznych: smektyków, których nazwy stanowią kolejne litery alfabetu – A, B, C itd, smektyków antyferroelektrycznych, heksatycznych I, J, F, skręconych, różnych struktur kolumnowych czy wreszcie faz błękitnych I, II, III, o pięknej opalizującej barwie. Co roku odkrywane są nowe, i wydaje się, że natura realizując najbardziej wymyślne struktury prześciga ludzką wyobraźnię.

Nazwy, które badacze nadali różnym ciekłym kryształom, powstały, zanim zrozumiano ich strukturę. I tak, na przykład, nazwa nematyk (rys. 2a, 2b), nadana przez G. Friedela, pochodzi od słowa greckiego używanego na określenie nici. Nazwa ta dobrze odzwierciedla to, co można zobaczyć patrząc na nematyk pod mikroskopem. „Nici” są tworzone przez często pojawiające się w nematykach defekty zwane dysklinacjami. Przykłady takich defektów, pokazane na rysunku 8, zostały zaczerpnięte z pracy F.C. Franka z 1958 roku, jednego z pierwszych uczonych, którzy je opisali. Na rysunku 8 linia ciągła określa kierunek orientacyjnego uporządkowania w ciekłym kryształ, a czarny punkt oznacza środek (jądro) dysklinacji. Rozmiar jądra jest rzędu rozmiarów cząsteczki. W jądrze dysklinacji cząsteczki układają się wzdłuż linii dysklinacji (prostopadle do płaszczyzny rysunku) lub tworzą strukturę dwuosiową (dwuosiowy nematyk) i z grubsza leżą w płaszczyźnie prostopadłej do linii dysklinacji (w płaszczyźnie rysunku). To, która z tych dwóch struktur dominuje, zależy od długości cząsteczek ciekłego kryształu; dla długich cząsteczek ($L/D \geq 10$) tworzy się pierwsza z nich. Rozmiary te odpowiadają makrocząsteczkom takim, jak np. wirus mozaiki tytoniowej ($L = 3000 \text{ \AA}$, $D = 150 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), który w roztworze wodnym tworzy fazy ciekłokrystaliczne. Dla typowych ciekłych kryształów (używanych w wyświetlaczach), zwanych też termotropowymi ciekłymi kryształami (kolejny przykład chybionej nazwy), L/D jest dużo mniejsze niż 10. Fazy błękitne, utworzone ze stabilnego układu dysklinacji uporządkowanych w regularną sieć, uzyskały nazwę dzięki pięknej barwie, choć nie zawsze niebieskiej. Nazwa smektyk pochodzi od greckiego słowa używanego na określenie mydła i została nadana przez G. Friedela ze względu na mechaniczne własności struktur smektycznych (rys. 5). Generalnie rzecz biorąc – nazwy ciekłych kryształów powstały na podstawie ich wyglądu i zachowania makroskopowego, a nie ze względu na strukturę i własności mikroskopowe.

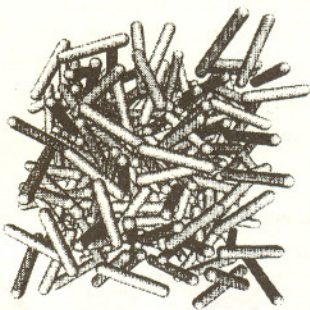
Ostatnie lata przyniosły wzrost zainteresowania ciekłymi kryształami w fizyce, a zwłaszcza fazami błękitnymi, smektykami antyferroelektrycznymi i skręconymi, cienkimi błonami smektycznymi o najmniejszych grubościach równych dwóm długościom cząsteczki, tj. 60 \AA , oraz mikroskopowymi mechanizmami powstawania struktur ciekłokrystalicznych. Schematyczny rysunek



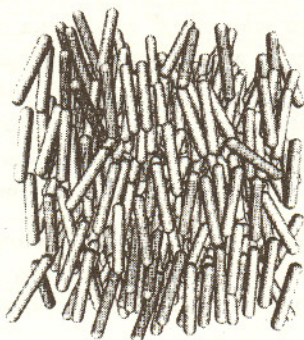
Rys. 9. Schematyczny rysunek cienkiej błony smektycznej rozpiętej na metalowej obręczy tuż przy jej powierzchni. Cząsteczki nie zostały zaznaczone. W środku błony widać dyslokacje (niepełne warstwy), typowe defekty w smektykach i kryształach. Najmniejsze grubości takich błon wynoszą 60 Å, zaledwie dwie długości cząsteczki!

cienkiej błony smektyka, rozpiętej na metalowej obręczy, jest pokazany na rysunku 9 (wg. P. Pierańskiego). W pobliżu brzegu obręczy tworzy się menisk z charakterystycznymi stopniami wywołanymi przez dyslokacje (typ defektu obserwowany w smektykach i kryształach) znajdujące się w środku błony. Na rysunku została zaznaczona tylko struktura warstwowa smektyka, przy czym położenie warstwy jest określone przez położenia środków mas cząsteczek. Niezwykle jest to, że błona składająca się tylko z dwóch warstw cząsteczkowych ma dobrze określone napięcie powierzchniowe, takie samo jak błona o grubości tysiące razy większej. Napięcie powierzchniowe jest zapewne dobrze znane Czytelnikom *Delty* z doświadczeń, które każdy może przeprowadzić z rozciąganiem błonki mydlanej rozpiętej na kawałku drutu. Bardzo cienkie błony smektyczne dostarczają nam wielu informacji o własnościach układów w dwóch wymiarach, normalnie nieosiągalnych w naszym trójwymiarowym świecie. Na okładce pokazane jest zdjęcie, wykonane w świetle spolaryzowanym, 30-warstwowej błony (grubość 900 Å) o średnicy 7 mm i mikroskopowej strukturze heksatycznej (zdjęcie wykonane jest przez B. Swansona).

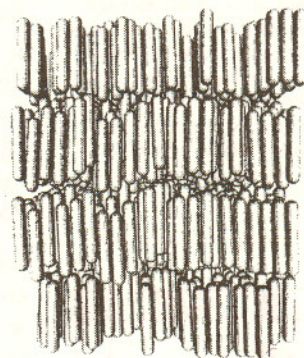
Inną grupę badań nad ciekłymi kryształami stanowią symulacje komputerowe. Na rysunkach 10, 11 i 12 (wg. D. Frenkela) zostały pokazane typowe konfiguracje cząsteczek w fazie izotropowej, nematycznej i smektycznej, uzyskane w symulacjach. Rysunki te dają też wyobrażenie o typowych gęstościach cieczy, a w tym przypadku – ciekłych kryształów. Dzięki teorii i symulacjom komputerowym ciekłych kryształów zrozumiano, że do utworzenia się podstawowych struktur ciekłokrystalicznych, takich jak nematyk, smektyk, struktura kolumnowa czy heksatyczna, nie potrzeba przyciągania między cząsteczkami. Najważniejsze w tworzeniu takich struktur są geometryczne efekty upakowania cząsteczek związane z ich wydłużonym lub płaskim kształtem. Można samemu przeprowadzić następujące doświadczenie: rzucamy zapalki na powierzchnię wody. Przy małej liczbie zapalek są one przypadkowo rozrzucone na powierzchni, jednak przy większej liczbie zapalki układają się w regularne struktury ciekłych kryształów. Jest to, oczywiście, związane z ich upakowaniem na powierzchni. Analogicznie zachodzi proces porządkowania się cząsteczek w ciekłym kryształ.



Rys. 10. Struktura izotropowa w symulacji komputerowej.



Rys. 11. Struktura nematyczna w symulacji komputerowej.



Rys. 12. Struktura smektyczna w symulacji komputerowej.

Wzrost zainteresowania ciekłymi kryształami znalazł swoje odbicie w decyzji komitetu Nagrody Nobla, który w 1991 roku przyznał tę prestiżową nagrodę Pierre'owi Gilles de Gennesowi, między innymi za jego wkład w zrozumienie istoty ciekłych kryształów. Wśród polskich uczonych najbardziej znanym w tej dziedzinie jest profesor Marian Mięśowicz, pionier badań nad anizotropowym charakterem lepkości ciekłych kryształów.

Dla mnie, jako dla fizyka, ciekłe kryształy wypełniają, swymi jedno-, dwu- i trójwymiarowymi strukturami, lukę pomiędzy nieuporządkowanymi cieczami a idealnie uporządkowanymi kryształami. Nie jest to pełna odpowiedź na pytanie, czym są te fantazyjne twory natury tak często spotykane w przyrodzie. Jednak wierzę, że nowe fascynujące odkrycia pozwolą nam zrozumieć w pełni niezwykle świat ciekłych kryształów.

Autor dziękuje Komitetowi Badań Naukowych za grant przeznaczony na badania nad ciekłymi kryształami.