

PODSTAWOWE INFORMACJE O CIEKŁYCH KRYSZTAŁACH

1. Proces topnienia ciał krystalicznych

Tradycyjnie uważa się, że topnienie jest to proces przemiany krystalicznej substancji stałej w ciekną, zachodzący w określonej temperaturze i połączony z pochłanianiem ciepła (tzw. ciepło utajone). Jeśli kryształ zbudowany jest z odrębnych cząsteczek (molekuł) zachowujących swoją tożsamość niezależnie od stanu skupienia¹, to w procesie topnienia następuje jednocześnie uwolnienie translacyjnych i rotacyjnych stopni swobody cząsteczek. Tak rzeczywiście dzieje się w przypadku zdecydowanej większości substancji organicznych. Sytuację taką nazwijmy jako „normalne topnienie”. Jednakże istnieją liczne grupy substancji, w których uwolnienie rotacyjnych i translacyjnych stopni swobody zachodzi w różnych temperaturach. Schematycznie pokazane jest to na Rys. 1. W stosunkowo nielicznej grupie substancji „topnienie rotacyjne” zachodzi w niższej temperaturze niż „topnienie translacyjne”. Zdarza się to głównie dla molekuł o sferoidalnym kształcie, jak np. metan CH_4 , jego pochodna neopentan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, kamfora, a także fuleren C_{60} . Ten stan materii nosi nazwę stanu *plastyczno-krystalicznego* ze względu na dużą mechaniczną plastyczność wykazywaną w fazie pomiędzy obu temperaturami przejść (więcej na ten temat znaleźć można w [1,2]). Natomiast w przypadku licznych cząsteczek o silnie anizotropowym kształcie, jak prętopodobne czy dyskopodobne, oba te przejścia zachodzą w odwrotnym porządku. Fazy pośrednie pomiędzy tymi przejściami nazywamy *ciekłymi kryształami* (w skrócie - CK) lub *mezofazami*.



Rys. 1. Podział związków organicznych z punktu widzenia przebiegu procesu topnienia: p.t. - punkt topnienia, p.p. - punkt przejścia fazowego.

2. Ciekłe kryształy - rys historyczny

Odkrywcą ciekłych kryształów był austriacki botanik F. Reinitzer, który w roku 1888 zaobserwował dziwne zachowanie się benzoesu cholesterolu, wyseparowanego przez siebie z naturalnych składników. Stwierdził on, że substancja ta topiąc się w temperaturze 145.5°C przechodzi w mętną ciecną, która dopiero przy dalszym ogrzewaniu do 178.5°C przechodzi nagle w przezroczystą ciecną izotropową. Odwrotne zachowanie obserwował przy chłodzeniu próbki, przy czym przejściom fazowym towarzyszyły niezwykle efekty w świetle odbitym

¹ Dla większości cząsteczek związków organicznych ma to miejsce ze względu na znacznie większą energię wiązań międzyatomowych w cząsteczkach w porównaniu z energią wiązań międzycząsteczkowych w kryształach.

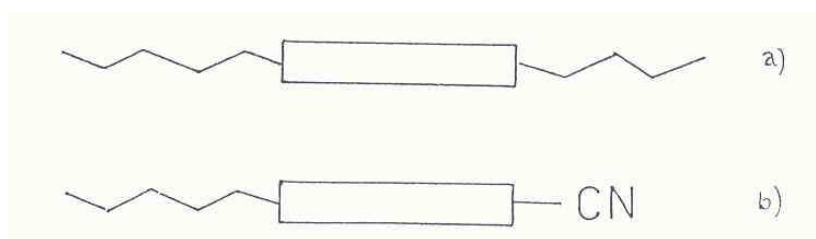
(obecnie wiemy oczywiście, że jest to związane z chiralnością substancji - zob. dalej). Odkrywca zasugerował zbadanie własności nowo odkrytej substancji niemieckiemu fizykowi O. Lehmannowi, który stwierdził, że faza pośrednia wykazuje anizotropię optyczną, a więc własność typową dla kryształów. To skłoniło Lehmana do zaproponowania nazwy tej fazy jako *ciekłego kryształu*. W 1907 roku Lehmann stwierdził istnienie dwóch faz CK w nowo odkrytym związku: występująca w wyższej temperaturze nazwana została *fazą cholesterolową* (obecnie nazywa się ją *chiralnym nematykiem N**), zaś faza występująca w niższej temperaturze nosi nazwę *fazy smektycznej*. Wkrótce po tym zsyntezowano wiele nowych związków wykazujących anizotropowe własności fizyczne i płynność typową dla cieczy. Przybyło również odkryć nowych faz CK i ich liczba sięga obecnie kilkunastu.

Przez około 80 lat ciekłe kryształy traktowane były jako interesujący poznawczo, aczkolwiek marginalny z punktu widzenia praktycznych zastosowań, rodzaj stanu fizycznego materii. Warto nadmienić znaczący wkład polskich fizyków w badania własności fizycznych CK w tym początkowym okresie. W latach dwudziestych XX w. profesor AGH Mieczysław Jeżewski jako jeden z pierwszych badał anizotropię stałej dielektrycznej nematycznych CK, zaś jego uczeń, Marian Mięśowicz, odkrył w latach trzydziestych anizotropię lepkości nematyków i w pięknych eksperymentach zmierzył trzy (dziś traktowane jako klasyczne) współczynniki lepkości.

W latach sześćdziesiątych ub. w. stwierdzono przydatność niektórych ciekłych kryształów do modulowania lub przerywania wiązki światła w odpowiednio skonstruowanych cienkich komórkach zawierających nematyczny CK [3-5]. Przy tym własności optyczne takich komórek mogły być łatwo sterowane przez przyłożenie niewielkiego napięcia zewnętrznego do płytek komórki. To odkrycie zrewolucjonizowało problem obrazowania informacji otrzymywanych z urządzeń elektronicznych i spowodowało niezwykle szybki rozwój chemii i fizyki ciekłych kryształów. Szacuje się, że obecnie otrzymano ponad sto tysięcy związków wykazujących jedną lub więcej faz CK (zob. [4]). Równie lawinowo rosła liczba publikowanych prac dotyczących ciekłych kryształów.

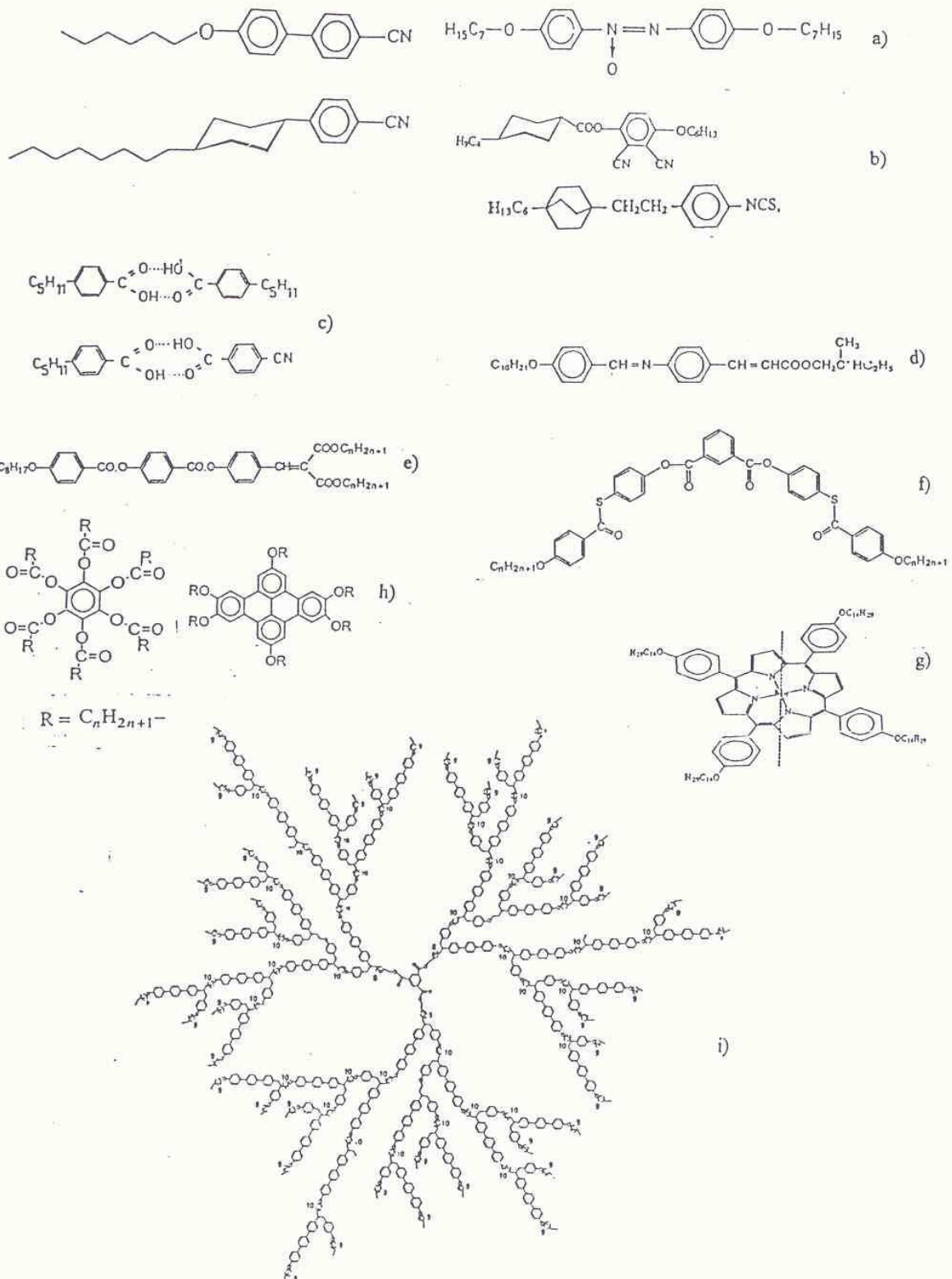
3. Typowe cząsteczki mezogenne

Pierwsze zsyntezowane związki CK miały wydłużone kształty molekuł przypominające pręty lub cygara. Ich cechą charakterystyczną było posiadanie stosunkowo sztywnego rdzenia i dwóch giętkich grup bocznych, tj. łańcuchów alkilowych $-C_nH_{2n+1}$ lub alkoksyłowych $-OC_nH_{2n+1}$ - Rys. 2 (niekiedy jedna z grup jest zastępowana przez silnie polarną grupę $-CN$ lub $-NCS$). Wkrótce przekonano się, iż wiele innych kształtów molekuł sprzyja tworzeniu się faz CK. Na Rys. 3 pokazane są przykłady wielu różnych cząsteczek mezogennych, także takich, w których wbudowany jest atom metalu (mogą więc powstać magnetyczne mezogeny). Oprócz tego własności mezomorficzne wykazują polimery mające wbudowane grupy mezogenne (pręto- lub dyskopodobne) w łańcuch główny, lub jako doczepione do łańcucha z boku - Rys. 4.



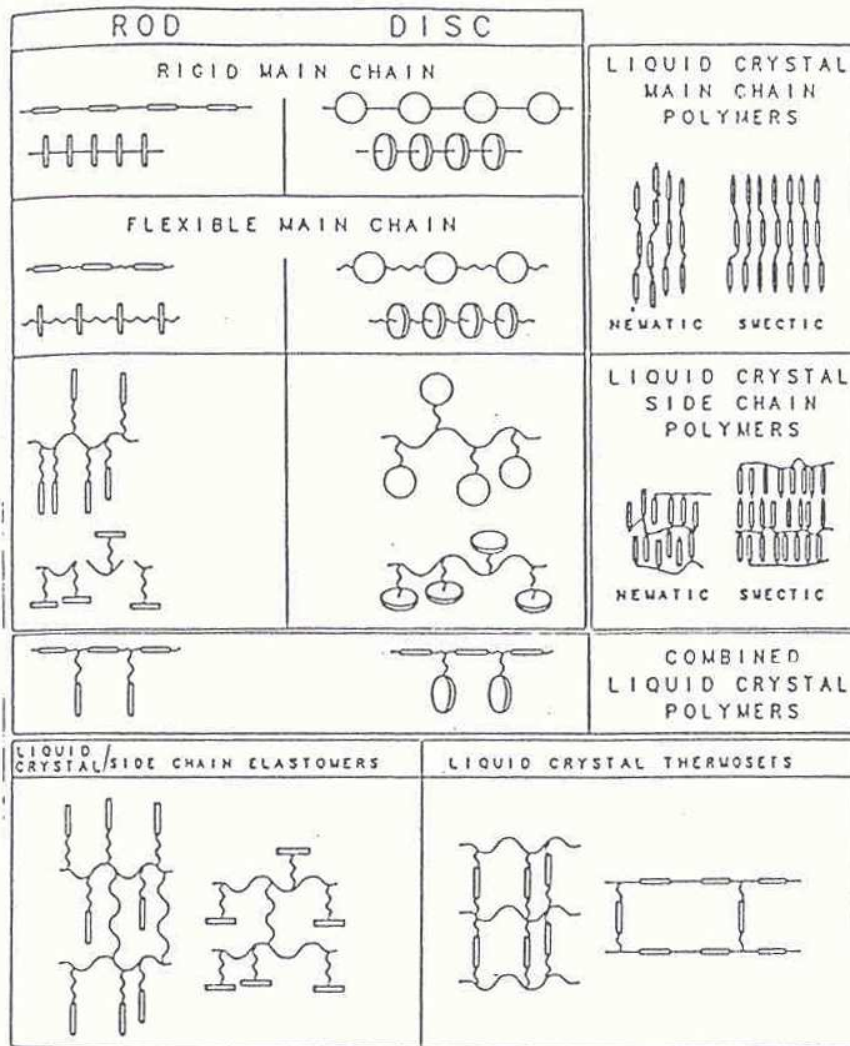
Rys. 2. Schematyczne przedstawienie kształtu prętopodobnej molekuly mezogenicznej z sztywnym rdzeniem oraz a) dwoma łańcuchami alkilowymi, b) z jednym łańcuchem alkilowym

i silnie polarną grupą —CN.



Rys. 3. Struktury chemiczne typowych przedstawicieli różnego typu substancji mezogenicznych: a) prętopodobna z pierścieniami benzenowymi, b) prętopodobna z innymi grupami cyklicznymi, c) prętopodobna z wiązaniem wodorowym stabilizującym rdzeń, d) prętopodobna z grupą chiralną, e) molekula z „ogonami jaskółczymi”, f) molekula w kształcie banana,

g) molekula z wbudowanym atomem metalu, h) dyskopodobna, i) dendrytowa.



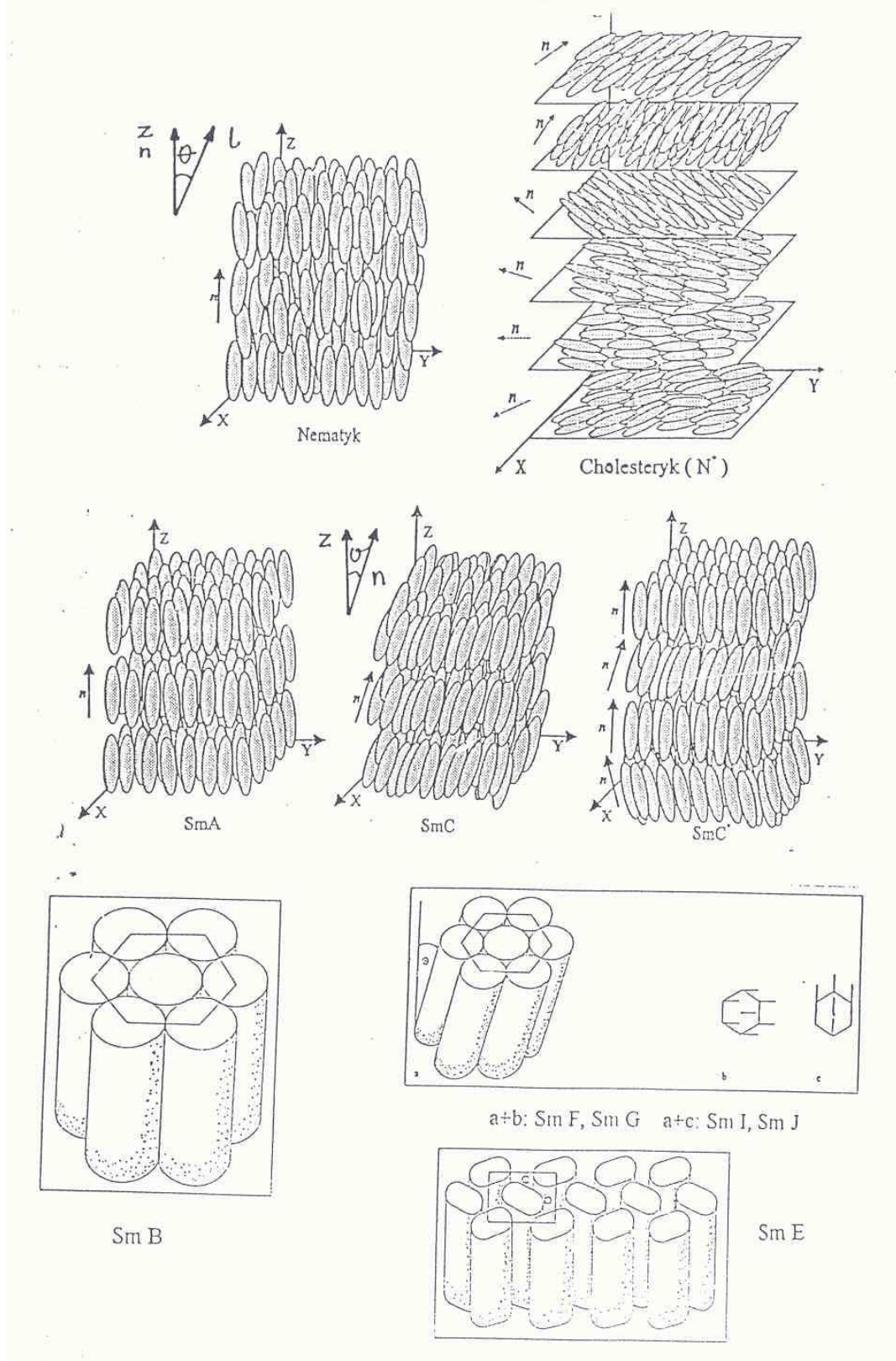
Rys. 4. Różnego typu mezogeny polimerowe. Do łańcuchów głównych polimerów mogą być wbudowane lub doczeplone z boków podstawniki mezogenne w formie prętów lub dysków.

4. Najczęściej spotykane fazy CK

Rysunek 5 przedstawia uporządkowanie molekuł prętopodobnych w różnego typu fazach CK. Najmniejsze uporządkowanie molekuł ma miejsce w fazie nematycznej N, gdyż dotyczy ono jedynie długich osi molekularnych; są one średnio odchylone o kąt θ od tzw. *direktora* \mathbf{n} , ustanowionego zwykle przez czynnik zewnętrzny (np. pole \mathbf{E} lub \mathbf{B}). Odmianą fazy N jest *faza cholesterolowa* (oznaczana jako N^* - skręcony nematyk), w której kierunki osi długiej zmieniają się sukcesywnie na skutek obecności grupy chiralnej. Skok śruby z tym związanej jest rzędu długości fali w obszarze widzialnym, dzięki czemu obserwuje się selektywne odbicie światła o danej długości fali. Skok spirali jest funkcją temperatury i stąd zastosowanie tych substancji do detekcji rozkładu temperatury (np. w maszynach lub w medycynie do lokalizacji miejsc chorych). Spirala może ulec „rozwinęciu” do linii prostej przez przyłożenie pola elektrycznego lub magnetycznego i $N^* \rightarrow N$.

Fazy smektyczne (Sm) charakteryzują się zarówno porządkiem orientacyjnym

molekuł, jak i pewnym porządkiem translacyjnym ich środków ciężkości w warstwach.



Rys. 5. Uporządkowanie pręto-podobnych molekuł w różnych fazach CK: N, N*, smektycznej A, C, C*, B, F, G, I, J, E

Możemy wyróżnić fazy smektyczne cieczo-podobne (SmA, SmC), w których brak jest porządku w warstwach, oraz fazy smektyczne kryształopodobne (SmB, SmH, SmG, SmE,...), gdzie istnieje pewne uporządkowanie w ramach warstw i niekiedy między warstwami.

W niektórych smektykach (tzw. ortogonalnych) średni kierunek osi długich molekuł jest prostopadły do płaszczyzny warstwy (SmA, SmB, SmE), w innych zaś osie molekuł są odchyłone średnio o kąt ϑ od normalnej do warstwy (SmC, SmG, SmH).

Bardzo ważną grupą smektyków pochylonych (a szczególnie SmC) są substancje zawierające niesymetryczny atom węgla (czyli mające grupę chiralną, stąd symbol SmC*). Mogą one wykazywać skręcenie lokalnego direktora od warstwy do warstwy tworząc strukturę śrubową o skoku obejmującym kilkaset warstw. Przez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego można „rozwinąć” śrubę i uzyskać uporządkowanie momentów dipolowych molekuł tak jak ma to miejsce w ferroelektrykach. Takie ferroelektryczne CK znalazły zastosowanie do budowy wyświetlaczy CK (displejów) o bardzo krótkim czasie przełączania [3]. Pewne dodatkowe elementy budowy chemicznej molekuł mogą prowadzić do tworzenia się faz o uporządkowaniu antyferroelektrycznym.

Uporządkowania pokazane na Rys. 5 mają zakres mezoskopowy; przy większych wymiarach pojawiają się defekty charakterystyczne dla danej struktury. Są one źródłem niezwykle kolorowych efektów interferencyjnych (tzw. tekstur), obserwowanych w świetle spolaryzowanym pod mikroskopem polaryzacyjnym (zob. ćwiczenie **M-1**).

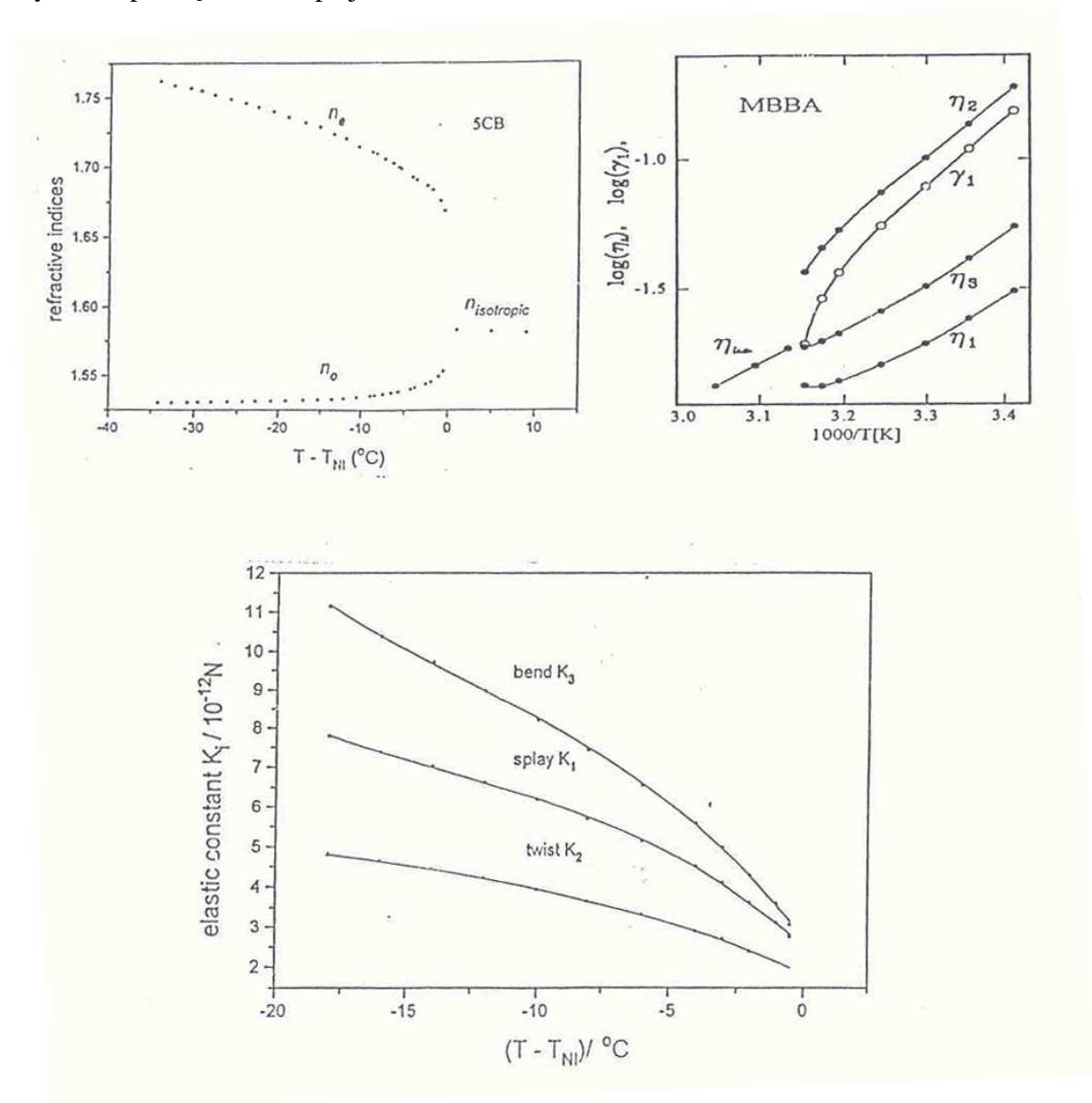
Wymienione wyżej ciekłe kryształy zaliczane są do tzw. *termotropowych* CK, gdyż o pojawieniu się danej fazy decyduje temperatura (a również ciśnienie). Istnieje oprócz tego inna grupa substancji mezogennych, gdzie czynnikiem decydującym o powstaniu fazy lub przejściach fazowych jest koncentracja jednego lub kilku składników mieszaniny. Są to tzw. *liotropowe* CK. Najczęściej są to substancje zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, zaś rozpuszczalnikiem jest woda. Do liotropowych CK zalicza się także pewne substancje biologiczne wchodzące w skład błon komórkowych. Otrzymane zostały także związki, które stanowią pomost pomiędzy obu tymi klasami ciekłych kryształów. Mianowicie, zarówno zmiana temperatury, jak i zmiana koncentracji wody w stałej temperaturze, prowadzą do powstania faz CK (zwykle całkowicie różnych).

5. Typowe własności fizyczne CK

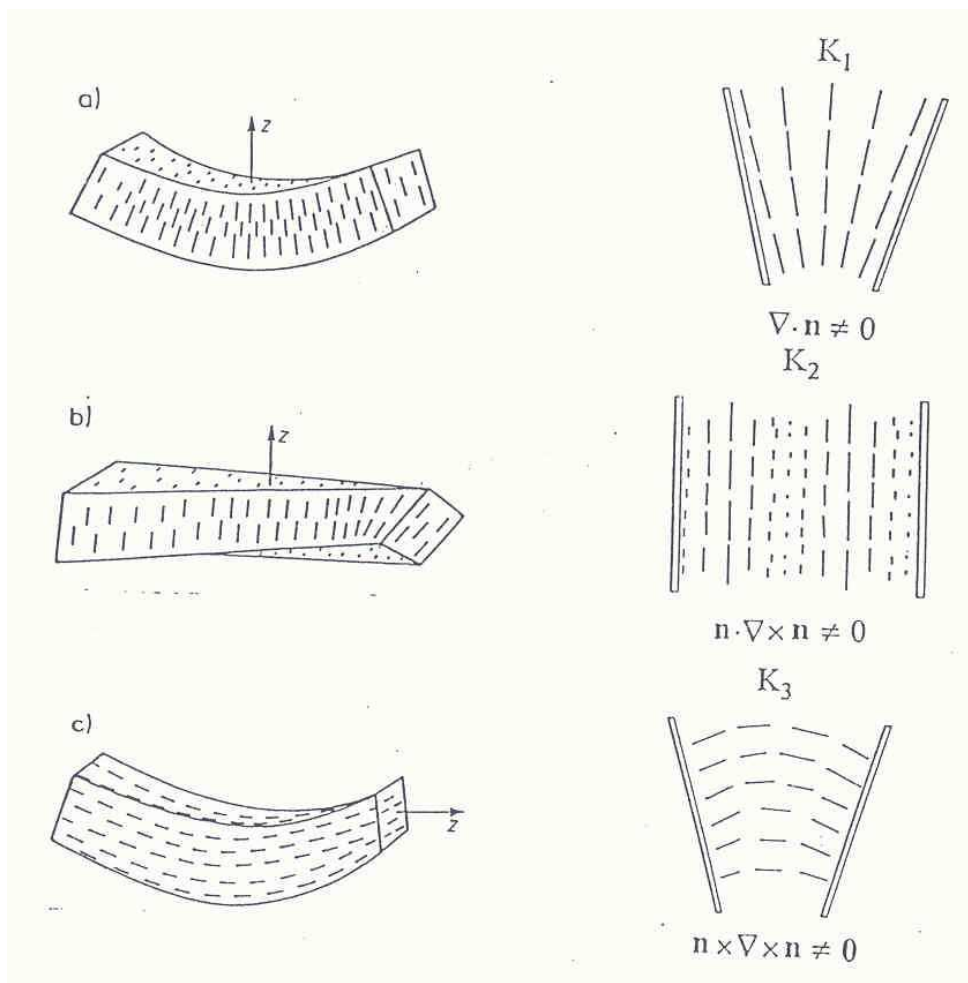
Aby móc opisać własności fizyczne faz CK musimy zdefiniować podstawowe parametry opisujące stopień uporządkowania molekuł w poszczególnych fazach. Najprostszą sytuację mamy w fazie nematycznej, gdyż jedyną miarą uporządkowania jest średnie odchylenie osi długiej (zwykle traktowanej jako oś najmniejszego momentu bezwładności molekuły) od kierunku direktora \mathbf{n} - por. Rys. 5a. Kąt θ pozwala zdefiniować tzw. parametr porządku nematycznego $S = (\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle) / 2$. Łatwo zobaczyć, iż S zmienia się od 1 (całkowite uporządkowanie jak w kryształach) do 0 (brak uporządkowania jak w cieczy izotropowej). W realnych nematykach S zmienia się od ok. 0.35 w pobliżu punktu przejścia do fazy izotropowej (jest to tzw. punkt klarowności T_{NI}), do ok. 0.75 z dala od T_{NI} . W przypadku fazy SmA oprócz parametru S należy zdefiniować parametr porządku opisujący warstwową strukturę fazy: $\rho = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle$, gdzie z jest osią prostopadłą do płaszczyzny smektycznej, zaś d jest grubością warstwy. Oczywiście, opis faz nieortogonalnych lub ortogonalnych z pewnym uporządkowaniem wewnątrz płaszczyzn smektycznych, nie jest już tak prosty.

Jak już wspomniano, pierwszą odkrytą anizotropową własnością faz CK była dwójłomność optyczna. Dla prętopodobnych molekuł anizotropia optyczna, czyli różnica współczynników załamania promienia nadzwyczajnego n_e i zwyczajnego n_o , $\Delta n = n_e - n_o$, jest dodatnia, $\Delta n > 0$. Jej wartość zmienia się z temperaturą i może służyć do wyznaczenia parametru porządku S . Rys. 6a przedstawia typową zależność współczynników załamania od temperatury w fazie nematycznej i izotropowej. Podobne zachowanie wykazuje przenikalność dielektryczna

nematyków (zob. Ćwiczenie 5). Rys. 6b pokazuje zmiany współczynników lepkości Mięśowicza η w funkcji temperatury, zaś na Rys. 6c pokazane są współczynniki sprężystości κ wyznaczone dla fazy nematicznej CK. Okazuje się, że CK nematiczny posiada dobrze mierzalną sprężystość postaci i to istotnie różniącą się w zależności od geometrii odkształcenia - Rys. 7. Parametry materiałowe η i κ odgrywają kluczową rolę w określaniu szybkości przełączania displejów CK.



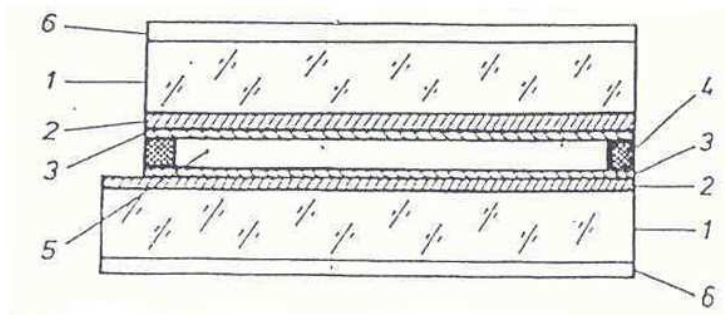
Rys. 6. Przykłady anizotropowych własności fazy nematicznej: a) anizotropia optyczna, b) anizotropia współczynnika lepkości (oprócz współczynników lepkości Mięśowicza pokazany jest tzw. współczynnik lepkości rotacyjnej γ_1), c) anizotropia stałych sprężystości.



Rys. 7. Dwa sposoby przedstawienia deformacji występujących w fazie nematicznej: a) wachlarzowa (*splay*) opisywana współczynnikiem κ_1 , b) skręciowa (*twist*) - κ_2 , c) zgięciowa (*bend*) - κ_3 .

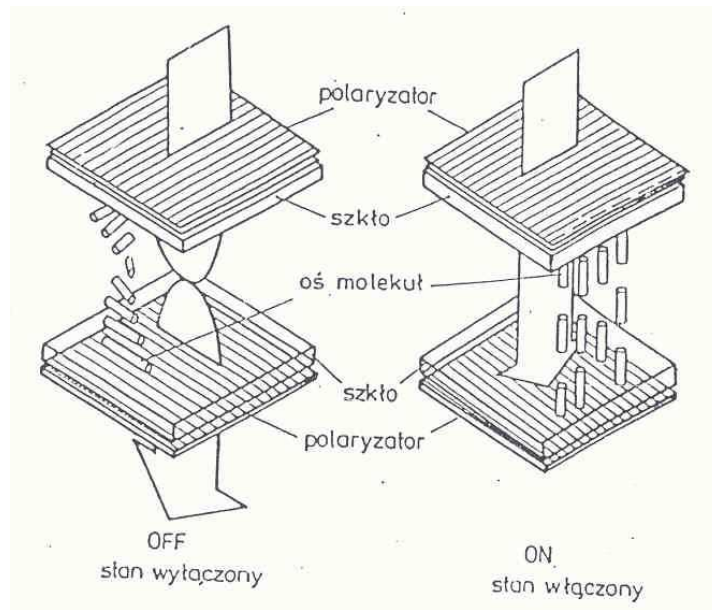
6. Displeje (wyświetlacze) ciekło-krystaliczne

Typowa komórka displeja CK zbudowana jest z szeregu elementów nałożonych na siebie warstwowo - Rys. 8. Poszczególne warstwy spełniają różne funkcje. Prześledźmy krótko na jakiej zasadzie działa najprostszy i najpowszechniej stosowany w prostych urządzeniach (mierniki, zegarki, itp.) displej CK, oparty na efekcie skręconego nematyka (Twisted Nematic - TN) - Rys. 9. Jedną z podstawowych ról spełniają tu warstwy orientujące naniesione

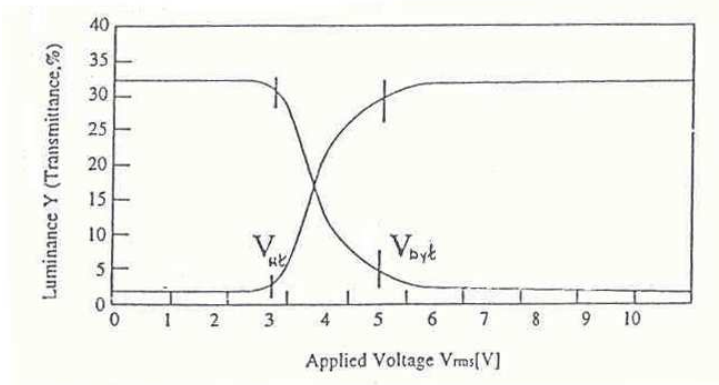


Rys. 8. Budowa typowej komórki displeja CK: 1 - płytki szklane, 2 - przezroczyste elektrody (np. SnO_2 lub In_2O_3), 3 - warstwa orientująca molekuly CK, 4 - przekładka dystansująca, 5 - ciekły

kryształ, 6 - polaryzatory.



Rys. 9. Schemat działania displeja opartego na efekcie skręconego nematyka - TN.



Rys. 10. Typowa charakterystyka elektrooptyczna dla efektu TN.

na powierzchni przezroczystych elektrod. Są to zwykle folie polimerowe o odpowiednio spreparowanych powierzchniach, co powoduje planarne ułożenie molekuł i odpowiednie ukierunkowanie ich długich osi. Jednakże warstwa górna i dolna orientują molekuly pod kątem prostym. Przy odpowiednio dobranej grubości warstwy nematyka d (takiej, że $\Delta n \cdot d \gg \lambda/4$, $d \approx 5 \div 15 \mu\text{m}$) wiązka światła spolaryzowana przez górny polaryzator ulega skręceniu zgodnie z ułożeniem molekuł w warstwie nematyka i swobodnie opuszcza komórkę przez dolny polaryzator, którego płaszczyzna polaryzacji ustawiona jest prostopadle do górnego. Sytuacja ta ulega całkowitej zmianie gdy włączone zostaje odpowiednio duże napięcie pomiędzy elektrodami (zwykle poniżej 10 V). Ponieważ użyty nematyk ma dodatnią anizotropię dielektryczną, $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$, oddziaływanie momentu dipolowego z polem elektrycznym spowoduje równoległe ustawienie molekuł do wektora pola elektrycznego \mathbf{E} i zniszczenie poprzedniej helikoidalnej struktury. W efekcie płaszczyzna polaryzacji wiązki światła nie ulegnie skręceniu i zostanie zaabsorbowana przez dolny polaryzator. W związku z tym standardowy obraz w efekcie TN to czarne symbole na jasnym tle. Zastosowanie filtrów barwnych może zmienić kolor symboli. Rys. 10 pokazuje typową charakterystykę elektrooptyczną dla efektu TN, tj. zależność transmisji światła przez komórkę TN od

przyłożonego napięcia. Przejście od jednego do drugiego stanu ma charakter progowy. Jednakże pewne nachylenie stromizny jest pożądane gdy chcemy regulować stopień szarości obrazu. Napięcie progowe dane jest wzorem

$$V_{pr}^2 \sim [(\kappa_{11} + \kappa_{33} - 2\kappa_{22})(\pi/2)^2]/\Delta\epsilon.$$

Po wyłączeniu napięcia stan komórki wraca do wyjściowego. Czasy przełączania takiej komórki wyrażają się następująco:

$$\text{czas włączania (narastania obrazu)} \quad \tau_{w^3} = \eta d^2 \left(\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} V^2 - \kappa\pi^2 \right)^{-1}$$

$$\text{czas wyłączenia (zaniku sygnału)} \quad \tau_{wy^3} = \frac{\pi d^2}{\kappa\pi^2},$$

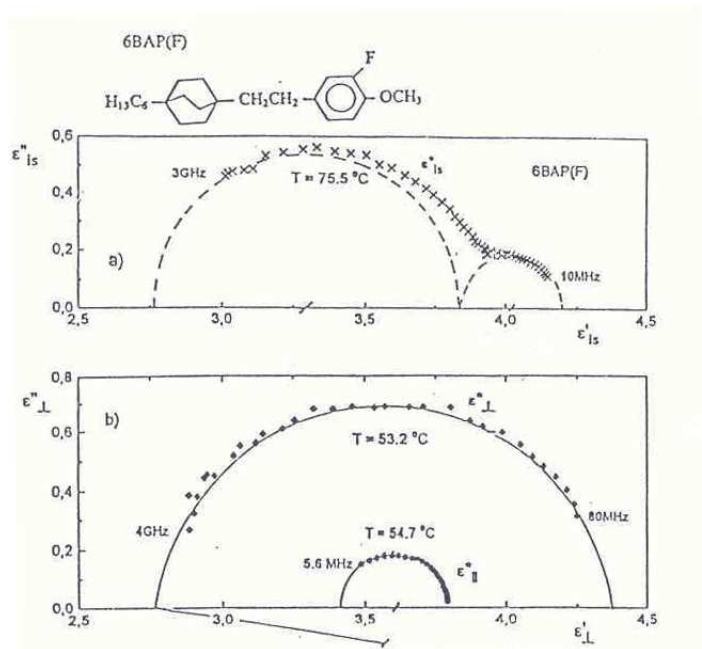
gdzie κ jest tu kombinacją liniową wszystkich trzech stałych sprężystości. Typowe czasy włączania to kilkadziesiąt, a wyłączenia - kilkaset milisekund.

Istnieje jeszcze wiele innych efektów dających się sterować polem elektrycznym i dzięki temu wykorzystywanych do budowy displejów CK. Współcześnie szczególne znaczenie mają displeje oparte na ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych CK, dla których czasy przełączania są znacznie krótsze w porównaniu z efektem TN. Pozwala to budować płaskie ekrany telewizyjne. W takich przypadkach rolę komórek displeja spełniają tzw. piksele, których rozmiary są rzędu ułamków milimetra. Zasady działania różnego typu displejów CK można znaleźć w szeregu monografiach i artykułach (np. [3,5]).

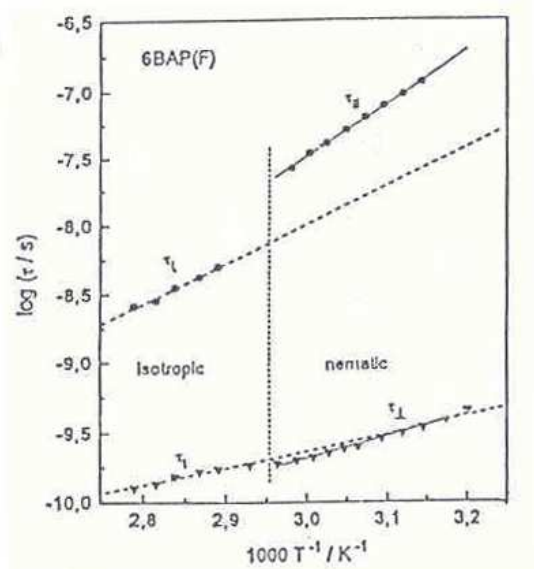
7. Dynamika molekularna w fazach CK

Pomimo znacznego niekiedy stopnia uporządkowania rotacyjnego i translacyjnego molekuł w fazach CK, istnieje duże prawdopodobieństwo wykonywania przez nie ruchów reorientacyjnych wokół głównych osi bezwładności. Dla prętopodobnych molekuł oczywistym jest, że rotacja wokół krótkiej osi będzie znacznie bardziej utrudniona, niż rotacja wokół długiej osi. Jedną z najefektywniejszych metod badania tych ruchów jest spektroskopia dielektryczna. Jest ona skuteczna oczywiście wtedy, gdy molekula posiada trwały moment dipolowy. Opis tej metody znaleźć można w załączonych materiałach. Wyniki pomiarów zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstości, $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, można przedstawić w formie tzw. diagramów Cole-Cole, na podstawie których można wyliczyć tzw. czas relaksacji dielektrycznej τ , którego odwrotność wskazuje jak często molekula wykonuje przeskoki rotacyjne ponad barierą potencjału, wynikającą z oddziaływań międzycząsteczkowych. Rys. 11 pokazuje diagramy Cole-Cole dla ciekłego kryształu o skróconej nazwie 6BAP(F) w fazie izotropowej i nematycznej. W fazie izotropowej obserwuje się dwa wyraźne procesy relaksacji odpowiadające rotacjom molekuł wokół osi krótkiej (prawy łuk okręgu) i wokół osi długiej (lewy łuk okręgu)². W fazie N dzięki odpowiedniej orientacji direktora w stosunku do pola mierzącego oba procesy mogły być mierzone oddzielnie. Stąd obliczono czasy τ dla obu wymienionych ruchów. Są one przedstawione na Rys. 12. Jak widać, skala czasowa dla obu ruchów różni się o ponad dwa rzędy wielkości. Ponadto przejście od fazy

² Inkrementy dielektryczne, $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, dla obu procesów wynikają z wielkości składowych momentu dipolowego w kierunku równoległym i prostopadłym do osi molekuly - zob. dalsze materiały.



Rys. 11. Diagramy Cole-Cole dla fazy izotropowej i nematicznej (dwie orientacje) 6BAP(F).



Rys. 12. Czasy relaksacji w funkcji odwrotności temperatury wyliczone z widm dielektrycznych otrzymanych dla 6BAP(F).

izotropowej do nematicznej skutkuje skokową zmianą czasu charakteryzującego rotację wokół osi krótkiej (τ_{\perp} i τ_{\parallel}), natomiast rotacja wokół osi długiej jest prawie niezmienna (τ_{\perp} i τ_{\perp}). Podobnie jest dla przejścia z fazy izotropowej do faz smektycznych, przy czym zmiany czasów relaksacji τ_{\perp} i τ_{\parallel} są znacznie większe.

Literatura

1. S. Urban, *Postępy Fizyki*, **24**, 177 (1973).
2. *Fizyka Chemiczna*, pod red. J.M. Janik, PWN, Warszawa 1989.
3. J. Żmija, J. Zieliński, J. Parka, E. Nowinowski-Kruszelnicki, *Displeje Ciekłokrystaliczne. Fizyka, Technologia i Zastosowanie*. PWN, Warszawa 1993.
4. *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 1 - 3, pod red. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
5. *Handbook of Liquid Crystals Research*, pod red. P.J. Collings i J. S. Patel, Oxford University Press, New York, Oxford 1997.