

5. ТЕЧНИ КРИСТАЛИ

Под течним кристалом подразумева се специфично агрегатно стање материје које представља прелазну фазу између кристалног чврстог и течног агрегатног стања. Ово стање материје назива се још и мезоморфна фаза или **мезофаза**¹. Течни кристали имају одређене особине које су карактеристичне за течности, као што су: флуидност, површински напон и вискозност. Међутим, они такође поседују и неке особине својствене кристалима, међу којима су уређеност молекула и анизотропија одређених физичких величина.

За течне кристале је карактеристично да постоје само у одређеном температурском интервалу. Ширина температурског интервала у коме се јављају може да износи од 0.01 °C до 1000 °C. Могу се јавити при температурама од –20 °C до 4000 °C.

Откриће течних кристала обично се приписује аустријском ботаничару и хемичару Фридриху Рајницеру (Friedrich Reinitzer, 1857-1927.), који је успео да синтетише ново једињење, холестерил-бензоат, које је показивало нетипична својства. Наиме, топљењем холестерил-бензоата на 145.5 °C образује се мутни растоп који постаје провидна течност на температури од 178.5 °C. Та течност хлађењем мења боју од плавичасте до љубичасте пре него што се кристализује. Рајницер је, после консултација са Оттом Леманом (Otto Lehmann, 1855-1922.), немачким кристалографом, поставио тезу да се ради о новооткривеном стању материје. Леман је за ово стање 1890. године предложио назив **течни кристал**, комбинујући два сасвим противречна појма.

Након тога синтетисан је велики број других једињења која имају особине течних кристала. Сматра се да око 1% свих органских једињења има особину да формира течнокристалну фазу, што се повезује са геометријском анизотропијом молекула ових једињења.

Тридесетак година након Лемана, француски физичар Фридел (Georges Friedel, 1865-1933.) увео је нови термин, мезофазно стање,

¹За течне кристале се користе још и следећи синоними: кристалне течности, анизотропне течности, паракристали.

односно мезофаза, тако да се може рећи да се термином течни кристал означавају хемијска једињења која могу у одређеном температурском интервалу да образују мезофазу. Савремени научници су прихватили термин мезофаза јер се сматра да течни кристали нису кристали уопште, већ пре необичне течности са индикацијама особина чврстог стања. Молекули који међусобно могу да граде течно кристално стање зову се мезогени.

Дакле, мезофаза постоји само у одређеном температурском интервалу, а карактерише је структурно уређење које се налази између строго дефинисане тродимензионалне уређености са израженом симетријом, својствене кристалима и статистичког распореда молекула својственог течностима. Испод овог температурског интервала супстанца постоји само у чврстом стању, а изнад, само у течном.

Температура при којој чврста фаза прелази у мезофазу се назива **тачка топљења**, док се температура прелаза из мезофазе у течност назива **тачка просветљавања**.

Да би истакао специфичности, које разликују течне кристале од уобичајених кондензованих система, као што су кристали и чврсти аморфни материјали, француски научник де Жен² овакве материјале сврстава у тзв. "меке материје" - **soft matter** заједно са полимерима, феро-флуидима, колоидним зрнима и сличним супстанцама.

Један од начина испитивања особина течних кристала је на основу њихове текстуре, односно њихове оптичке слике која се добија поларизационим микроскопом³. На основу ове слике могу се донети закључци о степену оријентације молекула у узорку, температури фазног прелаза, типу мезофазе, врсти текстуре и слично.

5.1. КЛАСИФИКАЦИЈА ТЕЧНИХ КРИСТАЛА

Течни кристали се на основу начина образовања мезофазе могу поделити на:

- термотропне и
- лиотропне течне кристале.

²Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007), добитник Нобелове награде 1991. године за допринос разумевању течних кристала и полимера (тзв. физика меких материјала - soft matter physics).

³Поларизациони микроскоп се користи за испитивање оптички анизотропних материјала. Садржи поларизатор и анализатор, а уколико се посматрају узорци чије оптичке особине зависе од температуре, као у случају течних кристала, онда се додаје и грејна плоча.

Термотропни течни кристали обухватају супстанце код којих се прелаз у мезофазно стање дешава под дејством термичких процеса. У оквиру термотропних течних кристала разликују се:

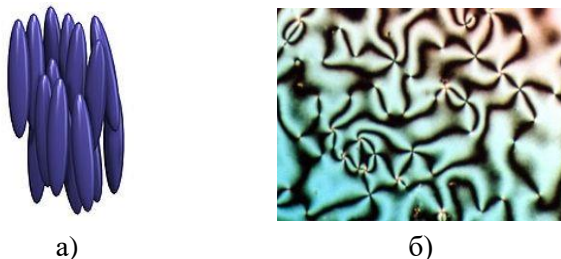
- енантиотропна једињења код којих се мезофаза образује у процесу загревања чврсте фазе, односно у процесу хлађења течности и
- монотропна једињења која образују мезофазу искључиво у процесу хлађења изотропне течности.

Лиотропни течни кристали настају растварањем појединих органских супстанци у води или одговарајућем органском растварачу, при чему температурски интервал мезофазе зависи од концентрације раствора. Како се лиотропни течни кристали могу састојати од две или више компоненти, може се јавити више мезофаза у систему у зависности од концентрације растварача, на пример ламеларна фаза, изотропно-вискозна фаза итд. Две мезофазе могу постојати у уским интервалима температура и концентрација, тако да се могу конструисати одговарајући фазни дијаграми у циљу дефинисања постојања мезофазе.

Термотропни течни кристали могу се на основу степена молекуларне уређености поделити на: нематичке, смектичке и холестеричке течне кристале. Ову поделу, која се и сада користи, увео је Фридел 1922. године.

5.1.1. Нематички течни кристали

Нематички⁴ течни кристали имају најједноставнији тип уређености издужених молекула. Они не поседују просторну уређеност, што значи да нема транслационе симетрије, већ постоји само оријентациона уређеност несиметричних молекула. Молекули имају међусобно паралелне осе али су хаотично распоређени, не постоје слојеви, што је приказано на слици 5.1.а), док је карактеристична тзв. текстура линија (енг. schlieren texture⁵) нематичке фазе приказана на слици 5.1.б).



Слика 5.1. а) Распоред молекула у нематичкој фази и
б) текстура линија нематичког течног кристала.

⁴Нематичка фаза - од грчке речи *νημα*, која значи *нит*.

⁵Од немачке речи *schlieren*, множина од *schliere*, што значи *линија* (енг. *streak*).

Оваква структура условљава извесну анизотропију одређених особина, а са друге стране, допушта молекулима да клизе у правцима паралелним осама молекула, због чега ови кристали могу да теку, што је особина карактеристична за течности. Правац у коме се простиру осе назива се **директор** и означава се са \vec{n} .

Јачина сила које делују између издужених молекула зависи од угла између њихових оса, а не зависи од њиховог паралелног померања иако се транслаторно померање издужених молекула може вршити у сва три правца. Обично су силе привлачења између издужених молекула равномерно распоређене по целој њиховој дужини и условљавају низање издужених молекула нематичког течног кристала. Повећањем температуре низање молекула се разбија и нематичка течнокристална међуфаза прелази у изотропну течност.

Као основне одлике нематичких течних кристала, које их разликују од других течнокристалних стања, најчешће се издвајају:

- Дугачке осе молекула које су паралелне међусобно, што доводи до издвајања одређеног правца оријентације у простору. У односу на дату макроскопску осу постоји ротациона симетрија, што значи да је нематичка фаза једноосна са оптичком осом дуж директора \vec{n} , и одликује се изразитим ефектом двојног преламања позитивног зрака.

- Оса симетрије нема својство поларности, иако сами молекули нематичког течног кристала могу бити поларни. Хаотичан распоред тежишта молекула, карактеристичан за ову фазу, не може довести до макроскопског ефекта поларности. У нематичкој фази спољашње магнетно и електрично поље могу створити индуковане диполе мезогена, али по престанку утицаја спољашњег поља материјал остаје неполарисан.

- Правац директора \vec{n} је произвољан у простору и може се променити под дејством, чак и врло малих, сила какве су адхезионе силе са зидовима суда у коме се мезофаза налази.

- Молекули се могу слободно померати један односу на други због одсуства даље уређености. То условљава течни карактер нематичких течних кристала.

Како се доминантна локална оријентација дугачких оса молекула приказује директором, треба истаћи да се стања вектора \vec{n} и $-\vec{n}$ не разликују. За дати узорак течног кристала положај вектора \vec{n} је одређен граничним условима и спољашњим пољем, чијом се применом може обезбедити хомогена оријентација директора у целом кристалу.

Нематичку фазу могу образовати молекули који имају огледалску симетрију, као и рацематске смеше⁶. У првом случају то значи да се ради о молекулима које карактерише ахиралност, односно сваки молекул који улази у састав супстанце идентичан је са својим огледалским ликом. У случају када се ради о материјалима код којих се, у оптичком смислу, леви и десни облик разликују, нематичка фаза могућа је само код рацематских смеша које представљају смешу две хиралне супстанце оптички различитог знака у таквом односу да се увртање међусобно компензује.

Типични представници нематичких течних кристала, као и њихове температуре прелаза из кристалне у нематичку фазу T_{KN} и из нематичке у изотропну, течну фазу T_{NI} дати су у табели 5.1.

Табела 5.1. Нематички течни кристали и температуре прелаза T_{KN} и T_{NI} .

течни кристал	T_{KN} (°C)	T_{NI} (°C)
n-азоксианизол, РАА	118	135.5
N-(n-метоксибензилиден)-n-бутиланилин, MBVA ⁷	22	47
n-хексилокси-о-хидрокси-n'-бутилазобензол	8	82
n-хептил-n'-цианобифенил	28.5	42

Нематичкој течнокристалној фази својствена је појава оптичких фонона, јер при сваком нарушавању симетрије долази до појаве тзв. Голдстонових фонона, који у овом случају представљају нискофреквентне фононе. Они расејавају светлост интензивно, јер одговарају локалној промени оријентације асиметричних молекула са израженом поларизабилношћу. Описана појава узрокује оптичку замућеност у нематичкој течнокристалној фази.

⁶Рацематска смеша садржи једнаке количине два облика оптички активног молекула од којих један обрће раван поларизоване светлости у десно, а други у лево. Рацемати се обележавају симболом (\pm). Рацематске смеше не показују оптичку активност јер обе компоненте у смеси обрћу раван поларизоване светлости за исти угао али у супротним смеровима, тако да се њихов учинак међусобно потири и не долази до ротирања равни поларизоване светлости.

⁷1960. године синтетисана је прва супстанца, управо MBVA, која је имала нематичке особине на собној температури.

5.1.2. Сметички течни кристали

Сметички⁸ течни кристали одликују се вишим степеном уређености структуре у односу на нематичке. Они поседују оријентационо уређене молекуле, који су организовани у слојевима дебљине приближно једнаке дужини молекула. Дакле, тежишта молекула су уређена у паралелним равнима, а већина молекуларних оса је апроксимативно паралелна једна другој и нормална на раван коју тај слој образује (слика 5.2.а).

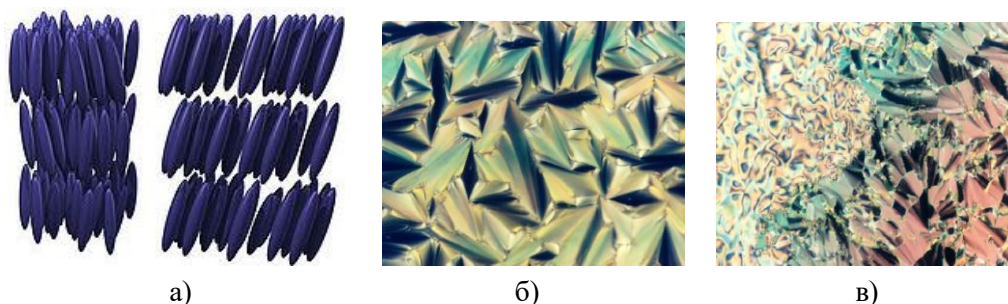
Привлачне силе између слојева су релативно слабе у односу на међумолекуларне везе у слоју, тако да слојеви могу слободно да клизе један у односу на други. На тај начин се образује сметичка фаза са механичким особинама раванског или дводимензионалног флуида, слично сапуноу. Ова фаза има највећу сличност са класичним кристалима у односу на остале течне кристале, јер поред даљег оријентационог уређења дугачких молекула поседује и тзв. квази-даље просторно уређење и понекад усмереност хемијских веза.

Постоје различити типови сметичких мезофаза, а најчешће се указује на девет типова који се могу представити ознакама: S_A , S_B , S_C , S_D , S_E , S_F , S_G , S_H и S_I , где су индекси повезани са хронолошким редоследом њихових открића. У зависности од тога ком типу припадају, сметички течни кристали могу бити једноосни (S_A) или двоосни (S_C , S_G) и показују оптичку активност и способност селективне рефлексције.

Структуре два типа сметичних течних кристала S_A и S_C приказане су на слици 5.2.а). Код сметичке фазе S_A молекули у слојевима течности оријентисани су нормално на површину слоја, док су код сметичке фазе S_C молекули у слојевима оријентисани под неким углом у односу на површину слоја. Пошто се распоред молекула у слојевима код сметика S_C остварује под неким одређеним углом, очигледно је да је дебљина слојева мања од дужине молекула, док је код сметика S_A дебљина слојева приближна дужини молекула. Као последица овога, локална својства система слојева код сметичке фазе S_A су аксијално симетрична у односу на осу ротације нормалну на површину раздвајања слојева и ови течни кристали показују карактеристике једноосних кристала, док сметици типа S_C немају поменути аксијалну симетрију и понашају се као двоосни кристали.

⁸Сметичка фаза – од грчке речи *σμεγμα*, која значи сапун.

На слици 5.2.б) приказана је фокал-конишна текстура (енг. focal-conic texture) карактеристична за смектичку фазу S_A . У тањим слојевима може доћи до промене фокал-конишне у леззасту текстуру (енг. fan-shaped texture). Смектик S_C , приказан на слици 5.2.в), има мешовиту структуру: фокал-конишну и текстуру линија сличну нематичкој текстури и показује расејање светлости слично оном код нематичке фазе.



Слика 5.2. а) Распоред молекула у смектичкој фази S_A (лево) и S_C (десно), б) фокал-конишна текстура смектика S_A , в) мешовита текстура линија и фокал-конишна текстура смектика S_C .

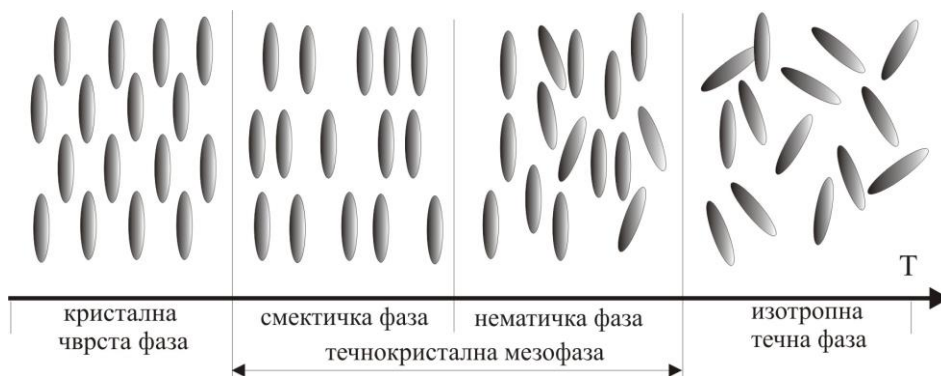
Када се говори о оријентационој усмерености хемијских веза онда се подразумева истоветна оријентација јединичних вектора решетке у посматраном узорку. По својој структури, једноставније су смектичка S_A , S_B и S_C течнокристална мезофаза, које се могу замислити као наслагани слојеви дводимензионалних течности. Ова течнокристална мезофаза има унутар слојева, нормално на директор, поред даљег оријентационог уређења молекула, и ближе просторно уређење, али и ближе оријентационо уређење хемијских веза, које је карактеристично за течности. Експериментално је показано да термичке флукуације (Голдстонови фонони) онемогућавају да слојеви буду просторно периодично поређани, што значи да нема и даље просторне уређености дуж директора, већ се у том правцу може појавити само квазипросторно уређење.

Ако се смањује температура, може доћи до успостављања квазидаљег оријентационог уређивања хемијских веза унутар слојева, али и надаље остаје ближе просторно уређење и даље оријентационо уређење у овој смектичкој течнокристалној мезофази. Описана дводимензионална мезофаза назива се хексатичном, а слагањем таквих дводимензионалних слојева у правцу директора формира се низ смектичких течнокристалних мезофаза. Образовање дводимензионалних кристала настаће када се настави са смањивањем температуре.

Остваривање тродимензионалне смектичке течнокристалне мезофазе резултираће као последица међудејства између слојева дводимензионалних течнокристалних мезофаза, при чему долази до трансформације квази-даљег у даље просторно уређивање молекула смектичке течнокристалне мезофазе. Често се, на основу тога, каже да смектичке течнокристалне мезофазе S_B , S_E , S_G и S_H представљају тродимензионалне ламеларне (слојевите) кристале са правим даљим просторним уређењем молекула у наведеним мезофазама.

Од набројаних течнокристалних мезофаза, на најнижим температурама се образују смектичке мезофазе S_B , S_E , S_G и S_H , које практично представљају тродимензионалне кристалне форме, док на вишим температурама постоје смектичка S_A и S_C течнокристална мезофаза. Са даљим повећањем температуре оне прелазе у холестеричку или нематичку течнокристалну мезофазу, у зависности од тога да ли су асиметрични молекули оптички активни или не, односно да ли имају или немају спиралну структуру. Уколико се температура и даље повећава, ове мезофазе прелазе у изотропну течност.

На слици 5.3. приказан је прелаз из кристалне чврсте фазе, преко течнокристалних мезофаза, смектичке и нематичке, у изотропну течну фазу са порастом температуре.



Слика 5.3. Течнокристалне мезофазе.

Типични представници смектичких течних кристала, као и њихове температуре прелаза: T_{KS_X} - из кристалне фазе K у неку од смектичких мезофаза S_X , T_{S_XN} - из неке од смектичких мезофаза у нематичку фазу N , T_{S_XI} - из неке од смектичких мезофаза у изотропну, течну фазу I и на крају T_{NI} - из нематичке у изотропну фазу, дати су у табели 5.2.

Табела 5.2. Смектички течни кристали и одговарајуће температуре прелаза.

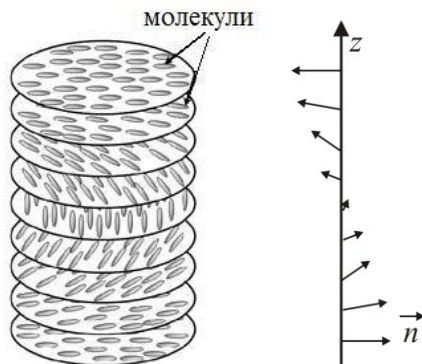
течни кристал	температуре прелаза (°C)		
п, п'-динонилазобензол	$T_{KS_B} = 28$	$T_{S_B S_A} = 41$	$T_{S_A I} = 54$
п, п'-дигептилоксиазобензол, GOAB	$T_{KS_C} = 74.5$	$T_{S_C N} = 95.5$	$T_{NI} = 124$
терефтал-бис-(п- бутиланилин), ТВВА	$T_{KS_G} = 112.5$	$T_{S_G S_C} = 144$	$T_{S_C S_A} = 172.5$
	$T_{S_A N} = 198.5$		$T_{NI} = 235.5$

5.1.3. Холестерички течни кристали

Холестерички течни кристали одликују се такође слојевитом структуром као и смектички, али је распоред молекула унутар слојева другачији. Унутар једног слоја, осе молекула су паралелне, међутим, прелазећи са слоја на слој постоји заокрет молекулских оса, тако да се у правцу нормалном на површину слојева формира једна врста хеликоидног распореда. Код смектичких кристала као независни блокови понашају се мономолекулски слојеви чија дебљина износи приближно (2 – 4) nm, док се код холестеричних кристала независни блокови формирају од великог броја слојева, тако да њихова дебљина може износити око 500 nm.

Холестерички кристали се често издвајају као посебна класа нематичких кристала коју карактерише хиралност, па се често називају и хирални нематичи. У том смислу, они се срећу само у нерацематским системима. Специфичност холестеричке фазе се огледа у томе да истовремено са даљом оријентационом уређеношћу, постоји и карактеристична просторна измена оријентације директора, тако да се структура мора посматрати тродимензионално.

Молекули су оптички активни, хирални и уређени по слојевима који су веома танки, као последица тога да уздужне молекулске осе леже у равни слоја. Дакле, правци уздужних молекулских оса у једном слоју су у правцу директора \vec{n} , и у сваком наредном суседном слоју долази до благог померања ових праваца. Када се упореде хипотетички правци линија оса које пролазе кроз овакву супстанцу паралелно молекуларној равни, запажа се угаоно померање правца молекуларних оса сваког суседног слоја, које у простору доводи до образовања хеликоиде око осе молекула која је нормална на границе слојева (слика 5.4.).



Слика 5.4. Структура холестеричког течног кристала.

Хеликоидна структура се може описати помоћу просторно променљивог директора, чије су компоненте:

$$n_x = \cos(q_0 z + \varphi), \quad n_y = \sin(q_0 z + \varphi), \quad n_z = 0 \quad (5.1)$$

где је z - оса спирале чији се смер може изабрати произвољно, а φ карактерише оријентацију у равни $z = 0$. Структура је периодична по изабраном правцу z и карактерише се кораком спирале p који се дефинише као дужина на којој директор изврши пун обрт:

$$p = \frac{2\pi}{|q_0|} \quad (5.2)$$

Пошто су вектори \vec{n} и $-\vec{n}$ еквивалентни, период структуре је једнак $p/2$. Код познатих холестеричких течних кристала, ова величина износи преко 200 nm, што значи да је корак спирале знатно већи од димензија молекула.

Величина и знак таласног вектора q_0 имају одређени смисао, тако да уколико је координатни систем xuz у коме су дефинисане компоненте вектора \vec{n} , изабран као десни и уколико је таласни вектор q_0 позитиван, у том случају се формира спирала дефинише као десна, док се за негативну вредност таласног вектора q_0 добија лева спирала. То значи да се лева и десна форма холестеричког кристала разликују по знаку таласног вектора q_0 и у неком узорку при одређеној температури увек ће настати спирала једног истог знака. На пример, холестерилхлорид има десну спиралу, док се лева спирала среће код већине алифатичних естара холестерина.

Хиралним нематичким кристалима припадају многи естри холестерола, тако да су по томе и добили назив холестерични течни кристали. Ова једињења садрже асиметрични атом угљеника чије су

четири валентне везе усмерене ка различитим атомима или групама атома. Молекули ових једињења немају центар симетрије, нити равни симетрије нормалне на осу симетрије.

Ако се упореде нематички и хирално нематички течни кристали, треба нагласити следеће:

- Неко једињење никада нема фазни прелаз из нематичке у хирално нематичку фазу, док два једињења, једно са нематичком, а друго са хирално нематичком фазом, могу накнадно при нижим температурама имати идентичну смектичку фазу.

- Нематичка и хирално нематичка фаза се у потпуности мешају. Уношењем, чак и мале количине оптички активне супстанце (без обзира да ли је мезоморфна или не) у нематичку фазу долази до прелаза нематика у хирални нематик са великим кораком спирале.

- Смеша два хирална нематика са супротним спиралама може образовати нематичку фазу, јер при одређеним концентрацијама компонената корак спирале постаје бесконачан.

На основу претходног може се закључити да хирална нематичка фаза представља посебан облик нематичке фазе, који је резултат хиралности молекула. Односно, нематичка фаза се може сматрати хирално нематичком са бесконачно великим кораком спирале.

Типични представници холестеричких (хиралних нематичких) течних кристала и њихове температуре прелаза T_{KH} - из кристалне фазе K у холестеричку (хирално нематичку) фазу H , као и T_{HI} - из холестеричке у изотропну, течну фазу I дати су у табели 5.3.

Табела 5.3. Холестерички течни кристали и одговарајуће температуре прелаза.

течни кристал	температуре прелаза ($^{\circ}\text{C}$)	
n-пентафенил	$T_{KH} = 401$	$T_{HI} = 445$
холестерил-бензоат	$T_{KH} = 147$	$T_{HI} = 186$
4'-(4-метоксибензилиденамино) арилцианамат	$T_{KH} = 82$	$T_{HI} = 102$

5.1.4. Плава фаза

Плава фаза (blue phase-BP) је откривена код одређеног броја течних кристала непосредно испод тачке топљења. Први пут су плаве фазе опажене још 1888. године (Ф. Рајницер) приликом хлађења холестерол бензоата. Оне се углавном образују између холестеричке и изотропне фазе

у уском температурском интервалу, који износи свега неколико степени. Назив потиче због појаве расејања светлости од изотропних честица, чије су димензије реда величине таласне дужине видљивог дела спектра електромагнетног зрачења. Ова појава је знатно уочљивија код рефлексије него код трансмисије. Новија истраживања су показала да је могуће формирање плавих фаза и у ширем температурском опсегу до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ укључујући и собну температуру.

Иако је од открића плавих фаза до првих значајнијих истраживања у овој области прошло скоро сто година, данас је познато да постоје три термодинамички стабилна типа плаве фазе: ВРI, ВРII и ВРIII, као и поједини типови који се индукују под дејством електричног поља и стабилни су једино у његовом присуству. Плаве фазе поседују оријентациону уређеност карактеристичну за кристалографске просторне групе симетрије. Оне имају низ занимљивих особина, нпр. њихова вискозност може бити 10^6 пута већа у односу на вискозност одговарајуће холестеричке фазе, што се објашњава управо специфичном кристалном уређеношћу плавих фаза⁹.

5.2. ОСОБИНЕ ТЕЧНИХ КРИСТАЛА

Област истраживања течнокристалних материјала последњих деценија заузима значајно место у физици кондензоване материје и науци о материјалима уопште, пре свега због апликативних потенцијала које имају. Микроскопски теоријски третман течнокристалних фаза може постати веома компликован, захваљујући високој густини материјала, што подразумева јаке интеракције, великом броју различитих интеракција, као и анизотропији која додатно компликује анализу. Постоји неколико теорија течнокристалног стања материје које су у различитом степену потврђене експерименталним подацима.

Тридесетих година прошлог века, Озин¹⁰ и Цохер су развили теорију континуума изведену из Озиновог рада о еластичним особинама течних кристала. Они су дали математичку основу за испитивање течних кристала и увели су параметар уређености S за описивање средње оријентације молекула течних кристала.

⁹D.C. Wright and N.D. Mermin. "Crystalline liquids: the blue phases." Rev. Mod. Phys. 66, 385 (1989)

¹⁰Carl Wilhelm Oseen (1879-1944.) је био шведски теоријски физичар и директор Нобеловог института за теоријску физику у Стокхолму.

За време Другог светског рата владало је затишје у области испитивања течних кристала и није се очекивало никакво ново откриће, све до 1949. године када је Онзагер¹¹ објавио свој рад о фазном прелазу између изотропног и нематичког стања (Онзагерова теорија). У периоду иза 1950. године долази до већег интересовања за течне кристале након радова Брауна (Brown) у Америци, Чистјакова (Chistiakoff) у СССР-у, као и Греја (Gray) и Френка (Frank) у Енглеској. Касније су Лесли (Leslie) и Ериксен (Ericksen) развили теорију континуума за статичке и динамичке системе.

Алфред Заупе (Alfred Saure) и његов ментор Мајер (Wilhelm Maier) су, 1958. године, развили статистичку молекуларну теорију течних кристала не укључујући перманентне диполе као у Макс Борновој (Max Born) теорији. Мајер-Заупеова теорија је друга добро позната теорија течних кристала која веома успешно предвиђа експерименталне термотропне фазне прелазе.

Након тога, наука о течним кристалима постаје егзактна наука. Де Жен је проширио Ландауову теорију фазних прелаза код течних кристала. Ландау-де Женова теорија, која даје феноменолошки опис молекуларне уређености различитих течнокристалних фаза, прелаза између њих, еластичне и хидродинамичке особине, доказана је као крајње успешна.

Изучавање ових теорија превазилази оквире овог уџбеника, тако да ће бити разматране само најзначајније особине течнокристалних мезофаза, као и њихова молекулска структура и степен уређености.

5.2.1. Молекулска структура

Течнокристалне мезофазе могу да формирају тзв. мезогени, односно крути молекули или делови молекула са геометријски анизотропним обликом, који могу бити у облику дугачког молекула или у облику диска. Када се ради о дугачким молекулима може се дефинисати тзв. критична дужина L_{krit} која представља однос између дугачке осе молекула L_1 и пречника молекула L_2 :

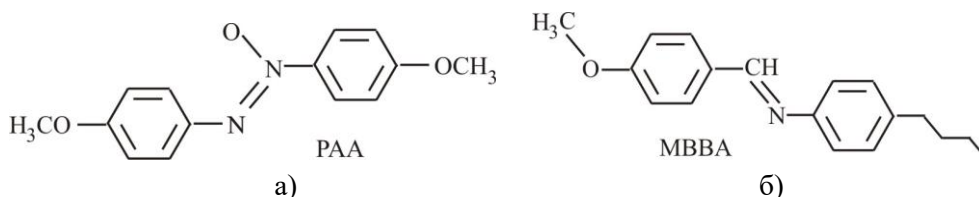
$$L_{krit} = L_1 / L_2 \quad (5.3)$$

Да би било могуће формирање мезофазе, критична дужина мора имати вредности $L_{krit} \geq 6.4$. Уколико је ова вредност мања (нпр. за сферни облик $L_{krit} = 1$) формирање мезофазе је немогуће.

¹¹Lars Onsager (1903-1976.), норвешки научник, који се бавио физичком хемијом и теоријском физиком. Добитник је Нобелове награде за хемију 1968. године.

Термотропне течне кристале углавном формирају:

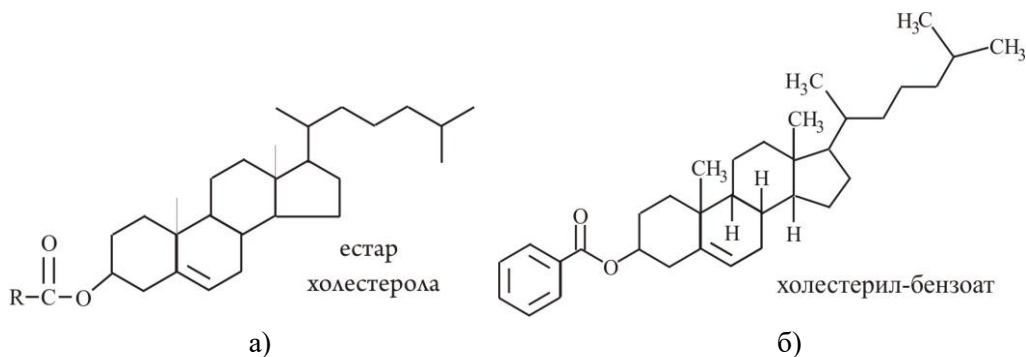
- **органска једињења** са линијским молекулима који садрже два бензенова прстена, централну групу између њих и две завршне групе које представљају кратке еластичне ланце. Типични примери ових једињења су *p*-азоксианизол (РАА) и *N*-(*p*-метоксибензилиден)-*n*-бутиланилин (МВВА) који формирају нематичку фазу (слика 5.5).



Слика 5.5. Молекулска структура: а) *p*-азоксианизола (РАА), б) *N*-(*p*-метоксибензилиден)-*n*-бутиланилина (МВВА).

Приказане молекулске структуре спадају у једноставније. Структура молекула, која је одређена бројем бензенових прстена, особинама централне групе и завршних група, битно утиче на особине течних кристала. Утврђено је, на основу проучавања група течних кристала сличних молекулских структура, да централна група битно утиче на ширину температурне области у којој постоји течни кристал, док замена завршних група има мали утицај на ширину ове области.

- **естри холестерола** са општом формулом приказаном на слици 5.6.а) који формирају холестеричке течне кристале, на пример холестерил-бензоат, чија је структурна формула приказана на слици 5.6.б).



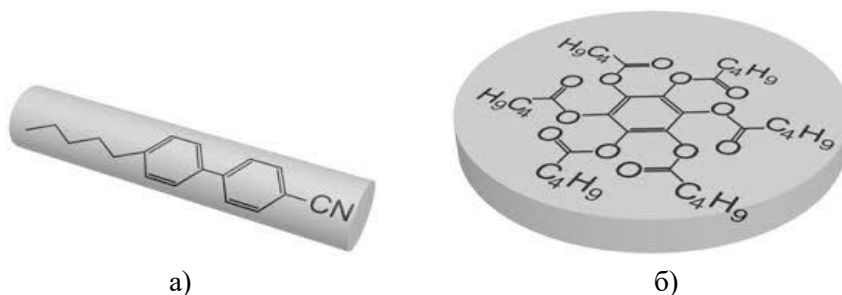
Слика 5.6. а) Општа формула естра холестерола, б) молекулска структура холестерил-бензоата.

- **издужена спирална језгра** која се јављају код неких синтетичких пептида, ДНК и код неких вируса.
- **сложеније комбинације молекула и јона** (пример система сапун-вода).

Молекули термотропних течних кристала имају следеће карактеристичне особине:

- облик молекула је издужен и састоји се од јединица као што су бензенови прстенови који повећавају поларизованост молекула,
- молекули су крути у правцу дугих оса и у том правцу се најчешће налазе двоструке везе,
- молекули се састоје из група које је лако поларизовати,
- групе, које су слаби диполи, налазе се на крајевима молекула

Течне кристале, дакле, граде молекули или делови молекула са геометријски анизотропним обликом, који могу бити у облику дугачког молекула (облик штапића) или у облику диска. Примери течнокристалних супстанци које су састављене од органских молекула облика штапића (rod-like) и диска (disk-like) дати су на слици 5.7.а) и 5.7.б), респективно.



Слика 5.7. Структурна формула молекула у облику: а) штапића (5CB, p-n pentil-p'-cianobifenil), б) диска (benzene-hexa-n-alkanoate derivatives).

Структура молекула, такође, утиче на то која ће течнокристална фаза бити образована. Тако, код нематичких кристала структура молекула обезбеђује скоро равномерно међумолекулско привлачење по целој дужини молекула, што обезбеђује клизање, док код смектичких кристала поједине атомске групе имају улогу основних центара привлачења, што обезбеђује образовање слојева.

5.2.2. Степен уређености

Већ је речено, да се правац претежне оријентације молекула у течном кристалу дефинише јединичним вектором \vec{n} који се назива директор. Он се код нематичких течних кристала поклапа са смером оптичке осе z , док се код холестеричких обрће дуж осе холестеричке спирале.

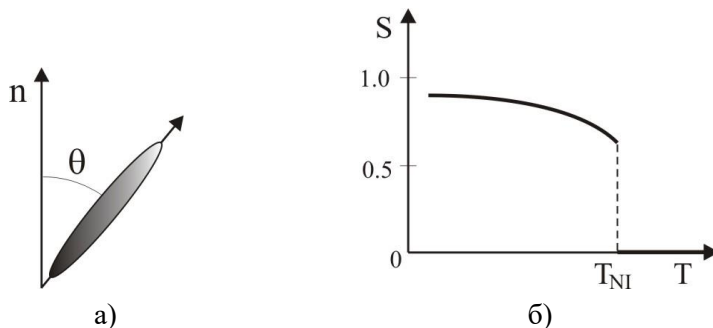
Директор одређује само правац претежне оријентације молекула, али не одређује степен уређености течнокристалних мезофаза. У којој мери је уређеност присутна у материјалу квантитативно се одређују помоћу

параметра уређености S који може да се израчуна ако је позната потенцијална енергија међудејства између молекула. За нематичке течне кристале добија се следећи израз:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (5.4)$$

где је θ - угао између директора и дуге осе сваког појединачног молекула (слика 5.8.а), а усредњавање се врши по свим молекулима у узорку. У изотропној течности, где не постоји оријентациона уређеност, параметар уређености S је једнак нули, док је код идеалних кристала $S = 1$.

Типичне вредности параметра уређености код течних кристала су између 0.3 и 0.9. Вредност параметра уређености је функција температуре, као резултат кинетичког молекулског кретања, што је приказано на слици 5.8.б) за нематички течни кристал.



Слика 5.8. а) Оријентација дуге осе молекула у односу на директор, б) Зависност параметра уређености од температуре.

Са порастом температуре параметар уређености опада, а на температури фазног прелаза из нематичке у изотропну фазу скоковито пада на нулу. Параметар уређености теоријски добијен уз одређене почетне претпоставке, као што су занемаривање цилиндричног облика молекула и неких других ефеката код нематичких течних кристала, не слаже се најбоље са експериментално добијеним резултатима.

Параметар уређености може се експериментално одређивати, на пример, Рамановом спектроскопијом, NMR-ом, EPR-ом итд.

5.2.3. Магнетне особине течних кристала

Течнокристалне мезофазе се карактеришу дијамагнетним ефектом и негативном магнетном суцептибилношћу. Магнетна суцептибилност се описује поларним тензором другог реда, који у координатном систему, са z осом у правцу вектора \vec{n} има облик:

$$\chi_{ij} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

где је $\chi_{11} = \chi_{\perp}$ дијамагнетна суцептибилност у правцу нормалном на вектор \vec{n} , а $\chi_{33} = \chi_{\parallel}$ у правцу паралелном са вектором \vec{n} . **Магнетна анизотропија** $\Delta\chi$ дефинише се као разлика ове две компоненте:

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (5.6)$$

Анизотропија магнетне суцептибилности течних кристала може имати позитивне или негативне вредности. Код нематичких и смектичких течних кристала је позитивна, док је холестеричким течним кристалима својствена како негативна (код чистих етил-холестерола), тако и позитивна дијамагнетна анизотропија.

Општи израз за густину слободне енергије F_M течнокристалне мезофазе у спољашњем магнетном пољу \vec{H} садржи члан који описује енергију еластичности и члан који описује интеракцију течнокристалне мезофазе са магнетним пољем:

$$F_M = -\frac{1}{2}\mu_0 \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2}\mu_0 \Delta\chi (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \quad (5.7)$$

Из израза за густину слободне енергије може се уочити да први сабирак не зависи од оријентације вектора \vec{n} , па у даљој анализи неће бити узиман у обзир. Други сабирак зависи од узајамне оријентације вектора \vec{n} и спољашњег магнетног поља, тако да он уноси удео у слободну енергију мезофазе.

Из услова да слободна енергија има минималну вредност, добија се да за $\Delta\chi > 0$ вектор \vec{n} и спољашње магнетно поље \vec{H} треба да буду паралелни, а за $\Delta\chi < 0$ треба да буду међусобно нормални. Дакле, оријентационо дејство спољашњег магнетног поља условљено је енергијским факторима. Течни кристали са позитивном дијамагнетном анизотропијом теже да поставе дуже осе својих молекула у правцу спољашњег магнетног поља, док они са негативном дијамагнетном анизотропијом теже да дуже осе молекула поставе нормално на правац поља.

5.2.4. Електричне особине течних кристала

Претходно разматрање утицаја магнетног поља на течнокристалне мезофазе односи се и на утицај електричног поља, уколико се занемари њихова електрична проводност.

Диелектрична својства течних кристала се могу описати теоријом поларних диелектрика захваљујући чињеници да асиметрични молекули ових супстанци имају стаалан диполни момент. Уколико се уведу две компоненте диелектричне константе: $\varepsilon_{r\parallel}$ у правцу доминантне оријентације молекула, односно у правцу директора \vec{n} и $\varepsilon_{r\perp}$ нормална на вектор \vec{n} , **диелектрична анизотропија** течних кристала може се дефинисати као:

$$\Delta\varepsilon_r = \varepsilon_{r\parallel} - \varepsilon_{r\perp} \quad (5.8)$$

Густина слободне енергије F_E течнокристалне мезофазе у спољашњем електричном пољу \vec{E} може се, аналогно дејству спољашњег магнетног поља, написати у следећем облику:

$$F_E = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_{r\perp} E^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_r (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 \quad (5.9)$$

Члан који зависи од оријентације вектора \vec{n} и спољашњег електричног поља, указује на то да су течнокристалне мезофазе са позитивном диелектричном анизотропијом $\Delta\varepsilon_r > 0$ енергетски повољније уколико је вектор \vec{n} оријентисан у правцу спољашњег електричног поља.

Уколико је диелектрична анизотропија негативна $\Delta\varepsilon_r < 0$, енергетски је повољнија оријентација вектора \vec{n} у правцу који је нормалан на правац спољашњег електричног поља.

Код нематичких течних кристала диелектрична анизотропија је позитивна $\Delta\varepsilon_r > 0$ ако њени молекули имају диполне моменте већег интензитета у правцу дуже осе молекула од интензитета диполних момената у правцу краће осе. Уколико су диполни моменти у правцу краће осе молекула већег интензитета у односу на диполне моменте у правцу дуже осе молекула, онда је диелектрична анизотропија негативна $\Delta\varepsilon_r < 0$.

Оријентациони утицај спољашњег електричног поља усложњава електричну проводност течних кристала. Електрична проводност, такође показује особину анизотропности и може да изазове кретање материјала и прерасподелу електричног поља у њему, што знатно утиче на оријентацију вектора \vec{n} и јавља се читав низ нових ефеката.

Код нематичких течних кристала протицање јонске електричне струје је праћено преносом масе, односно хидродинамичким протоком. У најопштијем случају, нематичка фаза се са становишта генерације и рекомбинације носилаца наелектрисицања и њиховог кретања, може разматрати као слаби електролит. Електрична проводност нематичке фазе у правцу дужих оса молекула је већа од електричне проводности у правцу који је нормалан на правац дужих оса молекула. Анизотропија електричне проводности у целини је одређена анизотропијом покретљивости носилаца наелектрисицања у нематичким течним кристалима.

5.2.5. Оптичке особине течних кристала

Са становишта примене, најзначајније су оптичке особине течнокристалних материјала, посебно нематичких и холестеричких. За разлику од смектичких и нематичких течних кристала који су оптички позитивни, холестерички су оптички негативни, једноосни.

Фреквентна зависност диелектричне константе доводи до анизотропије електронских поларизабилности молекула течних кристала, услед чега постоји и одговарајућа анизотропија индекса преламања. **Анизотропија индекса преламања** дата је релацијом:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (5.10)$$

где је n_{\perp} индекс преламања у правцу нормалном на вектор \vec{n} , а n_{\parallel} у правцу паралелном са вектором \vec{n} . Вредности анизотропије индекса преламања су најчешће у интервалу $0.05 \leq \Delta n \leq 0.25$, изузетно код неких нематика и до 0.40.

Код нематичких кристала анизотропија индекса преламања је $\Delta n \geq 0$, што значи да они имају особину позитивног двојног преламања, док је код хиралних нематичких кристала $\Delta n < 0$, тако да они имају особину негативног двојног преламања.

Карактеристична особина нематичке фазе је **мутност** која потиче од веома интензивног расејавања светлости у овој мезофази. У основи, постоје два механизма расејавања светлости у нематичкој фази, а то су: расејавање на неуређеној нематичкој мезофази, које може да се елиминише оријентационим деловањем електричног поља, и расејавање на уређеној нематичкој фази изазвано термичким осцилацијама молекулских група димензија реда величине таласне дужине расејане светлости. Наиме, уређеној нематичкој фази је својствено расејавање светлости услед термичких флукуација директора у простору и времену и оно је за неколико реда величине веће од расејавања у неуређеној фази. Док је неуређеној нематичкој фази својствено расејавање на дисинклинацијама и

другим дефектима и оно је око два реда величине веће од расејавања светлости у уређеној нематичкој фази. Спољашње магнетно поље може да доведе до потпуне уређености нематичке фазе, па се расејавање светлости смањује са повећањем јачине магнетног поља.

Процес расејавања светлости у смектичкој фази је специфичан јер ова мезофаза има карактеристична еластична својства. У правцу нормалном на површину слоја еластична својства су слична својствима чврстих кристала, док су у правцу слојева еластична својства слична као код нематичке фазе. Када се расејавање светлости врши услед варирања оријентације молекула ове фазе, а нагибни угао директора у односу на површину слоја има мале вредности, интензитет расејане светлости је сразмеран средњој вредности квадрата нагибног угла директора. Ако светлост пада нормално на граничну површину слоја смектичке фазе, расејавање светлости је једнако нули, па се тиме објашњава врло велика провидност смектичке мезофазе S_A .

Веома важна особина холестеричких течних кристала је **селективна рефлексија**, при чему боја рефлектоване светлости зависи од корака спирале. Како је правац уздужних оса молекула у два суседна слоја померен за карактеристични угао увртања спирале, за исти угао је померен и правац главних диелектричних оса и светлосни зрак наилази на промењен индекс преламања при прелазу из једног у други слој. Да би дошло до конструктивне интерференције рефлектованих зракова, разлика путева одбијених зракова са различитих слојева треба да буде једнака целобројном умношку таласне дужине рефлектоване светлости. Дакле, карактеристична вредност корака спирале дефинише оптичке особине холестеричких течних кристала.

Корак спирале најчешће има вредности које одговарају таласној дужини видљивог дела спектра електромагнетног зрачења, тако да промена корака спирале под дејством спољашњих физичких поља или других физичко-хемијских фактора доводи до промене особина течног кристала. Спољашњи утицаји могу бити електрично или магнетно поље, топлота, притисак, ултраљубичасто или јонизујуће зрачење, као и хемијске примесе.

Експериментална испитивања су показала да тренутна промена температуре холестеричке течнокристалне мезофазе изазива промену корака њене спирале, а брзина промене корака спирале зависи од брзине преношења топлоте или унутрашњег трења у правцу преношења топлоте. Промена боје проузрокована температурским ефектима користи се за регистровање просторне температурске расподеле не само у директном

контакту већ и на даљину (ласерско ИС зрачење и температурски профили делова тела или органа).

Промена боје може бити изазвана и хемијским ефектима разних токсичних гасова и пара, било њиховим реверзибилним апсорбовањем било иреверзибилном реакцијом са течним кристалом. Промена боје је брза и јавља се при врло ниским концентрацијама (ppm) токсичног агенса.

Осим температуре, на промену корака спирале холестеричке течнокристалне фазе утиче и механичко напрезање. Механичка дејства (смицање, притисак или савијање) доводе до промене у структури, а тиме и боји течног кристала.

Оса спирале и правац корака спирале у холестеричкој течнокристалној фази мењају се ако се она изложи дејству спољашњег електричног поља. Онда простопериодичне деформације холестеричке течнокристалне фазе прелазе у турбулентне, када је спољашње електрично поље веће јачине од неке граничне вредности (прага деформације). Ову појаву прати изразито расејање светлости, а оса спирале, у том случају, знатно одступа од правца нормале на површини слоја холестеричке течнокристалне фазе.

Течни кристали одликују се анизотропијом и других физичких величина: коефицијента вискозности, коефицијента еластичности итд.

5.3 ПРИМЕНА ТЕЧНИХ КРИСТАЛА

Захваљујући способности течних кристала да мењају оптичке особине под утицајем спољашњег електричног или магнетног поља, хемијског дејства разних токсичних гасова и пара, механичког, као и топлотног дејства, област њихове примене је веома велика.

5.3.1. Дејство спољашњег електричног поља

На промени оптичких особина течних кристала под дејством спољашњег електричног поља заснивају се следеће примене: конструкција дисплеја и пројекционих апарата, израда активних оптичких филтера за пропуштање одређеног дела спектра, израда електронских прекидача светлости (оптички вентили) и модулација интензитета светлости у оптичким системима. Течни кристали се користе у системима за оптичку комуникацију, управљање правцем светлости, за контролу и стабилизацију равни поларизације у оптичким системима, у електронски контролисаној нелинеарној оптици (NLO), код медијума за меморисање холографских

слика, за израду електронских фотографија, флексибилних електронских дисплеја и електронских књига итд.

Нематички течни кристали се примењују као индикатори бројева и слова, као оптичке резе и модулатори. Електрично поље утиче на нематичке течне кристале тако да они постају замагљени, полупровидни или мењају боју. При томе, с обзиром да они рефлектују упадну светлост, а не стварају је, троше мало енергије због чега је њихово коришћење веома економично. Примена малих напона, вредности $(3 - 5) V$, доводи до промене правца дуж осе чиме се мења индекс преламања, односно боја. Примена већих напона, $(5 - 20) V$, доводи до разарања уређене структуре течног кристала доводећи до стварања микроскопских вртлога који интензивно расејавају упадну светлост услед чега нематички течни кристал губи транспарентност и постаје млечно бео.

Најпопуларнија примена је, свакако, код LCD екрана (енг. liquid crystal display). Хајлмајер¹² је са својим сарадницима, још 1968. године, представио први екран који је садржао течне кристале. Основа за израду дисплеја су оптички ефекти, који се јављају као последица оптичке анизотропије, јер свака преоријентација издужених молекула може да изазове изразите промене у оптичкој поларизацији, апсорпцији, рефлексији, расејању и боји. Од наведених термотропних течних кристала, за практичну примену су најповољнији нематички течни кристали, због најмање уређености асиметричних молекула и најмањих просторних и симетријских ограничења за преоријентацију (најслабије је међудејство између молекула). Нематици најлакше реагују на деловање примењеног спољашњег електричног поља.

Последњих година посебна пажња посвећена је испитивању **фероелектричних течних кристала**, због њихове примене у индустрији и технологији дисплеја. Прво фероелектрично једињење (хирално смектичко S_C) синтетизовано је 1975. године. За разлику од нематичких, течни кристали са диполним уређењем имају значајне предности, као што су брз одзив сигнала и бистабилна операција. Комбинација ове две особине даје могућност производње високо мултиплексираних равних дисплеја, који су широкоугаони, имају велики контраст и способни су да приказују висок садржај информација видео сигнала.

Фероелектрични течни кристали не захтевају скупе прекидачке елементе, као активни матрични погонски системи код TFT (енг. Thin Film Transistor) и LCD екрана, већ омогућавају добијање дисплеја високе резолуције са великим капацитетом информација коришћењем

¹² George Harry Heilmeier (1936-2014.), амерички инжењер и менаџер.

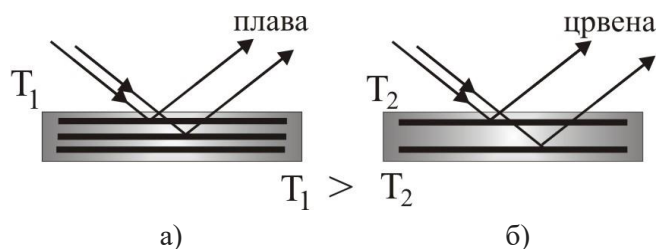
једноставних пасивних матричних адреса. Ова технологија је нова и пружа значајне могућности примене течних кристала.

5.3.2. Топлотно дејство

Ефекат утицаја температуре на корак спирале холестеричких течних кристала користи се код израде индикаторских трака за температуру у индустрији и домаћинству, за скенирање локалне неравномерности температуре коже у медицини, за локализацију тумора, упала ткива и крвних судова, детекцију места отказа у електронском колу, детекцију микропукотина у машинству, за претварање инфрацрвене слике у видљиву, добијање специјалних ефеката код боја и лакова у аутомобилској индустрији итд.

На промени боје течног кристала под дејством топлоте заснован је рад термометара који мењају боју са променом температуре. Наиме, упадни светлосни таласи рефлектују се са суседних слојева течног кристала. Да би дошло до конструктивне интерференције рефлектованих зракова, разлика путева одбијених зракова са различитих слојева треба да буде једнака целобројном умношку таласне дужине рефлектоване светлости. Дакле, карактеристично растојање између слојева дефинише оптичке особине течног кристала, односно боју рефлектоване светлости.

Загревањем или хлађењем течног кристала, мења се размак између слојева што доводи до промене боје рефлектоване светлости. Уколико је температура виша, размак између равни слојева је мањи, а самим тим и таласна дужина рефлектоване светлости, па се може добити плава боја (слика 5.9.а). И обрнуто, за ниже температуре размак између слојева је већи, таласна дужина рефлектоване светлости је већа, па се може добити нпр. црвена боја (слика 5.9.б). За ову примену користе се и холестерички течни кристали код којих промена температуре утиче на промену корака спирале, што доводи до промене боје рефлектоване светлости.



Слика 5.9. Шематски приказ промене боје рефлектоване светлости у зависности од температуре течног кристала: а) виша температура, мањи размак између равни слојева, мања таласна дужина рефлектоване светлости, б) ниже температура, већи размак између слојева, већа таласна дужина рефлектоване светлости.

Термохроматски течни кристали (енг. Thermochromic liquid crystals-TLC) омогућавају релативно прецизно мерење температуре унутар одређеног интервала, тако да се они широко користе у свакодневном животу као стрип термометри (могу се поставити на чело детета, у унутрашњост фрижидера или акваријума итд.). Обично се производе у облику микроскопских капсула које су уграђене у одређени полимерни материјал.

5.3.3. Механичко дејство

Механичка дејства, као што су притисак, смицање, или савијање доводе до промене у структури течног кристала, што условљава и промену његове боје. На пример, код холестеричких течних кристала услед механичког напрезања долази до промене корака спирале, што доводи до промене његове боје. Течни холестерички кристали се зато користе за испитивање механичке отпорности различитих конструкција и откривање непозданих делова или места у њима.