

## KVAPALNÉ KRYŠTÁLY

V. Girman

*Katedra fyziky kondenzovaných látok, UPJŠ, Košice  
vladimir.girman@upjs.sk*

### **Abstrakt**

Samotný názov „kvapalné kryštály“ znie trochu čudne, pretože pod pojmom kryštál obyčajne rozumieme nejakú tuhú látku. Do 20 – tých rokov minulého storočia bol preto predmetom mnohých sporov. V súčasnosti je už tento pojem dostatočne udomácnený a vžitý, a moderný svet si bez týchto materiálov už ani nemožno predstaviť.

### **1. Úvod**

Dôležitým míľnikom v histórii kvapalných kryštálov bol rok 1850. Virchow, Mettenheimer a Valentin vtedy pozorovali na svojich biopreparátoch vytvorenie zvláštnej fázy, ktorá sa pri pozorovaní polarizovaným svetlom chovala veľmi podivne. Usudzuje sa, že je to prvé zaznamenané pozorovanie kvapalných kryštálov. Následne v roku 1888 Reinitzer, Lehmann, Ostwald a ďalší vyrobili prvé syntetické kvapalné kryštály. V roku 1922 Georges Freidel po mnohých experimentoch zistil, že kvapalné kryštály reagujú na priložené elektrické pole a zaviedol klasifikačnú schému kvapalných kryštálov. Doposiaľ sa však kvapalné kryštály veľmi nespomínali a boli považované skôr za akúsi laboratórnu kuriozitu. Zlom nastal v roku 1968, v ktorom sa začalo s ich masívnym výskumom a rýchlou aplikáciou do bežného života. V prvých štádiách výskumu sa ich výnimočné vlastnosti dávali do súvisu so živou prírodou a pripisoval sa im dôležitý význam predovšetkým v biológii (zmena farby pokožky podľa fyzického a psychického stavu, či farebné maskovanie chameleóna, alebo chobotnice). Dnes pod pojmom kvapalné kryštály rozumieme také látky, ktoré za istých presne definovaných podmienok majú niektoré vlastnosti kvapalín a niektoré náležiacie klasickým tuhým kryštálom. Atribút kvapalný čerpajú z tekutosti, zatiaľ čo ostatné vlastnosti ich

radia do príbuzenstva s tuhým kryštálom [1].

### **2. Čo sú to kvapalné kryštály**

Vo všeobecnosti sa dá povedať, že kvapalné kryštály sú anizotropné látky pozostávajúce z dlhých molekulových reťazcov v tvare tyčínok, doštičiek alebo diskov [2, 3], ktoré sú vzájomne voči sebe orientované podľa rôznych pravidiel a zorganizované do väčších klastrov. Pripravujú sa z organických látok, pričom sa odhaduje, že až jedna z dvesto organických zlúčenín je schopná vytvárať kvapalné kryštály [4]. U týchto látok je snaha udržať pravidelné vnútorné usporiadanie tak veľká, že ich kryštalická forma neprechádza ohrevom priamo do kvapalného stavu, ale prechádza nejakým medzistavom, označovaným ako mezomorfný, alebo parakryštalický [5]. Ak budeme takúto taveninu ochladzovať až do jej bodu tuhnutia, začnú sa v nej tvoriť kryštalizačné zárodky (homogénnou alebo heterogénnou nukleáciou). Ak je tavenina dostatočne čistá a neporušená, je možné ju ochladiť pod bod tuhnutia bez toho, aby skryštalizovala. Takáto tavenina je obyčajne veľmi nestabilná a bude kryštalizovať pri sebamenšom energiovom vzruchu. Ale v niektorých prípadoch je viskozita pri zníženej teplote už tak vysoká, že molekuly sa nedokážu preusporiadať a vytvoriť tak kryštalickú mriežku. Tak sa zachová štruktúra kvapaliny aj pri nižšej teplote, ako je

teplota tuhnutia. Aj takýto systém je energiovo nevýhodný, preto má tendenciu kryštalizovať. Avšak kryštalizácia takého stavu je tak nepatrná, že k nej prakticky nedochádza [6]. Z toho vyplýva, že parakryštalický stav je viazaný len na určitý teplotný interval  $T_1$  a  $T_2$ . Tieto dve teploty zodpovedajú teplote topenia a teplote tavenia. Teda, ak prekročíme teplotu topenia  $T_1$ , dostaneme z inak priezračných kryštálov nepriesvitnú viskóznou kvapalinu, ktorá má aj vlastnosti tuhých kryštálov. Tento svoj charakter si zachováva až do teploty tavenia  $T_2$ , a po jej prekročení sa stáva úplne tekutou a izotropnou. V zásade rozdeľujeme látky schopné vytvárať mezofázu na tri druhy [7]:

**Termotropné** – do tejto kategórie patria látky, ktoré prechádzajú do mezofázy vplyvom teploty. Tieto sa však môžu rozdeliť ešte ďalej podľa toho, či sú schopné udržať stav mezofázy aj nad teplotou tavenia (enantiotropné), alebo iba pod teplotou tavenia (monotropné).

**Lyotropné** – získavajú sa rozpustením pôvodnej kryštalickej fázy vo vhodnom rozpúšťadle, napr. vo vode. Oblasť ich existencie tak nie je spojená len s teplotou, ale závisí aj od koncentrácie daných látok.

**Amfotropné** – takéto látky môžu prejsť do mezofázy buď ako termotropné, alebo ako lyotropné. Typickým príkladom tejto obojakosti sú niektoré alkalické soli.

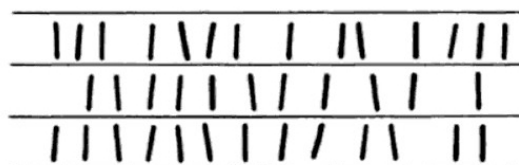
### 3. Typy kvapalných kryštálov

V roku 1922 navrhol Freidel rozdeliť kvapalné kryštály podľa ich vnútorného usporiadania molekúl na smektické, nematické a cholesterické. Jeho návrh bol už vtedy dostatočne presný a zostal v platnosti. V súčasnosti je však toto základné rozdelenie doplnené o rôzne

modifikácie vyžadované praktickými aplikáciami.

#### Smektické

Tento druh sa vyznačuje podlhovastými lineárnymi molekulami uloženými v rovnobežných vrstvách. Dlhšie osi molekúl s rozmerom asi 2 nm majú vzhľadom na povrch kryštálu stálu orientáciu. Najčastejšie sú na povrch kolmé, ako je tomu v prípade typu A (obr. 1) [1]. Novšie výskumy však poukázali na orientácie, pri ktorých v závislosti na teplote zvierajú osi molekúl s povrchom kryštálu určitý uhol (typy B až M) [2, 8]. Smektické kryštály majú najbližšie k tuhým látkam vďaka vysokej viskozite a vrstevnatej textúre. V praxi však majú minimálne využitie a nenašli preto žiadne širšie uplatnenie.



Obr. 1: Usporiadanie smektických kvapalných kryštálov.

#### Nematické

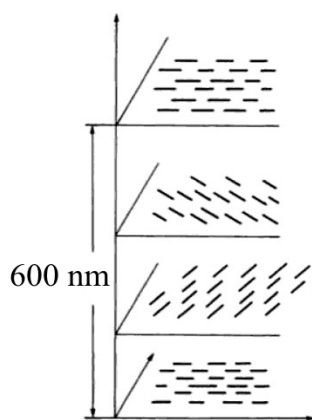
Po chemickej stránke sa nematické kryštály podobajú smektickým. Je tu však zásadný rozdiel v rozložení molekúl. Nie sú usporiadané do konkrétnych vrstiev, ale svoje ťažiská majú rozdelené podobne ako v kvapaline, teda náhodne. Molekuly sú tyčinkovitého tvaru a vyznačujú sa chaotickým pohybom. Takýto kryštál sa dá pripodobniť krabičke zápaličiek ponorenej do kvapaliny, v ktorej sa zápalky môžu pohybovať v smere svojich osí a rovnako aj rotovať okolo pozdĺžnych osí. Tieto kryštály majú najbližšie ku kvapalnej fáze a poskytujú najväčšie praktické využitie [1].



Obr. 2: Usporiadanie nematických kvapalných kryštálov.

### Cholesterické

Kryštály tejto kategórie dostali názov podľa cholesterolu, z ktorého sa pôvodne získali [1]. V mnohých zdrojoch sa ani nezvyknú uvádzať, pretože sa považujú za špeciálny prípad nematických kryštálov [9]. Molekuly týchto kryštálov sú usporiadané do paralelných vrstiev vzdialených od seba približne 200 nm. V každej vrstve majú molekuly zhodnú orientáciu, odlišnú od dvoch susedných vrstiev o nejaký uhol. V závislosti na type materiálu môže byť tento uhol rôzny, ale vo všeobecnosti sa pohybuje okolo hodnoty  $0,18^\circ$ . Takže zhruba tisíca a prvá vrstva majú molekuly voči sebe orientované antiparalelne. Cholesterický kryštál sa dá modelovať balíčkom rozložených kariet [1].



Obr. 3: Usporiadanie cholesterických kvapalných kryštálov.

### 4. Čím sú dôležité

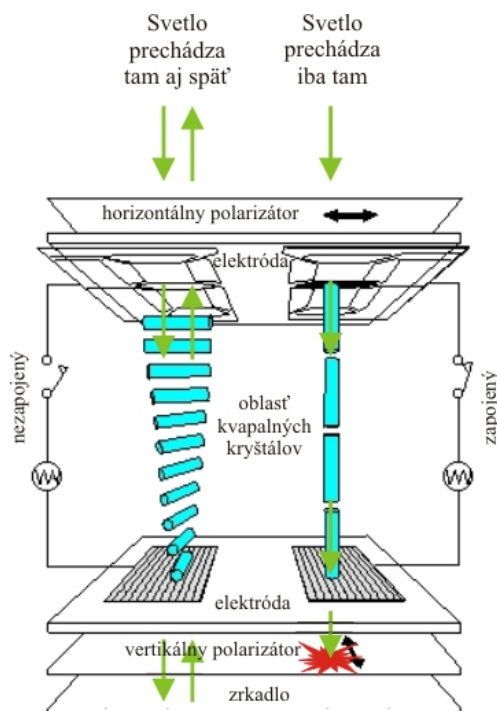
Snáď najvýznamnejšou vlastnosťou tejto mezofázy je jej optická anizotropia. Svetlo sa totiž v takejto látke nešíri vo všetkých smeroch rovnako, t.j. látka nemá rovnakú pohltivosť a rovnaký index lomu. Vychádzajúc z tejto skutočnosti môžeme povedať, že kvapalné kryštály sú dvojlomné, podobne ako kryštál kremeňa. Hodnota dvojlomu je pritom premenlivá v závislosti na veľkosti priloženého elektrického napätia [1] alebo magnetického poľa. Preto priepustnosť svetla v takýchto materiáloch sa mení s orientáciou molekulových reťazcov.

Zaujímavá je aj vlastnosť termickej a elektrickej kolorácie niektorých kvapalných kryštálov. Zmenu farebnosti dosahujú niektoré z týchto kryštálov už pri nepatrnej zmene teploty alebo hodnoty elektrického prúdu. Sýtosť zafarbenia závisí od druhu použitého materiálu, a od uhla dopadajúcich a odrazených lúčov.

### 5. Praktické aplikácie kvapalných kryštálov

Snáď najvýznamnejšou a najznámejšou aplikáciou kvapalných kryštálov sú LCD televízory a monitory, rovnako ako rôzne typy displejov na kalkulačkách, mobiloch, hodinkách, atď.. Popis činnosti kvapalných kryštálov v týchto aplikáciách je asi najlepšie vysvetliť na príklade jednoduchého LCD displeja (z angl. Liquid Crystal Display) známeho z obvyčajnej kalkulačky. Vrstva materiálu vo forme kvapalných kryštálov je vložená medzi dvoma transparentnými „doskami“ zo skla alebo plastu, ktoré plnia úlohu elektród [10]. Tieto materiály síce patria medzi nevodiče, ale pre tento účel sú pokryté z vonkajších strán tenkým kovovým filmom. Tento tenký film je zároveň pripravený tak, aby pôsobil aj ako polarizátor prechádzajúceho svetla [11]. Základná schéma takého

displeja je načrtnutá na obr. 4. Teda, nepolarizované svetlo dopadá na sklo (alebo plast), ktoré je pokryté polarizačnou vrstvou. Pokiaľ nie je na displej privedený elektrický prúd (na obr. 4 je to prípad vľavo), svetlo prejde prvým polarizátorom, čím sa zo všetkých možných orientácií svetelného lúča vyselektuje iba úzka časť. Táto vybraná časť svetla dopadne na kvapalné kryštály, ktoré sú postupne orientované do akejsi špirály. Takto usporiadané kryštály postupne zmenia polarizáciu svetla a „otočia ho“ o  $90^\circ$ . Svetlo ďalej postupuje na druhý polarizátor, ktorý je oproti prvému natočený práve o  $90^\circ$ , prejde cez neho a dopadne na poslednú vrstvu, teda na zrkadlo. Od neho sa odrazí a tou istou cestou a tým istým spôsobom ide späť. To všetko bez nejakej viditeľnej zmeny. Na kalkulačke vidíme prirodzenú olivovo zelenú farbu LCD displeja. Jediné čo sa na svetle zmenilo je to, že prechodom cez polarizačtorové vrstvy sa stalo polarizovaným. Situácia sa však mení v okamihu, keď zapneme kalkulačku a na displej privedieme prúd (na obr. 4 je to prípad vpravo). Usporiadanie kvapalných kryštálov sa zmení. Keďže každý kvapalný kryštál je elektrický dipól, bude na vytvorené elektrické pole reagovať. Kryštály sa po privedení potrebného prúdu usporiadajú v smere vektora elektrického poľa. To má za následok to, že svetlo síce prejde prvým polarizátorom a kvapalnými kryštálmi, ale v dôsledku toho, že kryštály sú pod vplyvom elektrického poľa usporiadané paralelne a za sebou, nebudú otáčať svetlo tak, ako keď boli usporiadané do špirály a povedú ho k druhému polarizátoru s nezmenenou orientáciou. Tým pádom svetlo cez druhý polarizátor neprejde a nedostane sa tak k zrkadlu. Z toho vyplýva, že svetlo sa síce do displeja dostane, ale nemá sa ako dostať von. Vtedy vidíme na displeji kalkulačky vysvietený čierny segment.



Obr. 4: Schéma jednoduchého LCD displeja. Zelenými šípkami je naznačený postup svetelného lúča. Vľavo je stav, kedy je daný segment nezapojený do elektrického obvodu, a vpravo je po zapojení do elektrického obvodu vysvietený ako čierny.

Technológia LCD televízorov a monitorov je samozrejme v porovnaní s kalkulačkou zložitejšia. Takéto LCD displeje už nemajú zrkadlo. Namiesto neho majú vlastný zdroj svetla, tzv. podsvietenie. Tiež sú potrebné vrstvy farebných filtrov, vrstva tranzistorov, a pod..

Značné uplatnenie našli kvapalné kryštály v interiérovom dizajne. Tu sa s úspechom využíva tzv. zmliečňujúce sa sklo. Takéto sklo mení svoju priehľadnosť na požiadanie. Čírosť, resp. mliečna priesvitnosť skla sa dá nastavovať stlačením gombíka. Aplikácia zmliečňujúceho sa skla je najčastejšia v rokových miestnostiach, kanceláriách, spálňach rodinných domov a v lodnom priemysle [12].

Kvapalné kryštály možno použiť aj ako špeciálny transportný systém, ktorý umožňuje, aby jednotlivé látky lepšie prenikli do kože. Zvyšujú stabilitu kozmetických výrobkov, predlžujú schopnosť hydratovať kožu, pretože voda, ktorá sa viaže na kvapalné kryštály, nepodlieha rýchlemu odparovaniu a zabezpečuje dlhotrvajúci efekt. Krém s kvapalnými kryštálmi tak zabezpečuje až trojnásobne predĺženie zvlhčujúceho efektu kože v porovnaní s emulziami bez nich.

### Použitá literatúra

- [1] MIHÁLKA P.: *Optoelektronika*. Alfa, Bratislava, (1981), ISBN 63-114-81.
- [2] GENNES P. G., PROST J.: *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd edition, Oxford University Press, (1995), ISBN 0198517858.
- [3] DIERKING I.: *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, (2003), ISBN 3527307257.
- [4] SCHWARTZ M. M.: *Encyclopedia of Materials, Parts, and Finishes*. 2<sup>nd</sup> edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2000), ISBN 1-56676-661-3.
- [5] MOORE W. J.: *Fyzikální chemie*. 4. vydanie, SNTL, Praha, (1979), ISBN 04-608-79.
- [6] BEISER A.: *Úvod do moderní fyziky*. Academia, Praha, (1978), ISBN 104-21-852.
- [7] DEMUS D.: *Liquid Crystals: Applications and Uses*. Ed. by Bahadur B., World Scientific, (1995), ISBN 9810229755.
- [8] STEGEMEYER H.: *Liquid Crystals*. Springer, (1994), ISBN 3798509247.
- [9] <http://nobelprize.org>
- [10] CUTNELL J. D., JOHNSON K. W.: *Physics*. John Wiley & Sons, 5<sup>th</sup> edition, New York, (2001), ISBN 0-471-39-219-7.
- [11] GIANCOLI D. C.: *Physics for Scientist & Engineers With Modern Physics*. Prentice Hall, New Jersey, 3<sup>rd</sup> edition, (2000), ISBN 0-13-021517-1.
- [12] <http://www.sennsho.com>