



Stan mezomorficzny i rodzaje mezofaz

STANISŁAW KŁOSOWICZ, JERZY ZIELIŃSKI, ZBIGNIEW RASZEWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Instytut Fizyki Technicznej, Zakład Fizyki i Technologii Kryształów, ul. gen. S. Kaliskiego 2,
00-908 Warszawa, stanislaw.klosowicz@wat.edu.pl, jerzy.zielinski@wat.edu.pl,
zbigniew.raszewski@wat.edu.pl

Streszczenie. W artykule omówiono podstawowe rodzaje faz ciekłokrystalicznych, biorąc pod uwagę sposób ich otrzymywania oraz uporządkowanie nadmolekularne wewnątrz fazy. Przedyskutowano charakterystyczne cechy budowy molekularnej substancji mogących występować w fazie ciekłokrystalicznej oraz ich wpływ na właściwości ciekłokrystaliczne. Podano przykłady wpływu oddziaływań międzymolekularnych na sytuację fazową ciekłego kryształu.

Słowa kluczowe: ciekłe kryształy, mezofazy, polimorfizm, mezogeny, budowa molekularna
DOI: 10.5604/01.3001.0016.1478

1. Wprowadzenie

Ciekłokrystaliczny (mezomorficzny) stan skupienia materii łączy w sobie cechy klasycznej cieczy i ciała stałego. Z reologicznego punktu widzenia jest cieczą — nie ma stabilnego kształtu i płynie, z drugiej strony występują w nim oddziaływania międzymolekularne dalekiego zasięgu, powodujące anizotropię właściwości fizycznych — jak w kryształach stałych. Skutkiem tych oddziaływań jest tendencja do porządkowania się (samoorganizacji) molekuł. Bez wpływu czynników zewnętrznych ta samoorganizacja zachodzi jedynie w obszarach o rozmiarach mikrometrycznych (domenach), w których molekuły spontanicznie porządkują się względem wyróżnionego kierunku w przestrzeni. Jest to spowodowane minimalizacją energii swobodnej układu, podobnie jak w przypadku polikryształów. Wyróżniony kierunek tego uporządkowania jest dla poszczególnych domen przypadkowy. W objętości ciekłe kryształy rozpraszają światło, gdyż ich strukturę nadmolekularną tworzą właśnie wspomniane domeny.

W celu opisu uporządkowania nadmolekularnego ciekłego kryształu wprowadza się jednostkowy wektor $\vec{n}(x, y, z)$ zwany direktorem, który wskazuje lokalny średni kierunek molekularnych osi symetrii. Istnienie takich osi wiąże się z tym, że niemal wszystkie molekuly mezogenne mają kształt anizometryczny, co szczegółowo omówiono dalej.

Anizotropia właściwości fizycznych, m.in. dielektrycznych i optycznych, może być zaobserwowana makroskopowo jedynie w cienkich warstwach ciekłokrystalicznych, uporządkowanych za pomocą pól elektrycznych lub magnetycznych albo oddziaływań powierzchniowych. Taka uporządkowana warstwa stanowi pojedynczą makroskopową domenę.

Dotychczas odkryto kilkadziesiąt różnych faz i subfaz stanu ciekłokrystalicznego, ich systematyka jest więc bardzo złożona [1, 2]. Podstawy klasyfikacji faz ciekłokrystalicznych omówiono w rozdziale 2.

Dotąd nie opracowano kompletnej teorii łączącej cechy molekularne substancji i właściwości fazy ciekłokrystalicznej, w której ta substancja występuje [3]. Jednak ponieważ zsyntezowano i zbadano setki tysięcy związków chemicznych występujących w fazach ciekłokrystalicznych oraz ich mieszanin, to dysponujemy obecnie dostatecznie szeroką wiedzą, aby określić podstawowe korelacje między budową molekularną związku chemicznego a właściwościami fizycznymi fazy ciekłokrystalicznej, którą molekuly tego związku mogą wytworzyć. Podstawowe informacje na ten temat przedstawiono w rozdziale 3.

Fazy ciekłokrystaliczne mogą się pojawiać zarówno w związkach (indywiduach) chemicznych, jak i w mieszaninach związków, również takich, w których fazy mezogenne nie występują. Za powstanie stanu ciekłokrystalicznego odpowiadają bowiem oddziaływania międzymolekularne [3], przy czym ich charakter zależy od rodzaju związku.

Dla porządku warto przytoczyć nomenklaturę używaną w literaturze przedmiotu. Stan ciekłokrystaliczny (ciekły kryształ — CK) bywa nazywany również stanem mezomorficznym lub mezofazą, natomiast związek chemiczny lub substancja złożona mogące występować w takiej fazie to mezogeny (gr. *mesos* — pośredni, *genos* — rodzaj). Należy podkreślić, że część specjalistycznego nazewnictwa anglojęzycznego używanego w piśmiennictwie nie doczekała się dotychczas odpowiedników polskich.

2. Klasyfikacja i właściwości mezofaz

2.1. Informacje podstawowe

Systematyka faz ciekłokrystalicznych opiera się na rodzaju uporządkowania nadmolekularnego wywołanego oddziaływaniami międzymolekularnymi dalekiego zasięgu, które z kolei zależą od kształtu i właściwości molekul związku mezogenego.

Pierwotna klasyfikacja Friedela [4] zachowała swoje znaczenie, chociaż w zakresie węższym niż na początku. Współcześnie za podstawowe kryterium podziału faz ciekłokrystalicznych przyjmuje się sposób ich powstawania. W tym ujęciu dzielimy je na termotropowe i liotropowe.

Mezofazy termotropowe powstają w wyniku stopienia kryształu stałego i istnieją w pewnym przedziale temperatury aż do temperatury przejścia fazowego do stanu cieczy izotropowej, zwanej temperaturą klarowania. Są to ciecze o lepkości zależnej od rodzaju mezofazy, mętne w większej objętości z powodu rozpraszania światła na wspomnianej strukturze domenowej. Przejście do fazy izotropowej przejawia się powstaniem cieczy przezroczystej. To głównie te mezofazy są wykorzystywane w technice, np. urządzeniach zobrazowania informacji. Mezofazy termotropowe mogą być enancjotropowe, gdy pojawiają się zarówno podczas ogrzewania kryształu stałego, jak i chłodzenia cieczy izotropowej (lub innej fazy ciekłokrystalicznej), lub monotropowe — występujące wyłącznie podczas chłodzenia cieczy izotropowej.

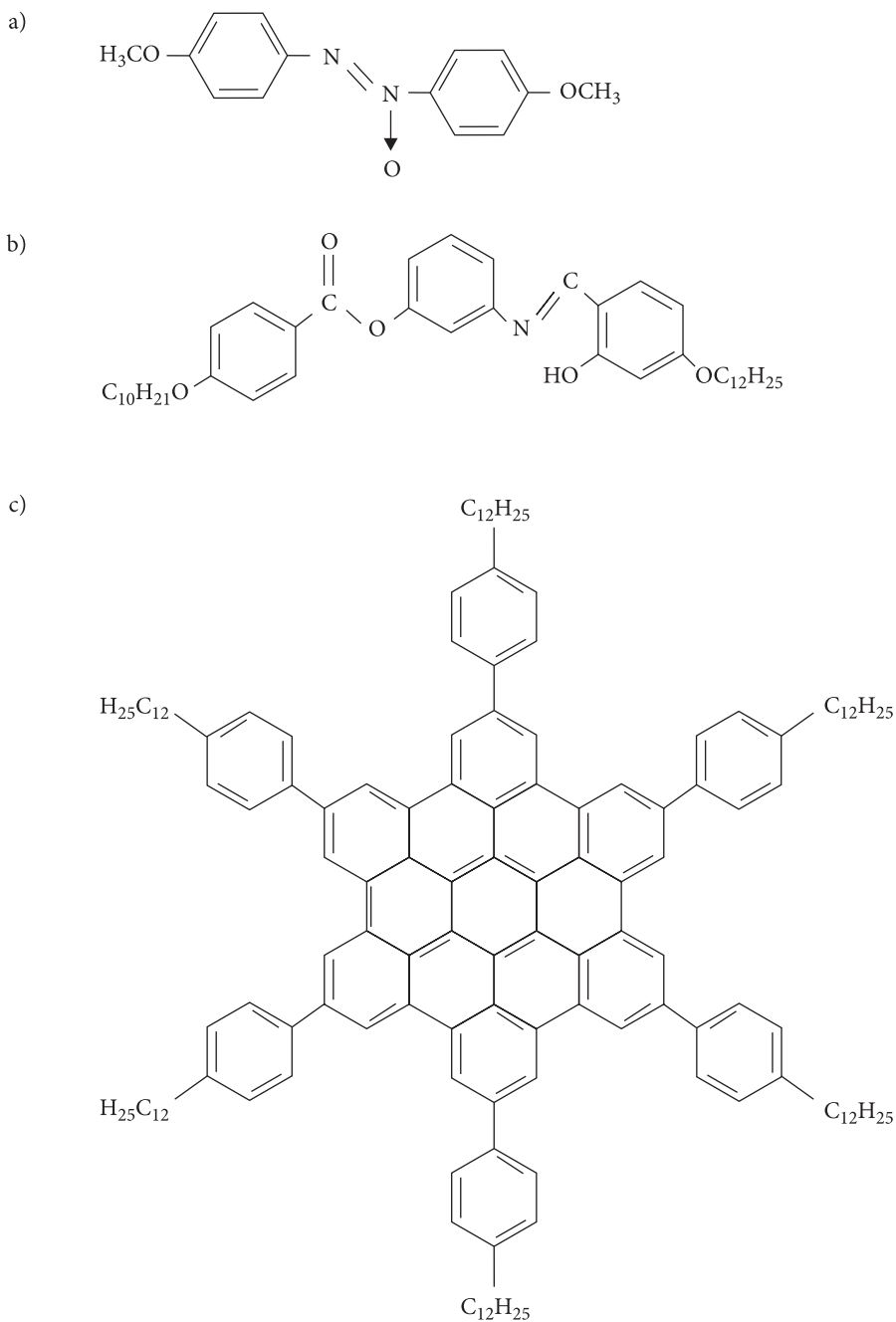
Mezofazy liotropowe powstają w wyniku rozpuszczenia substancji mezogennej w rozpuszczalniku, zwykle polarnym (np. w wodzie), w pewnym przedziale stężenia oraz temperatury. Warto podkreślić, że mezofazy liotropowe występują powszechnie w przyrodzie i mają istotne znaczenie biologiczne.

W obu przypadkach w zależności od warunków (odpowiednio temperatury oraz stężenia i temperatury) substancja mezogenna może występować w kilku fazach ciekłokrystalicznych, między którymi zachodzą przemiany fazowe. W dalszej części artykułu zajmiemy się głównie wybranymi mezofazami termotropowymi, przytaczając jedynie podstawowe informacje dotyczące mezofaz liotropowych.

Jak wspomniano, jednym z czynników warunkujących rodzaj uporządkowania nadmolekularnego w CK jest kształt molekuł mezogenu. Z tego punktu widzenia mezogeny termotropowe dzieli się na kalamityczne i dyskotyczne [5].

Molekuły mezogenów kalamitycznych mają kształt wydłużony, wyróżnia się m.in. najczęściej spotykane molekuły prętopodobne, ale także listwopodobne. Znane są molekuły mezogenne o kształcie wydłużonym, ale nie prętopodobnym, np. mające kształt banana [6], kija hokejowego [7] i in. W tym przypadku wyróżniony kierunek pokrywa się z długą osią molekuły, przynajmniej w przybliżeniu. Przykłady molekuły mezogenów kalamitycznych pokazano na rysunku 1a. Właśnie takie mezogeny mają największe znaczenie praktyczne i im poświęcimy najwięcej uwagi. Dla porównania na rysunku 1b pokazano przykład molekuły bananokształtnej (ang. *banana-shape*).

Molekuły mezogenów dyskotycznych mają kształt płaski, a wyróżniony kierunek jest prostopadły do płaszczyzny molekuły [8]. Przykład molekuły mezogenu dyskotycznego pokazano na rysunku 1c.

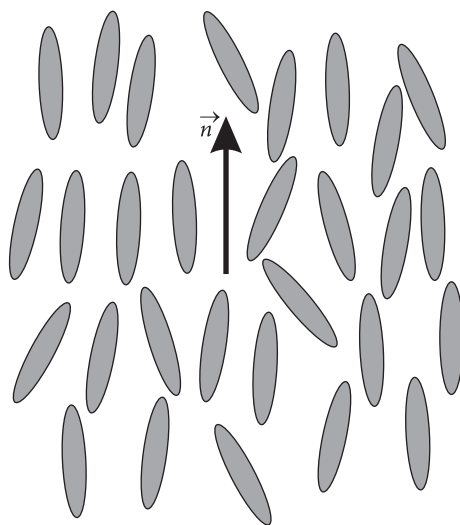


Rys. 1. Przykłady budowy molekularnej mezogenów: a) kalamitycznego — p-azoksyanizol, pierwszy syntetyczny mezogen [9], b) bananokształtnego [10], c) dyskotycznego [11]

2.2. Termotropowe mezogeny kalamityczne

Termotropowe mezogeny kalamityczne mogą tworzyć dwa rodzaje mezofaz: nematyczną (gr. *nema* — nić) i smektyczną (gr. *smegma* — mydło).

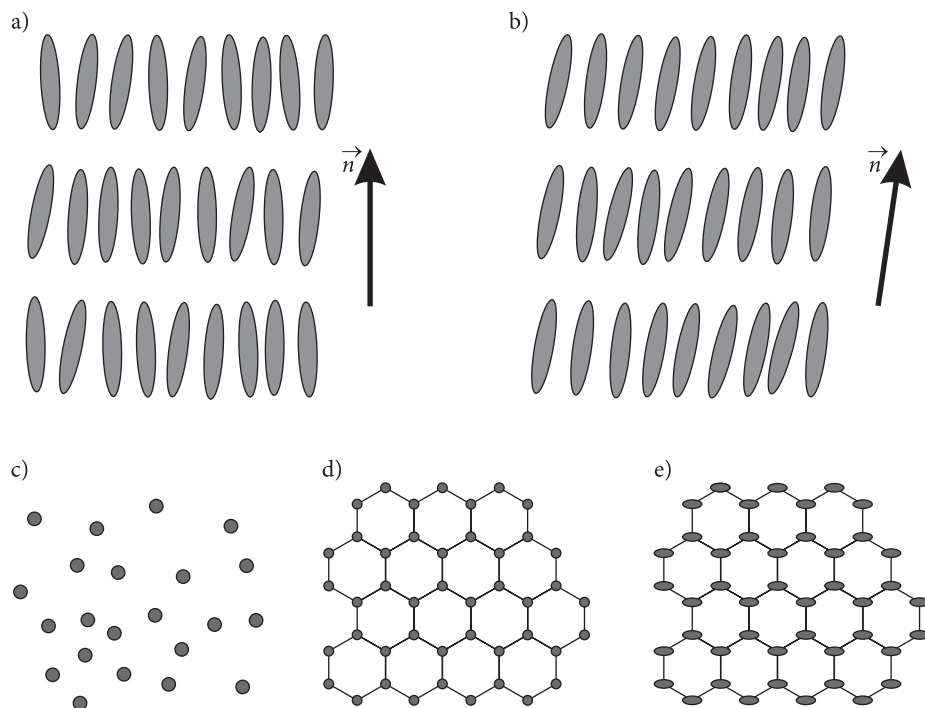
W nematycznym ciekłym kryształach (ozn. N) wydłużone molekuly mają tendencję do ukierunkowywania swych długich osi w lokalnie wyróżnionym kierunku w przestrzeni (direktor), natomiast środki ich mas przyjmują przypadkowe położenia, tak jak to ma miejsce w zwykłej cieczy izotropowej. Oznacza to, że molekuly nematyka mają swobodę translacji, ale nie mają swobody rotacji wokół krótkich osi molekularnych. Nematyk jest najslabiej uporządkowaną mezofazą i z tego powodu ma niską lepkość. Uporządkowanie nadmolekularne mezofazy nematycznej pokazano schematycznie na rysunku 2. Jak można zauważyć, uporządkowanie prętopodobnych molekuł nematogenu zachodzi bez uwzględnienia zwrotu molekuły.



Rys. 2. Uporządkowanie nadmolekularne w nematycznym ciekłym kryształach, \vec{n} — dyrektor

W smektycznym ciekłym kryształach molekuly leżą w warstwach, przy czym dyrektor jest prostopadły lub nachylony do powierzchni warstwy. Ponadto środki ciężkości molekuł w warstwie mogą przyjmować położenia przypadkowe (najmniej uporządkowane fazy smektyczne SmA i SmC) lub zajmować określone położenia w wierzchołkach wielokątów (fazy smektyczne SmB, SmF, SmI) [12, 13]. Im bardziej uporządkowana jest faza smektyczna, tym bardziej ograniczone są translacyjne ruchy molekuł (z warstwy do warstwy). Z tego powodu najbardziej uporządkowane fazy SmG, SmH, SmJ, SmK, SmL są zaliczane do grupy tzw. miękkich kryształów (ang. *soft crystals*). Warstwy w fazach smektycznych mogą być mono- lub bimolekularne (np. faza SmA_d).

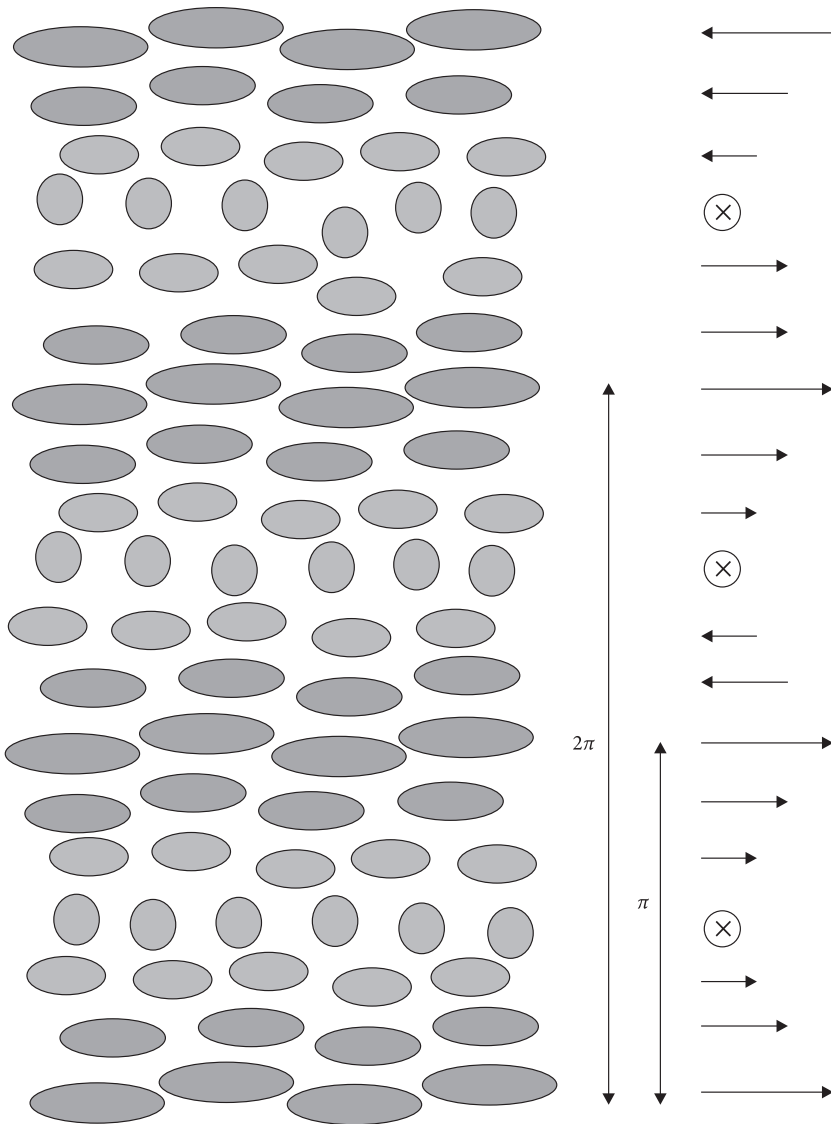
Lepkość faz smektycznych jest znacznie większa niż nematyków i reologicznie przypominają one smary. Uporządkowanie nadmolekularne wybranych mezofaz nematycznych pokazano schematycznie na rysunku 3, na którym zilustrowano różnicę między: fazą prostą SmA (a) i skośną SmC (b) widzianymi równoległe do warstw, a także położenie molekuł widziane prostopadłe do warstw: dla faz SmA i SmC (c) oraz ich analogów heksatycznych, odpowiednio SmB (d) i SmI (e).



Rys. 3. Uporządkowanie nadmolekularne w mezofazach smektycznych widziane „z boku”: a) SmA, b) SmC, a także widziane „z góry”: c) SmA i SmC, d) prosta faza heksatyczna SmB, e) skośna faza heksatyczna SmI

W swej oryginalnej klasyfikacji Friedel [4] wyróżnił jako trzeci rodzaj uporządkowania ciekłokrystalicznego mezofazę cholesteryczną (cholesterolową — Ch, nazwa pochodzi od pochodnych cholesterolu, w których ją zaobserwowano). To wyróżnienie wiązało się z charakterem uporządkowania nadmolekularnego i unikalnymi zjawiskami optycznymi, które to uporządkowanie wywoływało. Obecnie ten rodzaj mezofazy często traktuje się jako szczególny przypadek fazy nematycznej — fazę nematyczną skręconą (ozn. N^*). Direktor zatacza w przestrzeni linię śrubową, w wyniku czego powstaje nadmolekularna struktura śrubowa (helisa, helikoida). Skok tej helisy p określony jest najmniejszą odległością między identycznym kierunkiem

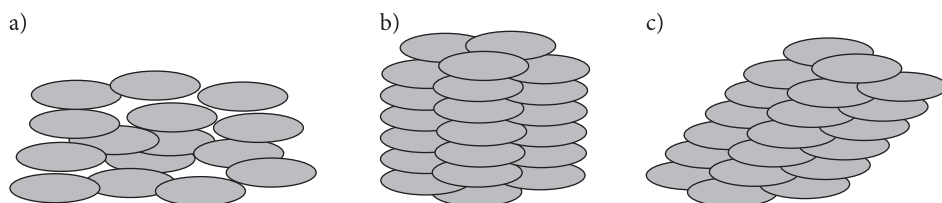
direktora. Direktor powinien zatem zatoczyć kąt równy 2π , ale ponieważ nie odróżnia się jego zwrotu (molekuły traktowane są jak symetryczne pręty), to skok śruby, czyli okres powtarzalności struktury, odpowiada obrotowi direktora o kąt π . Uporządkowanie nadmolekularne w fazie cholesterycznej przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Skręcone uporządkowanie nadmolekularne w cholesterycznym ciekłym kryształach wraz ze schematycznym zobrazowaniem zmiany kierunku direktora. Rzeczywisty skok helisy odpowiada obrotowi direktora o kąt π

2.3. Termotropowe mezogeny dyskotyczne

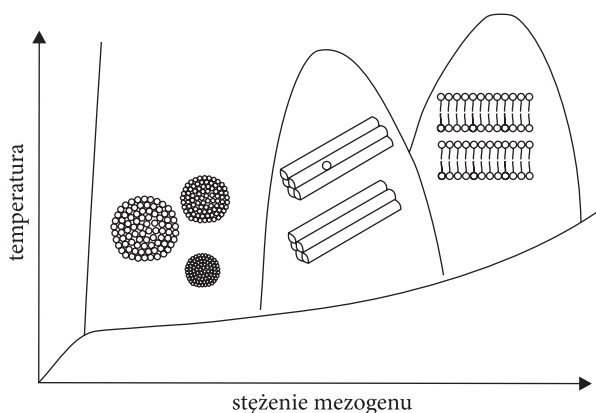
Mezogeny dyskotyczne mogą tworzyć fazę analogiczną do nematycznej, ale szczególnym rodzajem ich uporządkowania nadmolekularnego są fazy kolumnowe (rys. 5) będące analogiem faz smektycznych. Osie kolumn mogą być uporządkowane analogicznie do faz heksatycznych. Fazy dyskotyczne występują głównie w pochodnych węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza skondensowanych podstawionych ugrupowaniami alifatycznymi [11]. Ponadto znane są mezogeny dyskotyczne o budowie alicyklicznej, związki metaloorganiczne i heterocykliczne [14]. Często wykazują one właściwości półprzewodnikowe.



Rys. 5. Rodzaje uporządkowania nadmolekularnego w mezogenach dyskotycznych: a) nematyczne, b) kolumnowe, c) skośne

2.4. Mezogeny liotropowe

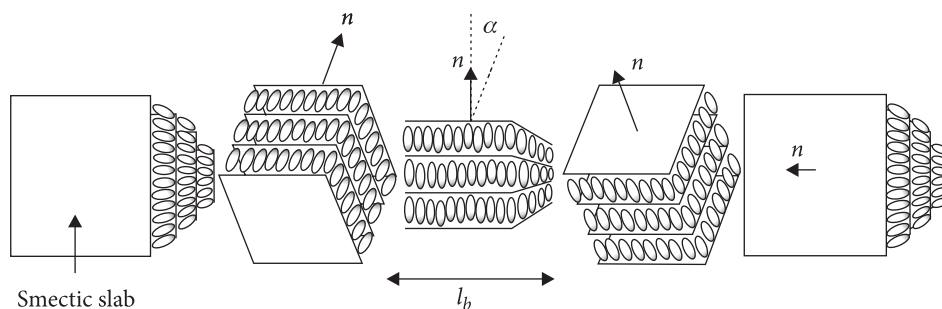
Liotropowe CK były obserwowane jeszcze przed „oficjalnym” odkryciem stanu ciekłokrystalicznego [15]. Powstają m.in. w roztworach wodnych soli kwasów tłuszczowych (np. mydła) i fosfolipidów, a także włókien proteinowych zawierających aminokwasy. Najprostszy mechanizm powstawania mezofaz polega na oddziaływaniach między amfifilowymi molekułami mezogenu i molekułami niemezogenego rozpuszczalnika polarnego. Agregacja molekuł mezogenu zachodzi, gdy jego stężenie w rozpuszczalniku przekroczy wartość krytyczną w danej temperaturze. Następuje wtedy tworzenie nadmolekularnych struktur: lamelarnych (np. błony komórkowe), miceli i in., których rozmiary i budowa zależą od stężenia mezogenu i temperatury [16]. W wyniku wzrostu stężenia mezogenu amfifilowego micelle tworzą kolejno: micelną strukturę kubiczną (I_1), heksagonalną (H_1) i wreszcie fazę lamelarną (L_a) będącą analogiem fazy smektycznej SmA [17], między którymi zachodzą przejścia fazowe. Na rysunku 6 przedstawiono typowe struktury liotropowe oraz ich położenie na wykresie fazowym stężenie – temperatura. Warto podkreślić, że istnieje wiele innych faz liotropowych, w tym dyskotycznych i polimerowych.



Rys. 6. Podstawowe typy uporządkowania nadmolekularnego w lotropowych ciekłych kryształach oraz stężeniowo-temperaturowe zakresy ich występowania: micele sferyczne, micele podłużne, struktura lamelarna

2.5. Inne fazy ciekłokrystaliczne

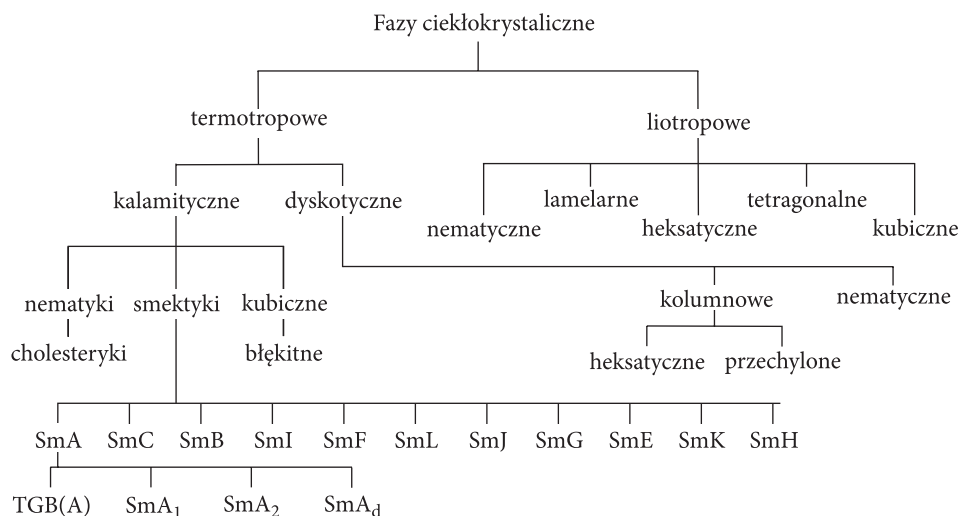
Istnieje jeszcze wiele typów faz i subfaz ciekłokrystalicznych oprócz tych omówionych wyżej. Dawniej często używano wobec nich określenia „fazy egzotyczne”, ale rozwój badań pokazał, że wiele z tych niedocenianych mezofaz może znaleźć zastosowanie. Przykładem może być tzw. faza błękitna (ang. *blue phase* — BP) i jej subfazy [18]. Ten rodzaj mezofazy (i jej subfazy) występuje między fazą cholesteryczną a izotropową, a jej struktura charakteryzuje się występowaniem podwójnej helisy, co schematycznie pokazano na rysunku 7. Przez ponad sto lat była uważana za ciekawostkę, ze względu na bardzo wąski przedział temperatury występowania. Obecnie znane są mezogeny o szerokim zakresie temperaturowym tej fazy [19], co umożliwiło opracowanie rozwiązań technicznych wykorzystujących BP.



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie podwójnej helisy w mezofazie TGB [20]

Innym przykładem jest faza TGBA (ang. *twisted grain boundary A*), mająca cechy faz smektycznej SmA i cholesterycznej. Na początku przewidziana teoretycznie jako skręcony analog fazy SmA [21], została odkryta najpierw w niektórych członach szeregu homologicznego R- i S-1-metyloheptylo 4'-[(4''-n-alkoksyfenylo)propionoiloksy]-węglanów-4-difenylu [22].

Podsumowanie mezofaz tworzonych przez mezogeny małowcząsteczkowe omówionych w tym rozdziale przedstawia rysunek 8, na którym zestawiono podstawowe typy faz ciekłokrystalicznych.



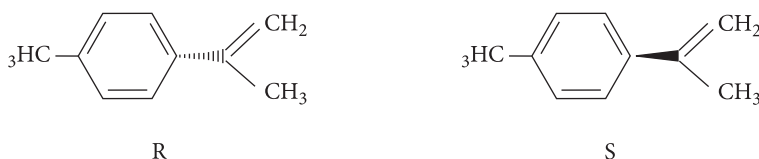
Rys. 8. Podstawowe typy faz ciekłokrystalicznych tworzonych przez mezogeny małowcząsteczkowe

2.6. Chiralność molekuł — fazy skręcone

Molekuły związków chemicznych, w tym mezogenów, mogą być tożsame ze swym odbiciem zwierciadlanym, mówimy wtedy, że są achiralne. Istnieją też molekuły, których nie można nałożyć na ich odbicie zwierciadlane i te nazywamy chiralnymi. Chiralność jest związana z obecnością w molekułe przynajmniej jednego asymetrycznie podstawionego atomu węgla. Konsekwencją tej sytuacji jest istnienie dwóch izomerów optycznych, zwanych też enancjomerami (rys. 9).

Enancjomery opisuje się jako lewo- lub prawoskrętne (l — *laevo* i d — *dekstro*), ponieważ skręcają płaszczyznę światła przechodzącego odpowiednio przeciwnie do kierunku ruchu wskazówek zegara lub zgodnie z nim. Równomolowa mieszanina enancjomerów danego związku nie skręca płaszczyzny polaryzacji światła i nosi nazwę mieszaniny racemicznej. Niezależnie od powyższej nomenklatury można określić tzw. konfigurację absolutną molekuły, czyli wzajemne położenie podstawników

centrum chiralnego (asymetrycznie podstawionego atomu węgla). Zgodnie z regułą Cahna-Ingolda-Preloga [23] numeracja atomów podstawionych rośnie wraz ze zmniejszaniem się liczby atomowej, a kierunek numeracji wskazuje, czy jej zwrot jest prawoskrętny (konfiguracja R — łac. *rectus*), czy lewoskrętny (konfiguracja S — łac. *sinister*). Nie ma bezpośredniego związku między konfiguracją absolutną i aktywnością optyczną, dlatego stosuje się oznaczenia + (prawoskrętny — zgodny z kierunkiem ruchu wskazówek zegara) i — (lewoskrętny) dla wskazania kierunku skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, np. R(+) czy S(-).



Rys. 9. Enancjomery (izomery optyczne) przykładowej molekuly chiralnej. Wiązanie między pierścieniem i atomem węgla związanym z grupami CH_2 i CH_3 leży pod płaszczyzną kartki (izomer R) lub nad nią (izomer S)

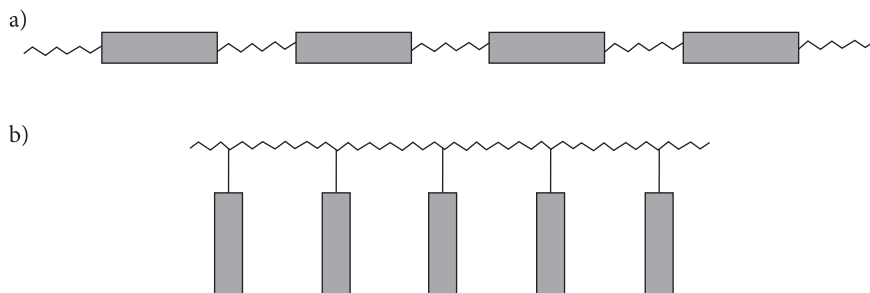
Mezogeny zbudowane z cząsteczek chiralnych albo mezogeny niechiralne domieszkowane molekułami chiralnymi nie mają zatem symetrii lustrzanej i w związku z tym mają tendencję do tworzenia faz skręconych, wspomnianej już cholesterycznej, ale również skręconych faz smektycznych, np. SmC^* czy I^* . Jeżeli centrum chiralne znajduje się na parzystym atomie węgla podstawnika terminalnego, to absolutna konfiguracja molekuly jest prawoskrętna (R), a jeżeli na atomie nieparzystym, to lewoskrętna (S). Skrętność powstałej helisy (śruby) zależy właśnie od konfiguracji absolutnej molekuł mezogenu.

Fazy skręcone charakteryzują się unikalnymi właściwościami optycznymi, m.in. aktywnością optyczną i selektywnym odbiciem światła, a także elektrycznymi, np. ferro- lub antyferroelektrycznością. Te właściwości zależą m.in. od odległości ugrupowania chiralnego od centrum molekuly.

2.7. Mezogeny polimerowe

Dotychczas omówiono mezogeny małowcząsteczkowe, ale stan ciekłokrystaliczny występuje również w polimerach. Znane są ciekłokrystaliczne polimery liotropowe i termotropowe, zarówno termoplasty, jak i elastomery. W obu przypadkach makromolekuly w fazie ciekłokrystalicznej nie ulegają typowemu sklębianiu i w przybliżeniu są wzajemnie równoległe. Istotną różnicą względem mezogenów małowcząsteczkowych jest to, że przechłodzenie termoplastycznego polimeru ciekłokrystalicznego poniżej temperatury zeszklenia powoduje „zamrożenie” struktury ciekłokrystalicznej.

Właściwości mezogenne mają związki, których molekuly zawierają ugrupowania (mery) charakterystyczne dla sztywnych rdzeni mezogenów małowcząsteczkowych przedstawionych niżej w rozdziale 3. Te ugrupowania mogą występować zarówno w łańcuchu głównym makromolekuly (ang. *main chain liquid crystal polymers*), jak i w łańcuchach lateralnych — bocznych (ang. *side chain liquid crystal polymers*). Na rysunku 10 pokazano schematycznie budowę makromolekul mezogennych polimerów.

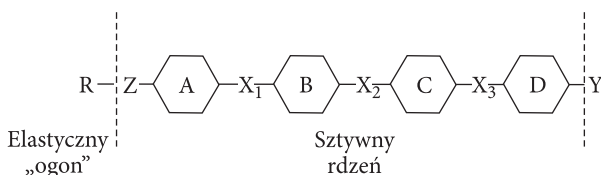


Rys. 10. Budowa molekularna polimerów ciekłokrystalicznych: a) ugrupowania mezogenne w łańcuchu głównym, b) ugrupowania mezogenne w łańcuchach lateralnych

3. Budowa molekularna mezogenów a ich właściwości ciekłokrystaliczne

3.1. Budowa molekularna termotropowych mezogenów kalamitycznych

Dotychczas przedstawiono przybliżony kształt molekul mezogenów. Teraz opisana zostanie struktura chemiczna tych molekul i jej wpływ na właściwości mezogenu, w szczególności zdolność do tworzenia określonej mezofazy. Skupiono się na termotropowych mezogenach kalamitycznych jako najlepiej zbadanych i najszerzej stosowanych.

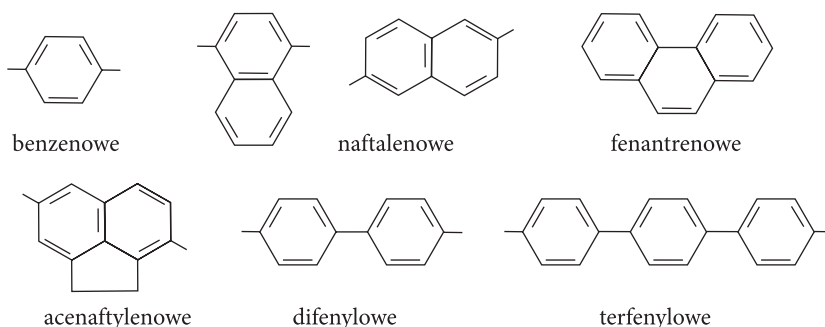


Rys. 11. Ogólny wzór strukturalny molekuly mezogenu kalamitycznego: A, B, C, D — pierścienie aromatyczne lub alifatyczne, X₁, X₂, X₃ — grupy mostkowe rdzenia molekuly, Z — grupa końcowa rdzenia, R — elastyczny podstawnik terminalny (np. alifatyczny), Y — drugi podstawnik terminalny, często polarny (np. chlorowiec)

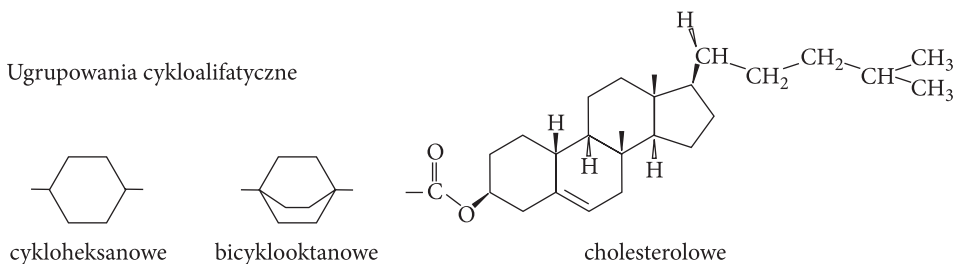
Na rysunku 11 znajdziemy ogólną strukturę molekularną typowych mezogenów kalamitycznych. Występuje w niej sztywny rdzeń molekuly oraz mniej lub bardziej elastyczne podstawniki terminalne (końcowe). Czasami spotyka się również podstawniki lateralne (boczne) rdzenia. Należy podkreślić, że nie każdy związek o budowie molekularnej tego rodzaju musi wykazywać właściwości ciekłokrystaliczne, gdyż zależy to od oddziaływań międzymolekularnych.

Sztywny rdzeń molekularny przede wszystkim jest odpowiedzialny za wydłużony kształt molekuly, a także, jak sama nazwa wskazuje, za zahamowanie niektórych ruchów wewnątrz molekularnych.

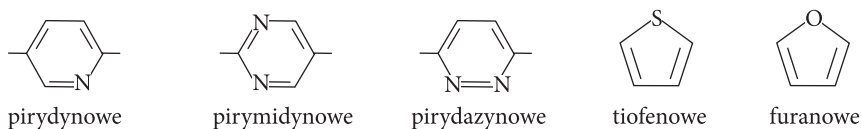
Ugrupowania aromatyczne



Ugrupowania cykloalifatyczne



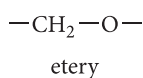
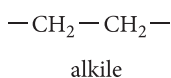
Ugrupowania z heteroatomami



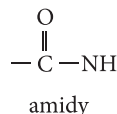
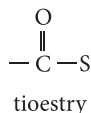
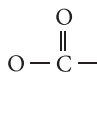
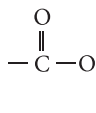
Rys. 12. Typowe ugrupowania pierścieniowe wchodzące w skład sztywnego rdzenia molekuly mezogenu kalamitycznego

Zazwyczaj rdzeń jest zbudowany z dwóch, trzech lub czterech ugrupowań pierścieniowych, połączonych bezpośrednio wiązaniem pojedynczym albo przez atom tlenu, siarki lub azotu, lub za pomocą grup mostkowych. Ugrupowania pierścieniowe mogą być aromatyczne (benzenowe) lub alifatyczne (cykloheksanowe, bicyklooktanowe), a także heterocykliczne. Szczególnym przypadkiem są rdzenie molekularne zbudowane z pierścieni skondensowanych: aromatycznych (naftalenowe, fenantrenowe itp.) lub alifatycznych (np. cholesterolowe). Na rysunku 12 pokazano typowe ugrupowania pierścieniowe wchodzące w skład rdzenia molekularnego. Warto zauważyć, że to właśnie budowa rdzenia, zwłaszcza grup mostkowych, decyduje o zaliczeniu danego mezogenu do konkretnego typu związków chemicznych.

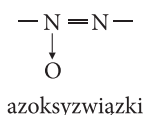
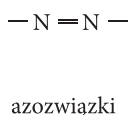
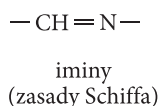
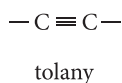
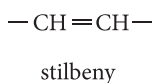
Grupy elastyczne



Grupy częściowo elastyczne



Grupy sztywne



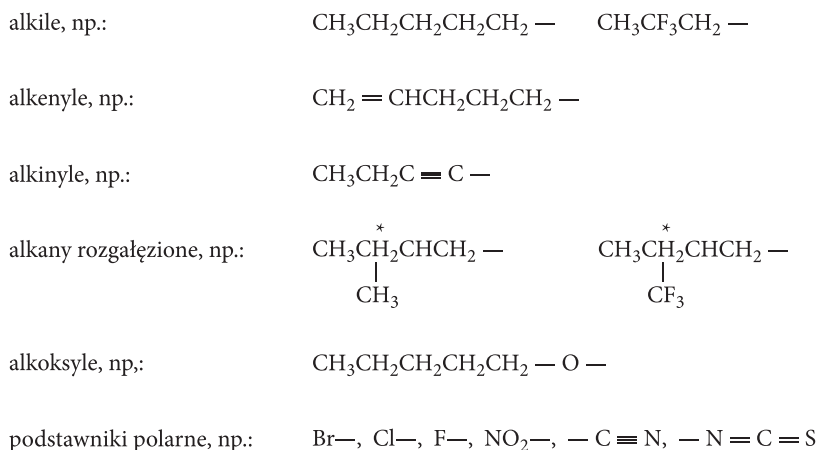
Rys. 13. Przykłady najczęściej spotykanych ugrupowań mostkowych rdzenia molekuł mezogenów kalamitycznych: a) wiązanie bezpośrednie lub atomy -O, -S, -N, b) ugrupowania elastyczne, c) ugrupowania częściowo elastyczne, d) ugrupowania sztywne

Na ogół im dłuższy jest sztywny rdzeń molekuly mezogennej, tym wyższe są temperatury przejść fazowych K — CK (topnienie) i CK — I (klarowanie) oraz większa jest tendencja do tworzenia faz smektycznych.

Ugrupowania mostkowe, łączące pierścienie w rdzeniu molekularnym, decydują m.in. o właściwościach elastycznych molekuly, możliwych rotacjach rdzenia, możliwej izomeryzacji cis-trans, a także mogą mieć wkład w polarność molekuly. Na rysunku 13 pokazano przykłady ugrupowań mostkowych o różnym stopniu elastyczności wpływającym na ruchy (drgania) molekularne.

Podstawniki terminalne mogą być identyczne, choć najczęściej są różne. Decydują one o polarności molekuly, a także o tendencji do tworzenia mezofaz. Im są one dłuższe i bardziej elastyczne, tym słabsze właściwości mezogenne wykazuje związek, np. łatwiej tworzona jest faza nematyczna kosztem faz smektycznych. Do typowych podstawników terminalnych należą ugrupowania alifatyczne, alkenyłowe, alkoksylowe, estrowe, eterowe, a także halogeny, grupy cyjanowe, izotiocyjanowe i nitrowe. Wspomniane chiralne ugrupowania z niesymetrycznie podstawionym atomem węgla występują właśnie w podstawnikach terminalnych. Ostatnio często stosowane są fluorowane podstawniki terminalne, mające wydatny wpływ na właściwości fizyczne mezogenu. Przykłady typowych podstawników terminalnych pokazano na rysunku 14.

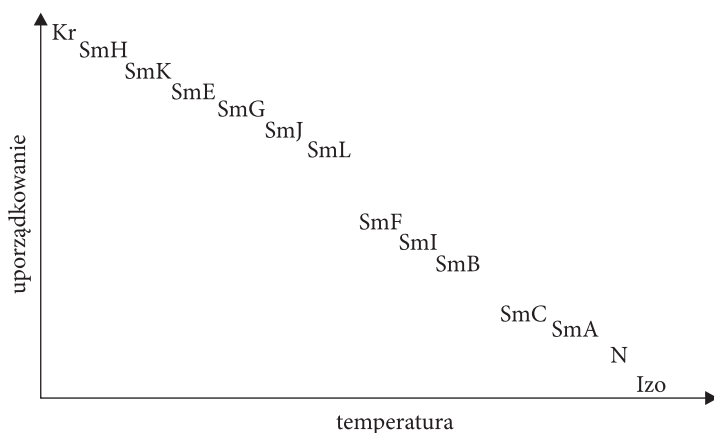
Z kolei podstawniki lateralne na ogół zmniejszają tendencję mezogenu do tworzenia faz ciekłokrystalicznych, zmniejszając wydłużenie molekuly, jednak z drugiej strony mogą modyfikować właściwości fizyczne mezogenu, np. jego polarność.



Rys. 14. Typowe podstawniki terminalne (końcowe) molekuł termotropowych mezogenów kalami-
tycznych, gwiazdka oznacza asymetrycznie podstawiony atom węgla

3.2. Polimorfizm ciekłych kryształów

Jeden związek mezogeny lub mieszanina o właściwościach mezogenych może występować w kilku fazach ciekłokrystalicznych, między którymi znajdują się przejścia fazowe I rodzaju. Zjawisko to nosi nazwę polimorfizmu i w szczególności dotyczy faz smektycznych. Należy wspomnieć, że niektóre z faz mogą być monotropowe. Na rysunku 15 przedstawiona jest kolejność występowania faz w funkcji temperatury.

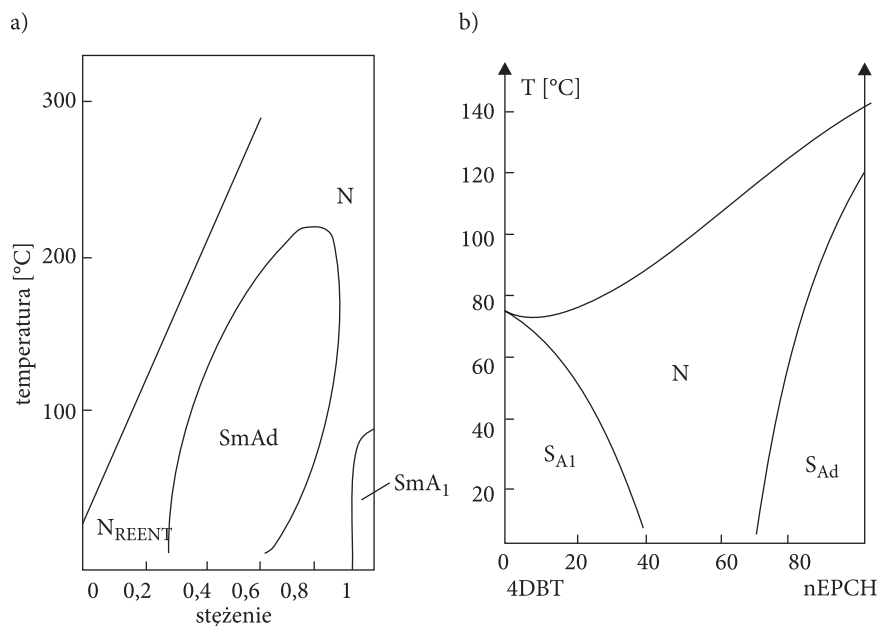


Izo 233,3 N 212,0 SmA 178,3 SmC 148,8 SmF 139 SmG 72,8 SmH 62,8 Kr TBPA

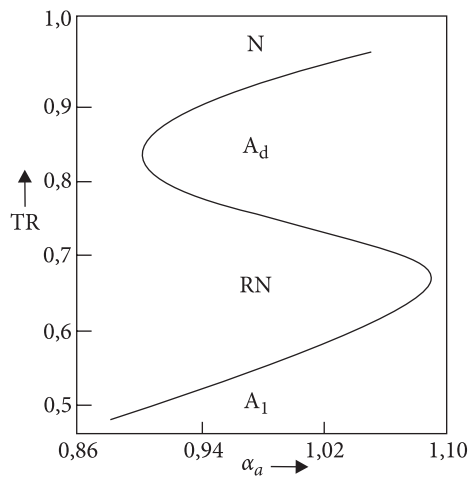
Rys. 15. Kolejność występowania faz ciekłokrystalicznych w funkcji temperatury oraz przykład tereftalo-bis-[4-n-pentylo-aniliny] jako mezogenu o szczególnie bogatym polimorfizmie [24]

Szczególnym przypadkiem polimorfizmu, występującym w mieszaninach związków (lub mieszanin bazowych), jest pojawianie się faz, które nie występują w składnikach mieszaniny, tzw. faz indukowanych. Może to dotyczyć przypadku, gdy składniki nie wykazują właściwości mezogenych (tzw. mezogenność utajona) albo sytuacji, gdy pojawiają się nowe fazy. Przykład indukcji fazy smektycznej SmA w mieszaninie dwóch substancji nematogennych ilustruje rysunek 16a, a rysunek 16b przedstawia indukcję fazy nematycznej w mieszaninie dwóch smektogennów.

Ciekawym zjawiskiem są tzw. fazy powracające (ang. *re-entrant*). W niektórych mieszaninach mezogenów pojawia się faza mniej uporządkowana w przedziale temperatury wyższej niż fazy bardziej uporządkowane, w szczególności powracająca (ang. *reentrant*) faza nematyczna (rys. 17).



Rys. 16. Diagramy fazowe ilustrujące zjawisko indukcji fazy: a) smektycznej SmA w mieszaninie dwóch nematogenów [25], b) nematycznej w mieszaninie dwóch smektogenów [26]

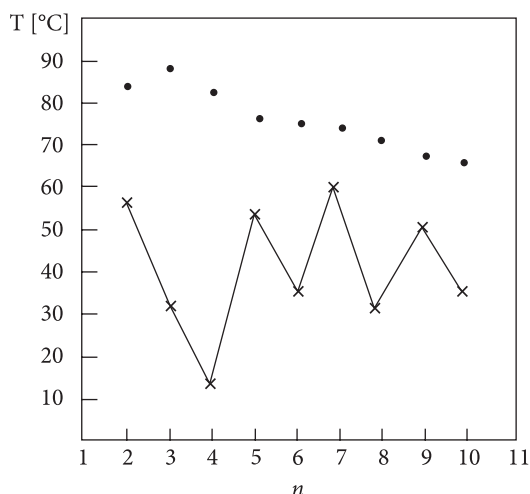


Rys. 17. Teoretyczny diagram fazowy ilustrujący wystąpienie nematycznej fazy powracającej [27]

3.3. Szeregi homologiczne

Wiele szeregów homologicznych związków mezogennych wykazuje podobne zależności:

- dla pierwszych członów szeregu faza ciekłokrystaliczna w ogóle nie występuje albo jest to faza nematyczna. Wzrost długości podstawnika terminalnego prowadzi do pojawienia się faz smektycznych, niekiedy również zaniku fazy nematycznej;
- obserwuje się parzysto-nieparzystą zależność temperatur przejść fazowych oraz właściwości optycznych zilustrowaną na rysunku 18.



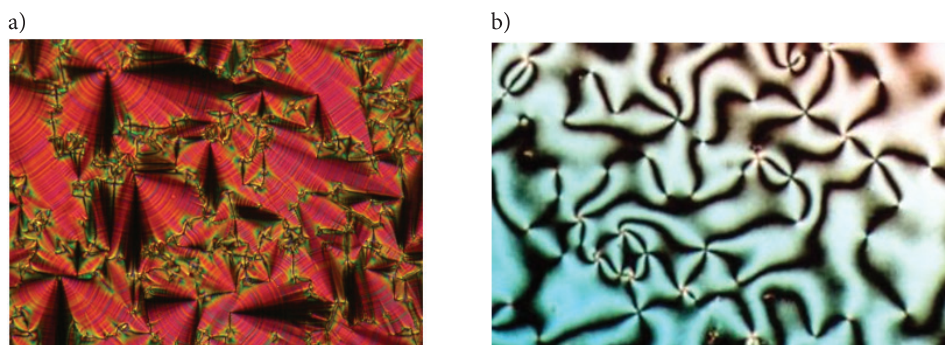
Rys. 18. Temperatury przejść fazowych w szeregu homologicznym 4-alkilo-4'-izotiocyanobifenyli jako przykład efektu parzysto-nieparzystego [28]

Istnieją też szeregi homologiczne, w których nie ma fazy nematycznej, a jedynie smektyczna, a także takie, w których krótsze człony występują jedynie w fazie monotropowej, a fazy enantiotropowe pojawiają się ze wzrostem długości podstawnika terminalnego.

3.4. Tekstury ciekłych kryształów

Jednym z najważniejszych sposobów identyfikacji faz ciekłokrystalicznych jest obserwacja cienkich warstw pod mikroskopem polaryzacyjnym CK, gdyż poszczególne mezofazy tworzą charakterystyczne obrazy zwane teksturami. Obrazy te często są zabarwione na skutek zjawisk interferencyjnych lub selektywnego odbicia światła w mezofazach skręconych.

Identyfikacja faz jest możliwa, ponieważ tekstury są charakterystyczne nie tylko dla poszczególnych mezofaz, lecz także rodzaju domenowego uporządkowania mezofazy i występujących defektów struktury, np. linii dysklinacji lub defektów punktowych. Na rysunku 19 pokazano przykładowe tekstury kilku faz ciekłokrystalicznych.



Rys. 19. Przykłady tekstur ciekłokrystalicznych: a) smektyczny ciekły kryształ, tekstura konfokalna [29], b) nematyczny ciekły kryształ, tekstura Schlieren [30]

Źródło finansowania pracy — pracę zrealizowano w ramach projektu UGB 22-793/WAT.

Artykuł wpłynął do redakcji 10.05.2022. Zatwierdzono do publikacji 17.08.2022.

Stanisław Kłosowicz <https://orcid.org/0000-0002-2256-8428>

Jerzy Zieliński <https://orcid.org/0000-0002-4638-5271>

Zbigniew Raszewski <https://orcid.org/0000-0003-4894-4775>

LITERATURA

- [1] DEMUS D., *Types and Classification of Liquid Crystals*, [in:] *Liquid Crystals: Applications and Uses*, ed. B. Bahadur, vol. 1, World Scientific, London, New York Singapore, 1990, 1-37.
- [2] SINGH S., *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific, Singapore 2002, 3-23.
- [3] RASZEWSKI Z., ZIELIŃSKI J., KŁOSOWICZ S.J., *Teorie średniego pola molekularnego dla stanu ciekłokrystalicznego*, Biuletyn WAT, 2022, 71, 1, 2022.
- [4] FRIEDEL G., *Mesomorphic State of Matter*, Annales de Physique, 18, 1922, 273-474. .
- [5] DEMUS D., *One Hundred Years of Liquid-crystal Chemistry: Thermotropic Liquid Crystals with Conventional and Unconventional Structure*, Liquid Crystals, 5, 1, 1989, 75-110.
- [6] BLANCA ROS M., SERRANO J.L., DE LA FUENTE M.R., FOLCIA C.L., *Banana-shaped Liquid Crystals: a New Field to Explore*, J. Mat. Chem., 48, 2005, 5093-5098.
- [7] DINGEMANS T.J., MURTHY N.S., SAMULSKI E.T., *Javelin-, Hockey Stick-, and Boomerang-Shaped Liquid Crystals. Structural Variations on p-Quinquephenyl*, J. Phys. Chem. B, 105, 37, 2001, 8845-8860.
- [8] BUSHBY R.J. AND LOZMAN O.R., *Discotic Liquid Crystals 25 years on*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7, 5-6, 2002, 343-354.
- [9] GATTERMAN L., RITSCHKE A., *Über Azoxyphenoläther*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 23, 1890, 1738-1750.

- [10] SATAPATHY A., BEHERA S.K., KUMAR R., SAHOO B., SANDHYA K.L., YELAMAGGAD C.V., *Excited State Intramolecular Proton Transfer Emission in Bent Core Liquid Crystals*, J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 358, 2018, 186-191.
- [11] SHLYAREYSKIY I.O., JONKHEIJM P., STUTZMANN N., WASSERBERG D., WONDERGEM H.J., CHRISTIANEN P.C.M., SCHENNING A.P.H.J., DE LEEUW D.M., TOMOVIČ Ž., WU J., MÜLLEN K., MAAN J.C., *High Anisotropy Field-effect Transistor Mobility in Magnetically Aligned Discotic Liquid-crystalline Semiconductor*, J. Am. Chem. Soc., 127, 46, 2005, 16233-16237.
- [12] GANE P.A.C., LEADBETTER A.J., WRIGHTON P.G., *Structure and Correlations in Smectic B, F and I Phases*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 66, 1, 1981, 247-266.
- [13] GOODBY J.W., GRAY G.W., *Classification of Smectic Mesomorphic Phases*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 49, 7, 1979, 217-223.
- [14] BODEN N., BUSHBY R.J., CLEMENTS J., KNOWLES P.F., JESUDASON M.V., European Patent, EP0364185B1, 1993.
- [15] VIRCHOW R., *Über das ausgebreitete Vorkommen einer dem Nervenmark analogen Substanz in den thierischen Geweben*, Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie, Bd 6, 1854, 562-565.
- [16] HILTROP K., *Lytropic Liquid Crystals*, [in:] *Liquid Crystals*, ed. H. Stegemeyer et al., Springer, 1994, 143-171.
- [17] FIGUEIREDO NETO A.M., SALINAS S.R.A., *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford University Press, 2005.
- [18] CASTLES F., MORRIS S.M., TERENTIEV E.M., COLES H.J., *Thermodynamically Stable Blue Phases*, Phys. Rev. Lett., 104, 15, 2010, 157-801.
- [19] COLES H.J., PIYVENKO M.N., *Liquid Crystal Blue Phase with a Wide Temperature Range*, Nature, 436, 7053, 2005, 997-1000.
- [20] Rysunek 13, publikacja: Ungar G., Zeng X., *Frank-Kaspar, Quasicrystalline and Related Phases in Liquid Crystals*, Soft Matter, 1, 2005, 95-106, https://www.researchgate.net/figure/Schematic-drawing-of-the-twist-grain-boundary-TGB-A-phase-Slabs-of-periodically_fig8_248843227, [dostęp: 20.02.2022].
- [21] RENN S.R., LUBENSKI T.C., *Abrikosov dislocation lattice model of the cholesteric-to-smectic A transition*, Phys. Rev. A, 38, 1988, 2132.
- [22] GOODBY J.W., WAUGH M.A., STEIN S.M., CHIN E., PINDAK R., PATEL J.S., *Characterization of a New Helical Smectic Liquid Crystal*, Nature, 337, 1989, 449-452.
- [23] CAHN R.S., INGOLD CH., PRELOG V., *Specification of Molecular Chirality*, Angewandte Chemie, International Edition in English, 5, 4, 1966, 385-415.
- [24] GOODBY J.W., GRAY G.W., MOSLEY A., *Smectic F phases in the terephthalidene-bis-4-n-alkylanilines*, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett., 41, 1978, L-183.
- [25] CZUPRYŃSKI K., *Destabilizacja ortogonalnych faz smektycznych*, WAT, Warszawa 1995.
- [26] CZUPRYŃSKI K., DĄBROWSKI R., PRZEDMOJSKI J., *Effect of Properties of the Smectic Ad Phase on the Induction of a Nematic Phase in Binary Mixtures of Smectics Al and Ad*, Liq. Cryst., 4, 4, 1989, 429-432.
- [27] MADHUSUDANA N.V., *Liquid Crystals Made of Highly Polar Compounds*, Brasi. J. Phys., 28, 4, 1989.
- [28] DĄBROWSKI R., DZIADUSZEK J., SZCZUCIŃSKI T., *Mesomorphic Characteristics of Some New Homologous Series with the Isothiocyanato Terminal Group*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 124, 1, 1985, 241-257.
- [29] commons.wikimedia.com, [dostęp: 12.04.2022].
- [30] en.wikipedia.org, [dostęp: 12.04.2022].

S. KŁOSOWICZ, J. ZIELIŃSKI, Z. RASZEWSKI

Mesomorphic state and types of mesophases

Abstract. The paper presents basic types of liquid-crystalline phases obtained in different ways and supermolecular arrangement in those phases. Characteristic features of molecular structure of mesogens are discussed, moreover their influence on liquid-crystalline properties are described too. Examples of the effect of intermolecular interactions on the phase situation of a liquid crystal are given.

Keywords: liquid crystals, mesophases, polymorphism, mesogens, molecular structure

DOI: 10.5604/01.3001.0016.1478

