

# **Wacław WITKO**

Pracownia Neutronowa

**Zakład III Badań Strukturalnych**

**Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego**

## **CIEKŁE KRYSZTAŁY – wczoraj, dziś i jutro.**

/wykład w Dniu Otwartym IFJ 28.09.2002/

Problemy:

1. Wstęp.
2. Wczoraj - od odkrycia do pierwszych zastosowań.
3. Dziś - coraz więcej związków ciekłokrystalicznych, nowe zjawiska oraz zastosowania.
4. Jutro – perspektywy dalszych badań i aplikacji.
5. Krótka retrospekcja badań krakowskich nad ciekłymi kryształami.

## **1. Wstęp.**

Ciekłe kryształy stanowią pośredni stan materii skondensowanej, pomiędzy uporządkowanymi przestrzennie (trójwymiarowo) kryształami, a całkowicie nieuporządkowanymi cieczami. Możliwe jest również uporządkowanie jednowymiarowe (liniowe) lub dwuwymiarowe (płaszczyznowe). W pierwszym przypadku oznacza to występowanie jakiegoś wyróżnionego, jednego kierunku uporządkowania, a w drugim płaszczyzn, na których molekuly mogą się ustawiać na wiele sposobów. Okazało się, że natura te różne sposoby uporządkowania liniowego lub na płaszczyźnie realizuje, przy zachowaniu braku trwałego powiązania tych linii lub płaszczyzn ze sobą.

Występowanie stanu ciekłokrystalicznego możliwe jest w układach jedno- i wieloskładnikowych. Jest skutkiem zmiany parametrów termodynamicznych (temperatura, ciśnienie, a także zmiana stężeń poszczególnych składników mieszaniny). Przykładu wpływu zmiany stężenia składników na strukturę mieszaniny może dostarczyć obserwacja prostego układu mydło – woda.

O znaczeniu ciekłych kryształów decydują zarówno ich coraz większe zastosowania praktyczne (wykorzystanie efektów elektro-, jak i termooptycznych), jak również występowanie w układach biologicznych (błony komórkowe), czy też w różnych procesach technologicznych (upłynnianie węgla, pieczenie, mycie). Doprowadziło to do popularności tych układów w świecie (wyświetlacze – displeje). Dlatego, choć procentowo stanowią niewielką część związków organicznych (ok. 80 tys. przy znanych kilku milionach związków) ich rola jest znacznie większa. Są także ciekawymi układami modelowymi stanowiącymi analogie dla bardzo niskotemperaturowych struktur helu, czy też, jak sądzą niektórzy, cząstek elementarnych. Interesują się więc nimi badacze różnych dziedzin, zarówno prowadzący badania podstawowe jak również aplikacyjne.

## **2. Wczoraj - od odkrycia do pierwszych zastosowań.**

Ciekłe kryształy odkryte zostały w 1888 roku przez niemieckiego botanika F. Reinitzera podczas badania pod mikroskopem polaryzacyjnym substancji pochodzenia roślinnego (zaobserwował kilkukrotne topnienie). Ale już dwa lata później wybitny chemik organiczny niemiecki Gattermann dokonał syntezy chemicznej kilku takich związków. Mimo to jednak wielu nie wierzyło w istnienie takich substancji, zaś efekt wielokrotnego topnienia próbowano tłumaczyć jako wpływ zanieczyszczeń, niejednorodności układu itp. Dopiero badania Lehmana (który zresztą był proszony przez Reinitzera o opinię na temat jego wyników, a potem próbował uznać siebie za odkrywcę...), Friedela i innych doprowadziły do otrzymania niewielkiej stosunkowo grupy związków organicznych, o których można było z całą pewnością powiedzieć, że w pewnym zakresie temperatur tworzą stan o częściowym uporządkowaniu

(niestety we wszystkich związkach występował on znacznie powyżej 100 stopni Celsjusza) wykazującym pewne cechy cieczy (przyjmowanie kształtu naczynia) oraz pewne kryształów (anizotropia szeregu właściwości).

Dalszy rozwój technik eksperymentalnych (wprowadzenie badań dyfrakcji promieni X, badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym oraz inne badania optyczne, badania właściwości elektrycznych dielektryków itp.) pozwolił na dokładniejsze określenie stanu ciekłokrystalicznego. Ustalono, że są układy jednowymiarowo uporządkowane nazwane nematykami (z greckiego *nema* = nić) oraz dwuwymiarowe smektyki (też z greckiego *smegma* = mydło). Ponadto okazało się, że smektyków jest co najmniej kilka (chronologicznie wykrywane nazywano A, B i C) a pochodne cholesterolu tworzą specyficzną fazę, w której cząsteczki są względem siebie skręcone, tworząc oś śrubową. Stan ten nazwano fazą cholesteryczną. Co ciekawsze, niewielka ilość cholesteryka dodana do nematyka skręca go, przekształcając w cholesteryk. Z kolei umieszczając cholesteryk w polu magnetycznym (odpowiednio silnym) można go wyprostować, czyli przeprowadzić w nematyk, nie obserwując przy tym przejścia fazowego, więc z punktu widzenia termodynamiki jest to jedna faza (do dzisiaj jednak z powodów historycznych cholesteryki są uznawane za osobną fazę ciekłokrystaliczną, chociaż często uważa się je za część nematyków, a ich odrębność podkreśla nazwą *nematyki chiralne* czyli skręcone). Skręcone nematki przypominają więc swą budową śrubę (której skok – odległość pomiędzy dwoma jednakowo ułożonymi molekułami - zależy od temperatury). Z kolei w fazach smektycznych, jak ustalono, cząsteczki mogą być ustawione prostopadle (smektyk A) lub skośnie (smektyk C) względem płaszczyzn uporządkowania smektycznego, natomiast w smektyku B obserwuje się już początki uporządkowania na płaszczyźnie. Co zatem odróżnia tę fazę od kryształu? Zakres tego uporządkowania, który w smektykach obejmuje lokalnie zespół molekuł, a w kryształach rozciąga się na całą sieć krystaliczną. Tu pojawiła się nowa dziedzina badań – defekty i ich topologia oraz problem granic między obszarami uporządkowania. Powstały dwie grupy hipotez – jedna opierająca się na analogiach z uporządkowaniem magnetycznym (hipoteza rojów */swarms/* ciekłokrystalicznych analogicznych do domen ferromagnetycznych oraz druga, tzw. ciągła *continuum* zakładająca płynne przejście orientacji molekuł. (Nie udało się doświadczalnie zaobserwować ścianek domenowych, ale również skoki orientacji sąsiednich molekuł są znacznie większe niż teoria ciągła jest skłonna zaakceptować).

Te dywagacje nie są bez znaczenia, gdyż fakt nieuporządkowania makroskopowego prowadzi do tego, że substancje ciekłokrystaliczne obserwowane w fazie nematycznej lub smektycznej np. w butelce są mętną, mniej lub bardziej lepka cieczą, która po podgrzaniu powyżej temperatury przejścia fazowego do normalnej izotropowej cieczy staje się przezroczysta (stąd nazwa : punkt klarowności), natomiast po schłodzeniu krystalizuje do fazy

stałej. Problem tej krystalizacji stanowi do dziś jeden z ciekawszych działów fizyki materii miękkiej i jest przedmiotem wielu badań, również w Krakowie.

Jednym z efektów, które zaobserwowano wkrótce po odkryciu ciekłych kryształów, była ich zdolność do porządkowania się, czyli przyjmowania określonej orientacji przestrzennej. W ten sposób uporządkowanie cząsteczek z poziomu molekularnego rozciąga się na obszar znacznie szerszy, makroskopowy, stanowiąc pewną analogię monokryształów. Porządkowanie to zachodzi pod wpływem szeregu różnych czynników : pola zewnętrznego (magnetycznego lub elektrycznego), powierzchni (warstwa przypowierzchniowa ciekłego kryształu układa się równoległe do powierzchni, a wypolerowana w jednym kierunku powierzchnia wymusza jednolitą orientację makroskopowej próbki wzdłuż kierunku polerowania) oraz chemicznych (powleczenie powierzchni lecytyną powoduje, że molekuly układają się prostopadle do powierzchni). Później okazało się, że raz uzyskane ułożenie cząsteczek w cienkiej warstwie można zmienić zmieniając warunki zewnętrzne, a także przywracając poprzednie warunki uzyskać pierwotne ułożenie (orientację). I to odkrycie stało się kamieniem milowym w zastosowaniach ciekłych kryształów, uruchamiając lawinowo badania nad czynnikami decydującymi o szybkości zmian orientacji oraz prowadząc do skonstruowania wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, najpierw tylko cyfrowych, a potem także literowych (alfanumerycznych), na koniec zaś punktowych, mogących przekazywać obrazy graficzne dowolnego kształtu. Początkowo tylko czarno-białe, później także kolorowe. Tak, po prawie stu latach od odkrycia Reinitzera, na przełomie lat 60. i 70. XX wieku doszło do pierwszych zastosowań ciekłych kryształów na skalę przemysłową, a akronimy LC czy LCD stały się znane szerzej aniżeli tylko wąskiej grupie badaczy (często niestety bez zrozumienia ich rozwinięcia). Technolodzy sformułowali żądania dotyczące właściwości warstw ciekłych kryształów i one stały się zadaniami badawczymi wielu laboratoriów nie tylko przemysłowych, gdyż również były bodźcem wielu badań podstawowych.

### **3. Dziś - coraz więcej związków ciekłokrystalicznych, nowe zjawiska oraz zastosowania.**

Pierwszym wyświetlaczem przedstawionym przez grupę z RCA w USA w 1969 było nieduże urządzenie działające w oparciu o efekt dynamicznego rozpraszania światła /DSM/ (w temperaturze ok. 125° C, gdyż nie było znanych ciekłych kryształów w niższych temperaturach). Efekt ten polega w skrócie na zaburzeniu ułożenia pierwotnie płasko zorientowanej warstwy ciekłego kryształu przez przepływ niewielkiej ilości jonów po przyłożeniu lokalnie napięcia elektrycznego. Nieuporządkowane molekuly rozpraszają światło, stanowiąc kontrast do przezroczystej warstwy uporządkowanej. Kształtując odpowiednio elektrody można było tworzyć cyfry. Wyłączenie prądu powoduje

zanik przepływu jonów, molekuly wracają do pierwotnej orientacji i obraz cyfry znika – warstwa znów jest przezroczysta.

Naturalnym wymogiem technologicznym dla masowych zastosowań było: stworzenie związków nematycznych w temperaturze pokojowej, stabilnych (nie rozkładających się pod wpływem promieniowania UV ani na skutek przepływu prądu) oraz bezbarwnych w cienkiej warstwie. Znane dotychczas (lata 70.) związki były nematyczne powyżej 100°C, lekko żółto zabarwione oraz czułe na promieniowanie słoneczne. Odpowiedź chemików organicznych była błyskawiczna. W rok później był już nematyk w temperaturze pokojowej (MBBA). Substancja ta stała się obiektem wielu badań podstawowych i aplikacyjnych, niestety okazała się czuła na wilgoć (ulegała hydrolizie) i przepływ prądu elektrycznego. W ogóle efekt DSM związany z ruchem jonów stał się początkiem „kariery” ciekłych kryształów, ale po kilku latach wyszedł z użycia (wyświetlacze DSM powodowały coraz szybsze rozładowywanie baterii, gdyż wzrastał ich pobór mocy – pierwsza działała ok. roku, druga nieco krócej, a już trzecia przestawała działać po 2-3 miesiącach).

Szczęśliwym zbiegiem okoliczności w połowie lat 70. XX w. G.W.Gray dokonał syntezy pochodnych cyjanobifenylu, które spełniają prawie wszystkie wymogi technologiczne (bezbarwne, trwałe, o dobrym zakresie fazy nematycznej), a Helfrich z Schadttem skonstruowali wyświetlacz działający w oparciu o efekt skręconego nematyka. Jest to jakby sztucznie wytworzony cienki fragment struktury cholesterycznej, obejmujący zaledwie w oryginalnej wersji ćwierć jednego skoku śruby (tzn. molekuly są ułożone równolegle do jednolicie wypolerowanych płytek szklanych, te zaś są skręcone prostopadłe do siebie. Wymusza to z kolei skręcone ułożenie molekuł między płytkami). Przyłożenie stałego, silnego pola elektrycznego powoduje, że cząsteczki (o dodatniej anizotropii elektrycznej, a takie się stosuje w tych wyświetlaczach) orientują się równolegle do przyłożonego pola. Po wyłączeniu pola elektrycznego wracają zaś do poprzedniej orientacji. Właściwości optyczne cienkiej warstwy zależą silnie od orientacji molekuł, gdyż w jednym wypadku skręca ona wektor polaryzacji światła, a w drugim nie. Umieszczając zatem warstwę między filtrami polaryzacyjnymi zmienia się jej przezroczystość zależnie od orientacji molekuł. Może ona światło przepuszczać lub nie (wzajemne ułożenie filtrów decyduje, która orientacja blokuje przepływ światła, a która nie). Doniosłość tej konstrukcji polega na likwidacji przepływu prądu przez wyświetlacz (choć ciekłe kryształy są dielektrykami, dodatkowo umieszcza się ciekłą warstwę izolującą), zatem zasadniczo bateria zasilająca mogłaby pracować nieskończenie długo. Trzeba jednak układ podświetlać w nocy, a bateria ponadto ulega samorozładowaniu. Mimo wszystko jednak taki wyświetlacz zużywa około miliona razy mniej energii niż urządzenia diodowe (LED). W sumie prowadzi to do kilkuletniego okresu działania układu z jedną baterią, a ponadto kolejne baterie działają tak samo długo, jak pierwsza. Stanowi to ogromne osiągnięcie i do dzisiaj większość wyświetlaczy (tak popularnych w naszym życiu

codziennym) działa dzięki konstrukcji Schadta-Helfricha. Oczywiście była wielokrotnie modyfikowana, ale idea jest ciągle ta sama. Istotnymi parametrami decydującymi o możliwości pracy wyświetlacza są: zakres temperaturowy fazy nematycznej, czas reakcji na zmianę pola elektrycznego (zarówno przy jego włączeniu, jak i wyłączeniu), brak reakcji na zmiany pola elektrycznego w otoczeniu (co pozwala na uzyskanie ostrego obrazu). Obecnie znane są już mieszaniny nematyczne od temperatur „biegunowych” ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) do „pustynnych” ( $+70^{\circ}\text{C}$ ). Ponadto do bardziej zaawansowanych zastosowań nie stosuje się elektrod paskowych tworzących cyfry lub litery, lecz kropkowe (piksele) o średnicach poniżej 1mm. Wyświetlacze dobrej jakości mają piksele o średnicy 0.15 mm, co pozwala tworzyć z nich trójpunkty (poprzez umieszczanie masek z filtrami), by powstające obrazy były barwne. Każdy piksel ma swój tranzystor sterujący (stąd na laptopach napisy TFT – *thin film transistor*), a zatem zmiany tworzonych obrazów mogą zachodzić dość szybko. Właśnie czas reakcji na zmiany pola był czynnikiem hamującym powstawanie kolorowych telewizorów ciekłokrystalicznych. O ile szybko udało się stworzyć mieszaniny reagujące na włączenie pola, o tyle powrót do orientacji pierwotnej był wolniejszy i zachodził w ciągu ok. pół sekundy, co było zdecydowanie za wolno. Dlatego najpierw powstały wyświetlacze niewielkie (do zegarków, liczników itp.), później ekrany ciekłokrystaliczne do przedstawiania obrazów nieruchomych lub wolno zmieniających się (ekrany reklamowe), by po kolejnych kilku latach benedyktyńskiej wręcz pracy można było uruchomić wytwarzanie ekranów monitorów (najpierw małych, o przekątnej 2-3 cale, a potem w miarę rozwoju technologii produkcji układów sterujących – w tych zastosowaniach postęp musi być w wielu dziedzinach, nie tylko w tworzeniu nowych mieszanin nematycznych i sposobów orientacji molekuł - coraz większych), a w końcu płaskich ekranów telewizorów. Wielkość przekątnej produkowanych ekranów rośnie ostatnio w tempie około 3 cale na dwa lata, a dodatkową przeszkodę stanowił stosunkowo wąski kąt obserwacji obrazu. Dopiero niedawno wprowadzono dodatkową warstwę rozpraszającą pomiędzy widzem a wyświetlaczem, co znacznie poprawiło jakość obrazu oglądanego z boku ekranu. Technologia wytwarzania ekranów jest na tyle zaawansowana i trudna, że opanowało ją zaledwie kilka firm, a pozostałe tylko montują gotowe ekrany do swoich produktów.

Efektorem intensywnych badań ostatniego ćwierćwiecza jest synteza kilkudziesięciu tysięcy związków ciekłokrystalicznych (obecnie znanych jest ponad 80 000, podczas gdy w 1972 było 5000, a w 1981 prawie 13 000). Ponadto, przy okazji, obalono pogląd, że stan ciekłokrystaliczny tworzą wyłącznie molekuły o budowie cylindrycznej, gdyż w 1977 odkryto tzw. fazy dyskotyczne tworzone przez molekuły o kształcie talerzy. Fazy te zwane też są kolumnowymi ze względu na budowę (cząsteczki ułożone w kolumny, jak talerze w kredensie, kolumny tworzą heksagonalne lub rombowe zespoły, a nieporządek pochodzi od przypadkowych odległości między molekułami w

kolumnach). Odkryto też nematyczną fazę dyskotyczną (przypomina talerze, które wypadły z kredensu i rozsypały się). Odrębnym, szerokim działem badań stały się ciekłe kryształy polimerowe, których bogactwo jest ogromne, chociaż na ogół nie są to związki o bardzo dużych masach cząsteczkowych, a raczej polimery zawierające od kilkunastu do kilkuset jednostek tworzących (merów). Są to tak zwane oligomery. Mogą być one usieciowane w różny sposób, a mery o budowie cylindrycznej, typowej dla zwykłych ciekłych kryształów mogą być zarówno w głównym łańcuchu polimeru, jak i w łańcuchach bocznych. Polimer może być tworzony drogą normalnej polimeryzacji (z monomerów tego samego rodzaju) lub polikondensacji (z monomerów różnych rodzajów). Szczególnym przypadkiem substancji polimerowych są PDLC /*polymer dispersed liquid crystals*/ -ciekłe kryształy rozproszone w polimerze. Przez zamieszanie zwykłego nematyka z mieszaniną monomerów przed reakcją polimeryzacji (a nematyk ten nie bierze później udziału w reakcji chemicznej) otrzymuje się w jej wyniku polimer z zawieszonymi w nim kulkami nematyka. Układ taki wykazuje szereg ciekawych właściwości na granicy faz polimer – nematyk, a ponadto krople nematyka reagują na przykładane pole zewnętrzne podobnie jak cienka warstwa. Zatem można regulować przezroczystość układu, od całkowicie przejrzystego aż do mleczno-matowego. Pozwala to na wydzielanie w dużych pomieszczeniach (np. biura, banki, hale dworcowe) stref mniejszych, które w zależności od potrzeb mogą być odizolowane (z powodu jakiegoś wypadku, czy kontroli), gdyż możliwa jest produkcja dużych paneli wypełnionych PDLC. Podłączenie fotometrycznego pomiaru intensywności światła pozwala na tworzenie wewnątrz o jednolitym, stałym oświetleniu. Profilując natomiast kształt elektrod można utworzyć wewnątrz okna „firankę”. Produkcja takich paneli jest oczywiście znacznie prostsza i tańsza niż wyświetlaczy do monitorów.

Innym oprócz elektrooptycznych zastosowań jest wykorzystanie właściwości termooptycznych chiralnych nematyków (cholesteryków). Skręcenie molekuł (skok śruby) zależy od temperatury. Z wartością skoku śruby wiąże się długość fali światła selektywnie odbitego – cienka warstwa oświetlona światłem białym przepuszcza większą część promieniowania, a odbija tylko światło o długości fali odpowiadającej skokowi śruby. Jeśli zatem z tyłu warstwy umieścimy czarne tło (absorbujące promieniowanie przepuszczone), to na tym tle pojawi się światło o barwie selektywnie odbitej. Zmiana barwy może być znaczna przy niewielkiej zmianie temperatury, od zielonej do czerwonej lub niebieskiej przy ochłodzeniu lub ogrzaniu warstwy o 1 stopień Kelvina. Możliwa jest więc budowa termometrów ciekłokrystalicznych oraz folii będących detektorami niewielkich zmian temperatury. Przywiązanie ludzi do zwykłego odczytu temperatury w formie liczby spowodowało, że termometry nowego rodzaju nie zdobyły dominującej części rynku, choć stosowane są w klinikach do stałego monitorowania temperatury noworodków lub detekcji początkowych stanów nowotworowych, czy zaburzeń krążenia.

Badania podstawowe wielu nowych związków doprowadziły do wykrycia i zbadania wielu nowych faz ciekłokrystalicznych. W szczególności odkryto bogactwo faz smektycznych (oprócz znanych wcześniej A,B i C poznano dalsze, nazywając je chronologicznie kolejnymi literami, obecnie aż do O) oraz przejścia fazowe między nimi. Rozwój metod badań strukturalnych (rentgenowskich, a także neutronowych) pozwala obecnie rozróżnić fazy smektyczne, w których molekuly mają inne nachylenie osi długich w stosunku do lokalnie występującego na płaszczyźnie uporządkowania heksagonalnego.

Zaobserwowano ( w substancjach z silnymi momentami dipolowymi na końcu molekuly) tzw. fazy ponownie się pojawiające */reentrant/*, w których raz pewną strukturę tworzą zespoły kilku (zwykle dwóch) molekulek, a następnie w wyższej temperaturze, gdy energia drgań termicznych jest większa od sił tworzenia takiego zespołu, taką samą fazę tworzą pojedyncze molekuly. Zatem podczas chłodzenia sekwencja faz jest następująca : nematyk (utworzony przez pojedyncze molekuly) – smektyk – *reentrant* nematyk (tworzony przez zespół molekulek) – kryształ (lub ponownie występujący smektyk, taki sam jak poprzednio lub inny, gdyż zaobserwowano szereg różnych przypadków z występowaniem kilku faz ponownie się pojawiających).

Również przejście fazowe z cholesteryka do cieczy izotropowej pokazało swe bogactwo. Już Reinitzer donosił, że obserwował niebieskie zabarwienie próbki tuż przed jej klarownością. Uznawano to długo za barwność opisu, aż dokonano dokładnych badań tego przejścia fazowego i odkryto kilka tzw. faz niebieskich występujących w wąskim obszarze temperatur. Ich struktura jest ciekawa, a barwa jednej jest rzeczywiście niebieska.

Szeroką dziedzinę badań, zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych, stanowią badania ferroelektrycznych ciekłych kryształów, a także ostatnio ciekłych kryształów o molekułach przypominających swym kształtem banan. Już w latach siedemdziesiątych XX wieku zasugerowano możliwość występowania ferroelektryczności w fazach ciekłokrystalicznych oraz dokonano syntezy jednego takiego związku. Potem badania te bardzo się rozwinęły (wykryto uporządkowanie ferri- i antyferromagnetyczne), a bardzo szybka reakcja na zmiany pola zewnętrznego stanowi nadzieję na duże zastosowania.

#### **4. Jutro – perspektywy dalszych badań i aplikacji.**

Przy obecnym stanie wiedzy i wielostronnym, szybkim jej rozwoju snucie perspektyw przypomina trochę wróżenie z fusów. Niewątpliwie jednak powstawać będą nowe związki o nietypowych kształtach i właściwościach. Coraz większe ekrany (aczkolwiek rywalizacja z ekranami plazmowymi nowego typu jest ostra), a także wykorzystanie tego, co dotychczas było słabością: wąskiego kąta dobrego widzenia. Okazuje się, że w dobie konkurencji wielu biznesmenów chce mieć w podróży laptopy lub palmtopy, których nie mogą podglądać sąsiedzi.



Równocześnie uruchomiona już komercyjna baza danych o znanych ciekłych kryształach daje nadzieję na planowanie syntezy nowych molekuł o żądanych właściwościach przez kombinację elementów składowych znanych już związków. Liczba parametrów fizykochemicznych, które trzeba brać pod uwagę, stale się wydłuża...już nie tylko trwałość, barwa i zakres temperatur fazy ciekłokrystalicznej, ale też czas reakcji na włączanie i wyłączenie pola elektrycznego, możliwość tworzenia orientacji pośrednich (plamka nie może być tylko ciemna lub przezroczysta, konieczne też są szarości)

Dalsze badania biofizyczne i biochemiczne pozwolą zapewne poszerzyć wiedzę o roli faz ciekłokrystalicznych w układach biologicznych.

Szybki wzrost mocy obliczeniowej komputerów pozwoli na uruchomienie obliczeń *ab initio* (z pierwszych zasad) właściwości molekuł i ich oddziaływań, co niewątpliwie będzie stanowić ciekawą porównanie z wynikami analizy bazy danych istniejących związków. Intensywnie prowadzone są też badania teoretyczne celem wyjaśnienia wielu zaobserwowanych efektów.

Często jest jednak tak, że nowe wyniki dostarczają wielu nowych pytań, nie należy się więc spodziewać, że wszystko zostanie wyjaśnione i przyszłe pokolenia nie będą miały tutaj nic do zrobienia.

## **5. Krótka retrospekcja badań krakowskich nad ciekłymi kryształami.**

Badania ciekłych kryształów podjęto w Krakowie krótko po uzyskaniu niepodległości w 1918 roku. Na świeżo wówczas utworzonej Akademii Górniczej prof. M. Jeżewski rozpoczął studia nad przenikalnością elektryczną substancji ciekłokrystalicznych. Kilka lat później młody podówczas fizyk Marian Mięśowicz wpadł na rewolucyjny pomysł badania anizotropii lepkości ciekłych kryształów. Rewolucyjność pomysłu polegała z jednej strony na próbie podważenia panującego poglądu, że ciecz (a taką jest niewątpliwie nematyk) ma tylko jedną lepkość, z drugiej zaś na zaproponowaniu cyklu doświadczeń prowadzonych na orientowanych polach magnetycznym próbkach. Odpowiednio zmieniając wzajemne ułożenie naczynia wypełnionego badaną substancją, pola magnetycznego oraz sondy pomiarowej (była nią prostopadłościenna płytka, którą zanurzano, a następnie rejestrowano tłumienie jej drgań), udało się zmierzyć trzy różne wartości lepkości (noszą one obecnie nazwę współczynników Mięśowicza). Mięśowicz zmierzył te lepkości dla dwóch związków z szeregu homologicznego di-*n*-alkoksyzoksybenzenów, zwanych tradycyjnie para-azoksyanizolem i para-azoksyfenetolem. Warto tu pamiętać, że oba te związki są ciekłymi kryształami znacznie powyżej 100° Celsjusza, co dodatkowo komplikuje pomiary. Precyzja jego pomiarów była taka, że do dzisiaj (po ponad 60 latach) wprowadzający nowe metody pomiarowe sprawdzają swoje wyniki z wynikami badań Mięśowicza, a publikacja (wydana krótko po II wojnie światowej w formie listu do *Nature*, gdyż oryginalne opracowanie wysłane do publikacji latem 1939 roku zaginęło) jest jedną z

częściej cytowanych prac w dziedzinie ciekłych kryształów. Opracowana znacznie później (przez szkockiego matematyka Lesliego i rozwinięta przez Ericsena) teoria lepkości ciekłych kryształów zakłada, że lepkość jest tensorem drugiego rzędu. Zatem posiada 9 składowych, z których 6 jest niezależnych, a ponadto uwzględnienie zasady Onsagera redukuje ich liczbę do 5. Noszą one nazwę współczynników Lesliego-Ericsena. Dodatkowo okazało się jednak, że współczynniki Lesliego-Ericsena są kombinacją liniową współczynników Mięśowicza i wystarcza doświadczalny pomiar tych trzech, by wyliczyć wszystkie pięć. Nazwę współczynników Mięśowicza rekomenduje obecnie komisja IUPAC ds. nomenklatury, zatem Smoluchowski nie jest ostatnim polskim uczonym w światowym nazewnictwie.

Po wojennej przerwie i zajęciu się przez Mięśowicza pod wpływem Ornsteina fizyką wysokich energii (choć wynikami badań i literaturę ciekłokrystaliczną studiował do śmierci, a ostatni wykład na ten temat wygłosił w 1982 roku na światowej konferencji w Indiach, która odbyła się tam na skutek wprowadzenia w Polsce stanu wojennego, gdyż pierwotnie była przyznana Krakowowi) dalsze badania ciekłych kryształów podjęto w Krakowie w latach 60. XX wieku w grupie badawczej Jerzego i Janiny Janików. Po pierwszych eksperymentach neutronowych na temat dyfuzji (i samodyfuzji) ciekłych kryształów zdecydowano na podjęcie tej tematyki wieloma metodami komplementarnymi. Dzięki temu uruchomiono w Krakowie badania dielektryczne (badania relaksacji dielektrycznej w szerokim zakresie częstości), kalorymetryczne (zarówno metodami kalorymetrii adiabatycznej, jak i skaningowej), a także spektroskopowe w zakresie podczerwieni i dalekiej podczerwieni oraz ramanowskiego rozpraszania światła. Konieczność prowadzenia obliczeń modelowych celem porównania z wynikami eksperymentalnymi z kolei zaowocowała powstaniem grupy teoretycznej, która później rozwinęła się w silny ośrodek teoretyczny. Badania eksperymentalne natomiast doprowadziły do określenia szeregu procesów szybkiej reorientacji molekuł oraz wykrycia wielu faz metastabilnych tworzących się podczas chłodzenia faz ciekłokrystalicznych. Ze względu na fakt, że w części tych badań brałem sam pewien udział oraz na dobrą tradycję, że wyniki czas zweryfikuje najlepiej, nie podejmuję ich oceny.