

# VÄTSKEKRISTALLER - *en kort introduktion*

Att som förstaårs-student på teknisk fysik-utbildningen på Chalmers ha fått stifta bekantskap med forskargruppen inom området vätskekristaller har varit såväl intressant som lärorikt, men också - och kanske framförallt - roligt och spännande. Verksamheten har ägt rum under kursen “forskningspraktik”, som finns som en frivillig kurs på teknisk fysik.

Vår handledare har varit docent Bengt Stebler, veteran inom området och som för många Herrans år sedan startade forskargruppen tillsammans med professor Torbjörn Lagerwall. Vi har också haft god hjälp av andra forskare och forskarstuderande på institutionen. Dessa har villigt delat med sig av sin stora kunskap.

Vi avser att med denna artikel ge en kort introduktion till det spännande och fascinerande ämnet vätskekristaller. Vill du veta mer, får du mer än gärna kontakta oss.

Vätskekristaller - eller flytande kristaller som de också kallas - har varit kända i mer än hundra år. Intresset för dem var till en början stort men mattades så småningom. Forskningen tog dock fart igen på 60-talet, då man började skönja möjliga tekniska tillämpningar för vätskekristaller. På 70-talet kom de första produkterna och nu är tillämpningarna många. Viktiga produkter är bildskärmar och displayer för digitalklockor, miniräknare o.dyl., men också inom medicinen har vätskekristaller funnit viktiga användningsområden.

## Den vätskekristallina fasen, vätskekristallina ämnen

De flesta är välbekanta med fasomvandlingen  $H_2O(s) - H_2O(l) - H_2O(g)$ . För vissa ämnen, nämligen de vätskekristallina, finns dock mer än en fas mellan den fasta fasen och gasfas! Vi har bl.a. undersökt ämnena MBBA och ZLI-3654 (som egentligen är en blandning). För dessa blir fasomvandlingarna (och vi använder här vissa beteckningar som vi skall ge förklaring åt senare):

MBBA:            fast - *nematisk*            - vätska            - gas

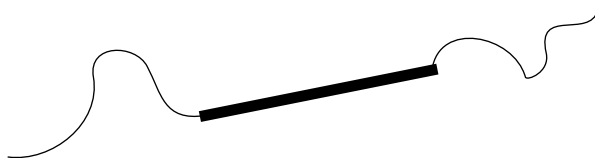
ZLI-3654:        fast - *smektisk C\**            - *smektisk A\**            - *nematisk\** - vätska- gas

Lägg här särskilt märke till att det kan finnas mer än en vätskekristallin fas; ZLI-3654 uppvisar tydligt tre sådana, nämligen *smektisk C\**, *smektisk A\** samt *nematisk\**. Precis som vi är vana vid när det gäller övergång mellan två “vanliga” aggregationstillstånd, finns för övergångarna mellan de olika faserna karakteristiska temperaturer (vid ett givet tryck). Exempelvis sker övergången från *nematisk* fas till vätskefas vid ungefär 38°C för MBBA.

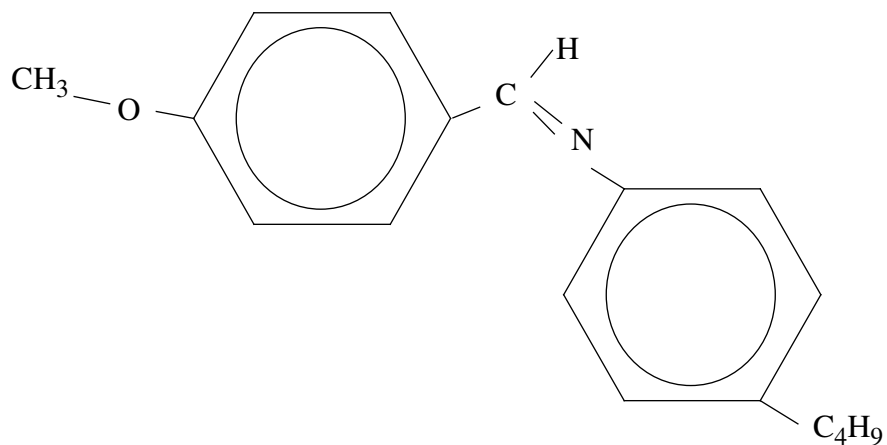
Ett ämne är alltså inte rätt och slätt en vätskekristall, likaväl som ett ämne inte rätt och slätt är en gas. Man brukar dock använda beteckningen *vätskekristaller* om sådana ämnen som vid vissa temperaturer uppvisar en vätskekristallin fas och avser då ämnet inom det temperaturintervall då den angivna fasen föreligger.

Det finns ett otal ämnen med dessa egenskaper och det har visat sig att de har likartade strukturella egenskaper. Ämnena är organiska och molekylerna lite utdragna, avlånga, med en någorlunda styv mittdel och mindre styva ändar. En modell av en sådan molekyl ges i figur 1. Det kan jämföras med strukturen för MBBA (*p*-metoxibensyliden-*p*-*n*-butylanilin) som ges i

figur 2.



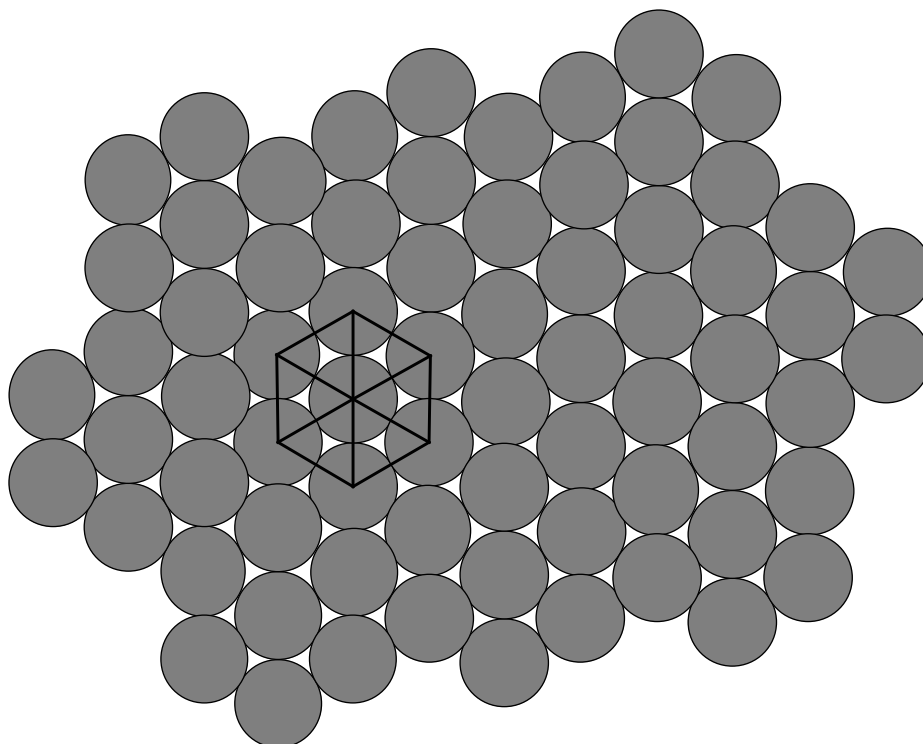
**Figur 1:** Modell av en vätskekristall-molekyl



**Figur 2:** Strukturformeln för MBBA

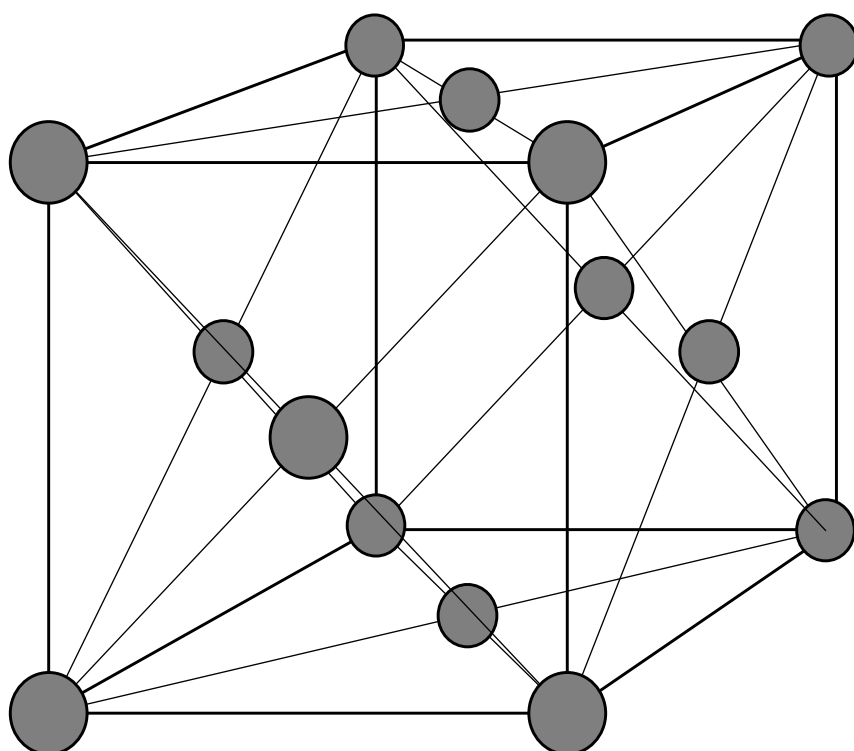
Vad betyder då *vätskekristall*? Av namnet framgår att det bör röra sig om något i gränslan-  
det mellan vätska och fast fas, vilket ju också framgår av de ovan givna fasomvandlingarna för

MBBA och ZLI-3654. Så är också fallet. Vätskekristaller besitter såväl typiska kristallina egenskaper som typiska egenskaper för fluider. Det som är mest typiskt för fasta ämnen, kristaller, är stor ordning. (Undantag är amorfa fasta ämnen sådana som glas. Alternativt kan sådana ämnen betraktas som underkylda vätskor.) Särskilt tydlig är denna ordning för metaller och man kan för sådana urskilja ett antal typiska strukturer. Vanligt är att atomerna tätpackar som vore de tennisbollar. Sådana tar som bekant minst plats om de formar lager, där inom varje lager bollarna är ordnade i ett hexagonalt (alternativt trigonalt) bikakemönster - se figur 3.



**Figur 3:** *Tätpackning*

Beroende på hur tätpackningen sker, beroende på hur lagren varvas, kan man få olika strukturer. En av dessa är den s.k. kubiska tätpackningen. Sedd ur en viss vinkel blir denna ett kubiskt gitter. Enhetscellen för kubisk tätpackning återges i figur 4.



**Figur 4:** Enhetscellen vid kubisk tätpackning (ccp). **Inom** varje enhetscell finns fyra atomer.

Man ser tydligt såväl *närordning*, viss geometrisk ordning i förhållande till grannatomerna, som *fjärrordning*, regelbundet återkommande mönster genom hela kristallen. Närordningen finns även hos vissa vätskor. Exempelvis orsakar ju vätebindning mellan vattenmolekyler en viss närordning. Fjärrordningen saknas dock hos vätskor.

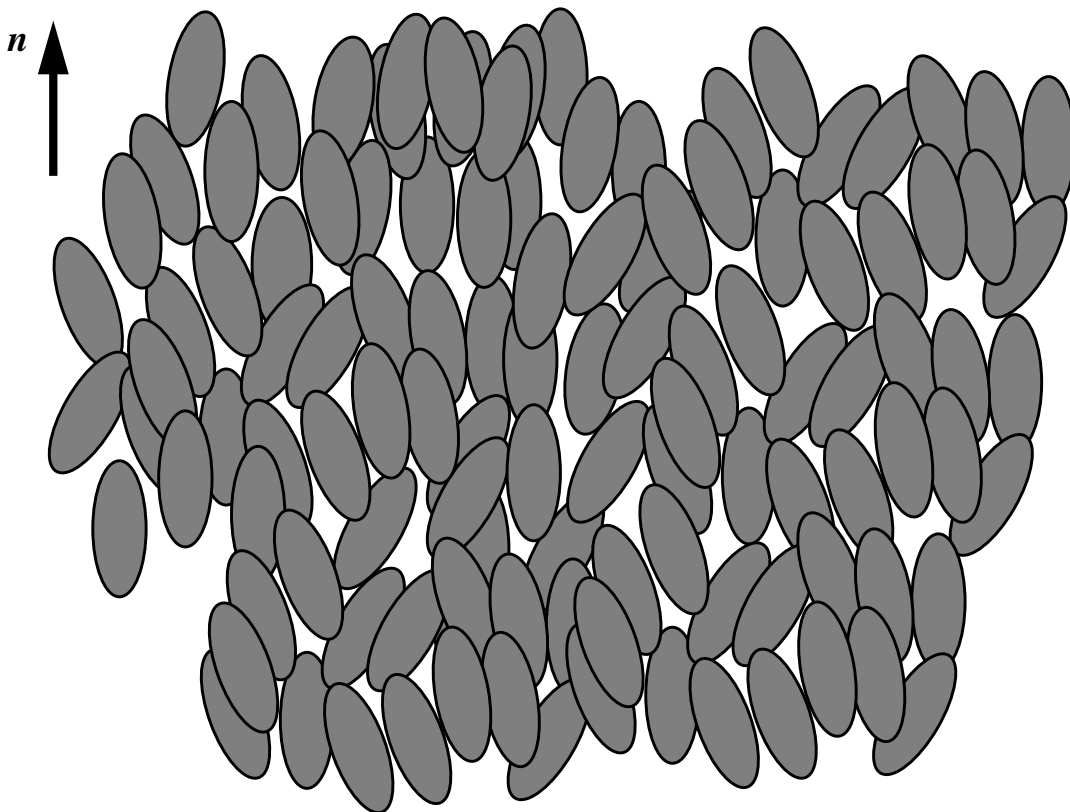
Om fjärrordningen hos en kristall är tillräckligt hög, blir många av kristallens egenskaper olika i olika riktningar. Kristaller sägs därför vara *anisotropa*, vilket betyder just att egenskaperna inte är samma i olika riktningar. Material som saknar fjärrordning sägs vara *isotropa*. En egenskap som kan variera i olika riktningar är brytningsindex. Särskilt viktigt är detta för de tekniska tillämpningarna av vätskekristaller. Att brytningsindex är olika i olika riktningar brukar kallas *dubbelbrytning*.

Hos vätskekristaller finns en del av kristallernas ordning, fast inte fullt ut (ty annars vore de ju kristaller). För den allra enklaste typen av vätskekristaller, *nematika*, består fjärrordningen i en inte helt slumpmässig ordning av molekylriktningarna. Om denna vore helt slumpmässig, skulle den genomsnittliga avvikelser från varje given riktning vara ungefär  $57^\circ$ . Om således den genomsnittliga avvikelser från någon riktning understiger  $57^\circ$ , existerar alltså en riktning, i vilken molekylerna föredrar att orientera sig. Denna riktning kallas *direktorn*. Den genomsnittliga avvikelser från direktorn är alltså ett mått på hur välordnad en vätskekristall är. (Av praktiska skäl används dock ett annat mått.) Fjärrordningen i nematika är alltså existensen av en direktor.

Vätskekristaller kan delas in i ett stort antal klasser. Nedan ges en kort beskrivning av de i vår mening viktigaste klasserna. Dessa är *nematika*, *kiral nematika*, *smektisk A*, *smektisk C* samt *smektisk C\**. Observera att ett ämne kan uppvisa flera av de nedan givna faserna. Ett ämne kan alltså tillhöra flera av dessa klasser. I sådana fall sker övergång från smektisk till nematisk fas vid ökad temperatur, vilket antyder att ordningen är större för den smektiska fasen än för den nematiska fasen.

### Nematika

Som nämndes är existensen av en direktor karakteristiskt för nematika. I övrigt kan dock molekylerna vara slumpmässigt ordnade och röra sig fritt i alla riktningar. Hur detta kan tänkas se ut visas i figur 5. Direktorn behöver dock inte vara densamma genom ett helt prov. Denna kan variera kontinuerligt eller vara olika i olika områden. Man får då effekter som kallas *disklinationer* (fel/defekter i direktorfältet) i gränsområdena. Exempel på nematika är MBBA och E7. Om molekylerna har ett dipolmoment kan deras orientering styras genom att man lägger på ett yttre fält, vilket utnyttjas vid konstruktion av displayer. De vanligaste displayerna i digitalklockor och miniräknare utnyttjar nematika.

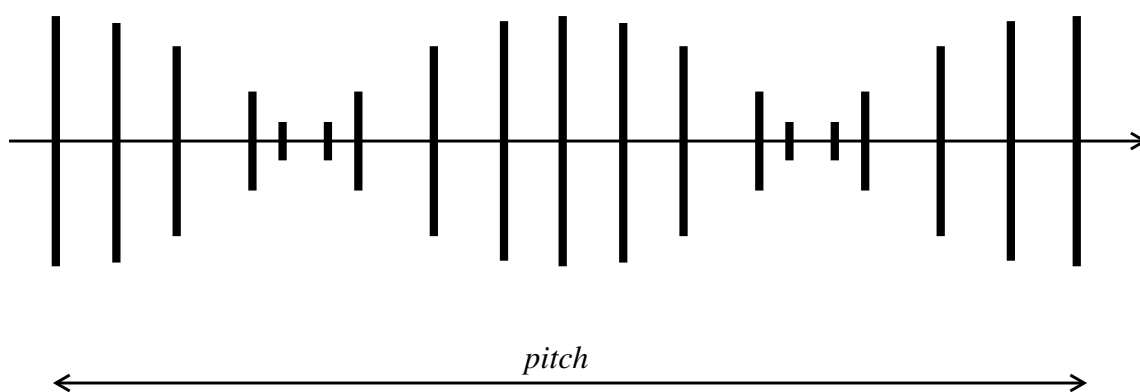


**Figur 5:** Nematika

### Kiral nematika, kolesterisk fas

Organiska molekyler med höger-vänster-asymmetriska centra sägs vara kirala. Man kallar därför nematika som består av sådana molekyler *kiral nematika*, eller enligt tradition *koles-*

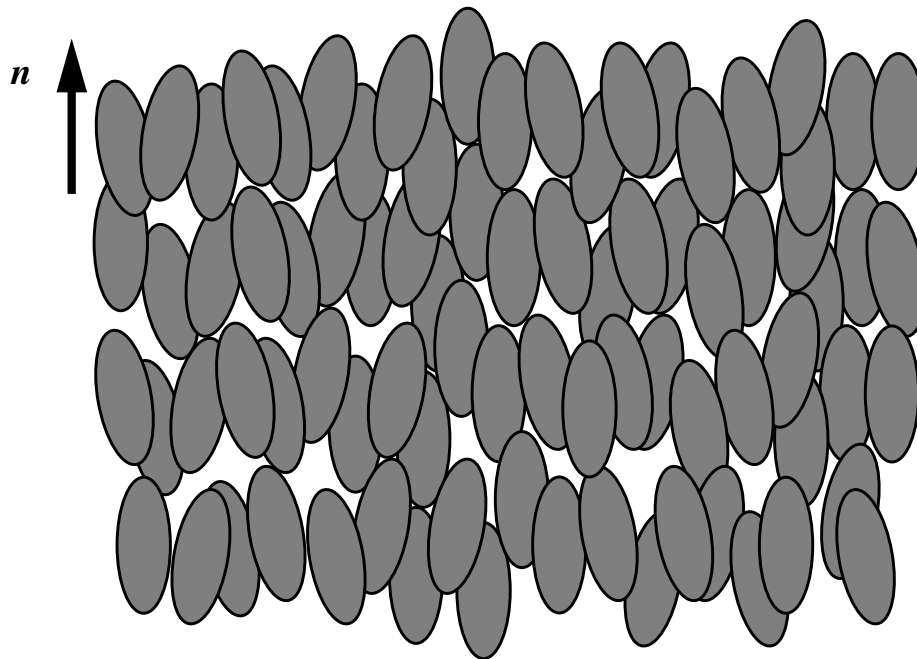
*terika*. Två intilliggande sådana molekyler är gärna roterade gentemot varandra. Man får då en rotation av direktorn genom provet längs en axel som är vinkelrät mot direktorn. Rotationen är periodisk och avståndet från en punkt till nästa punkt på rotationsaxeln, där molekylen har roterats ett helt varv benämns på engelska *pitch*. På svenska kan man då tala om *pitchen*. Denna ändras med temperaturen, vilket kan utnyttjas för konstruktion av termometrar.



**Figur 6:** Kiral nematika

### Smektisk A

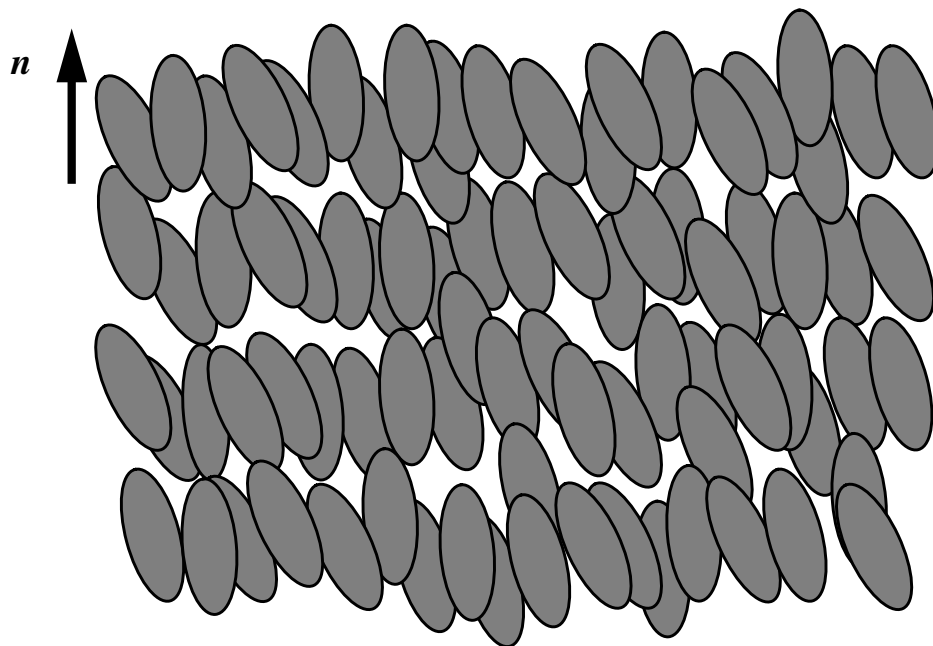
För smektisk A tillkommer läges-fjärrordning i en dimension. Molekylerna är här ordnade i lager vinkelrätt mot direktorn. Hur detta kan tänkas se ut visas i figur 7. Exempelvis ZLI-3654 uppvisar denna fas. Molekylerna har fri rotation kring molekyloxeln och kan röra sig fritt inom de smektiska planen. För smektisk A gäller då spegelsymmetri i de smektiska planen, i alla normalplan till dessa samt rotationssymmetri runt normalen till de smektiska planen.



**Figur 7:** Smektisk A

### Smektisk C

Liksom för smektisk A är här molekylerna ordnade i lager. Direktorn är dock inte vinkelrät mot de smektiska lagren som för smektisk A, utan bildar en liten vinkel med normalen till planen - se figur 8. Vinkeln beror på ett antal faktorer, men ofta ligger den i närheten av idealet  $22,5^\circ$ . (Varför detta är idealiskt skall vi se i nästa artikel.) I smektisk C liksom i smektisk A finns fjärrordningen vinkelrätt mot planen. Inom planen finns ingen positionell fjärrordning. *Smektika är alltså kristall i en dimension och vätska i två!* Den rotationssymmetri runt normalen till de smektiska planen som finns för smektisk A saknas här (likaså spegelsymmetrin i de smektiska planen). Fortfarande finns dock spegelsymmetri i ett normalplan till de smektiska planen.



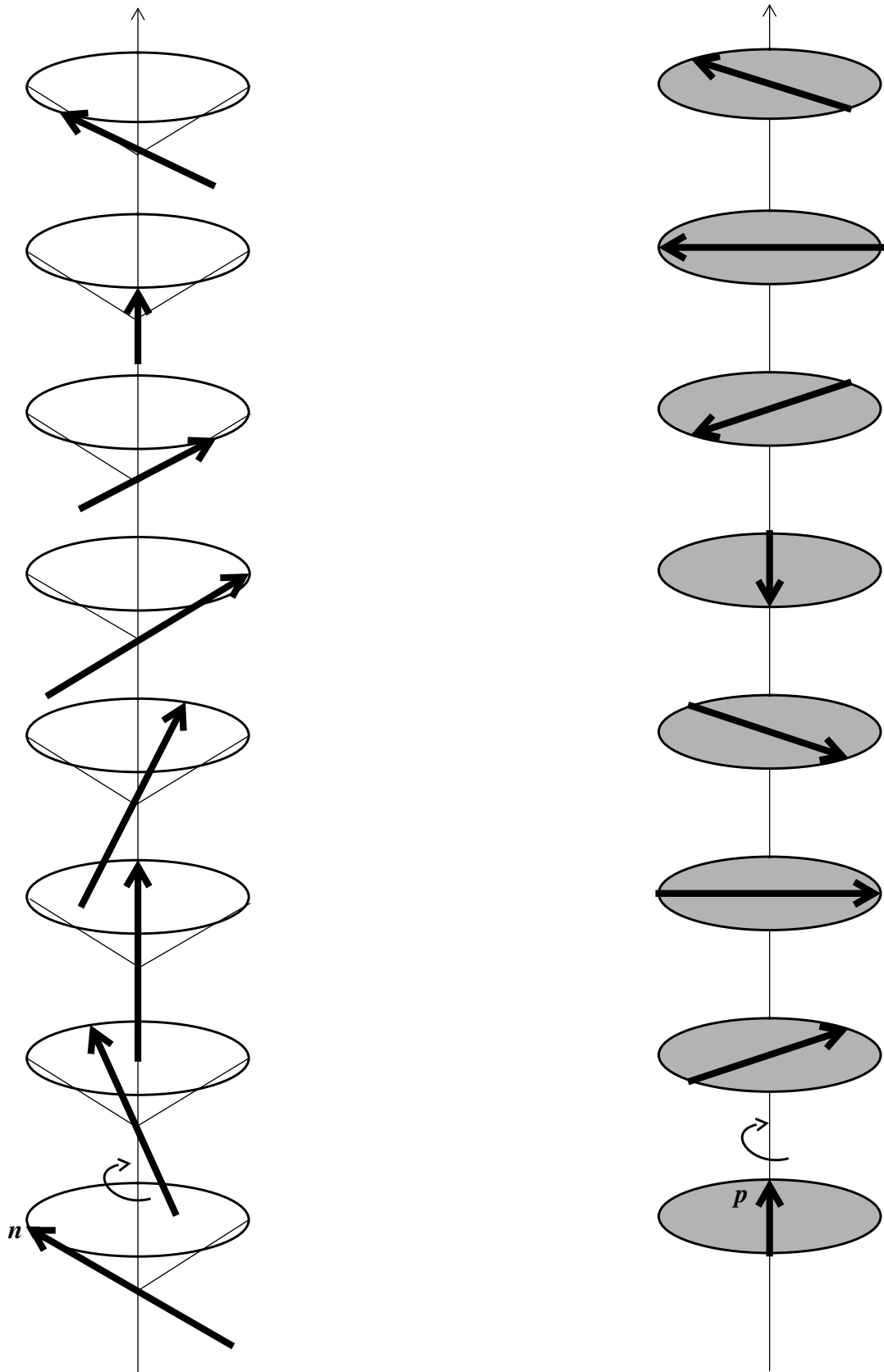
**Figur 8:** Smektisk C

### Smektisk C\*, kiral smektika

Mycket intressant blir det om molekylerna i smektisk C är kirala. Asymmetri betecknas ofta med \*, varför man alltså benämner denna fas smektisk C\*. Liksom i fallet med kiral nematika får vi här rotation. I detta fallet kring normalvektorn till de smektiska planen. I figur 9 återges en modell av smektisk C\*. Notera att förhållandet mellan avstånden mellan de smektiska lagren och pitchen har gjorts mycket större än vad som verkligen är fallet. För smektisk C\* finns varken rotationssymmetri eller spegelsymmetri.

Om molekylerna i C\* har ett permanent dipolmoment vinkelrätt mot molekyllaxeln, så kan alla dessa dipoler ordna sig parallellt med varandra. Denna kollektiva polarisationsriktning (och därmed direktorriktningen) kan vi styra utifrån med ett elektriskt fält, snabbt (jämfört med nematika) och med liten energiinsats. I kombination med vissa andra villkor har detta lett fram till de displayer som kallas SSFLCD, Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Displays. Mer om detta i nästa artikel!





**Figur 9:** Smectisk  $C^*$ . Direktorriktningen anges här med  $\mathbf{n}$  och polarisationsriktningen (om dipolmoment tvärs molekyllaxeln föreligger) med  $\mathbf{p}$ .

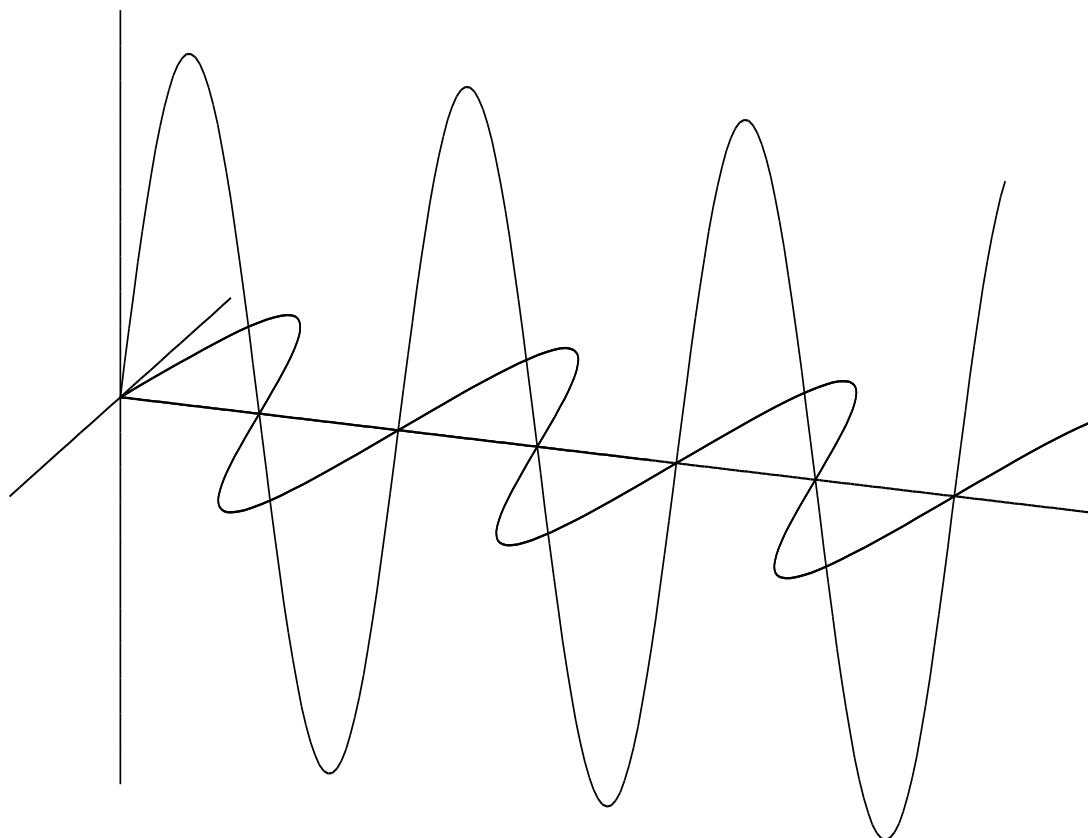
## Lyotropa vätskekristaller

De vätskekristaller vi diskuterat hittills är samtliga *termotropa*, vilket innebär att de vätskekristallina egenskaperna beror på temperaturen. Det finns också en annan typ av vätskekristaller, de *lyotropa*. Dessa existerar i lösning med andra ämnen och de vätskekristallina egenskaperna styrs här av koncentrationen. En vanlig typ av lyotropa vätskekristaller är amfifiler, exempelvis fosfolipider, som bygger upp kroppens cellmembran. I fortsättningen skall vi endast behandla termotropa vätskekristaller.

### Vätskekristallina ämnens ljusbrytande egenskaper

Anisotropin hos vätskekristaller gör att de uppvisar många intressanta optiska egenskaper. Denna låter sig också tämjas, så att den kan utnyttjas exempelvis för att konstruera displayer. Särskilt i samband med planpolariserat ljus ger sig anisotropin till känna.

Ljus kan som bekant ses som en elektromagnetisk vågrörelse. I det specialfall då ljuset är planpolariserat blir modellen särskilt enkel. Ljuset kan då ses som en transversell vågrörelse med två komponenter, den elektriska och den magnetiska, vinkelräta mot varandra - se figur 10. Liksom andra vågrörelser kan denna tillskrivas storheter som våglängd, frekvens och amplitud. Låt oss för enkelhets skull beskriva det planpolariserade ljuset endast med den ena av dess komponenter. Den andra av de båda är underförstådd. Vi kan då välja den elektriska komponenten. På samma sätt som vi delar upp krafter i dess komponenter kan vi nu komponentuppdelat det elektriska fältet (som ju beskriver ljuset) i godtyckliga icke-kolineära riktningar.

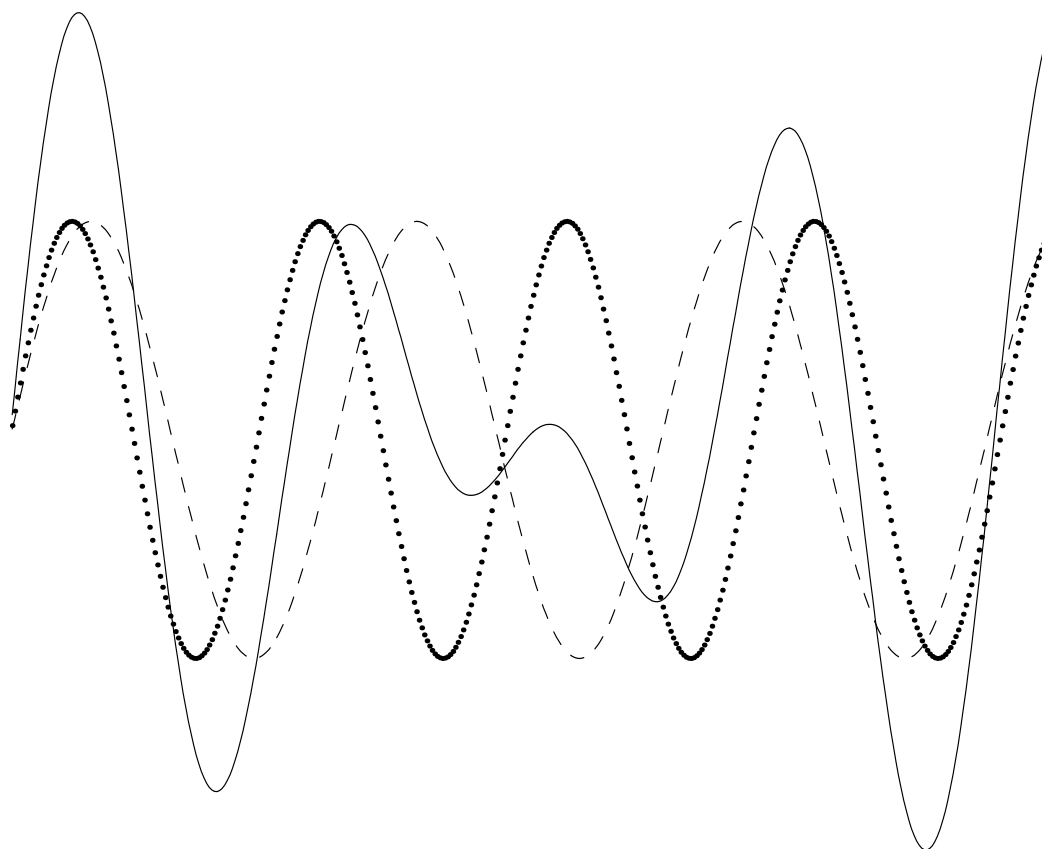


**Figur 10:** En planpolariserad elektromagnetisk våg

Ljushastigheten är som bekant olika i olika material men aldrig i något material snabbare än ljushastigheten i vacuum,  $c$ . Brytningsindex  $n$  för en kropp anger hur mycket långsammare ljuset fortplantas i denna än i vacuum. Det gäller alltså att  $n \equiv \frac{c}{c_i}$ , där  $c_i$  är hastigheten i det

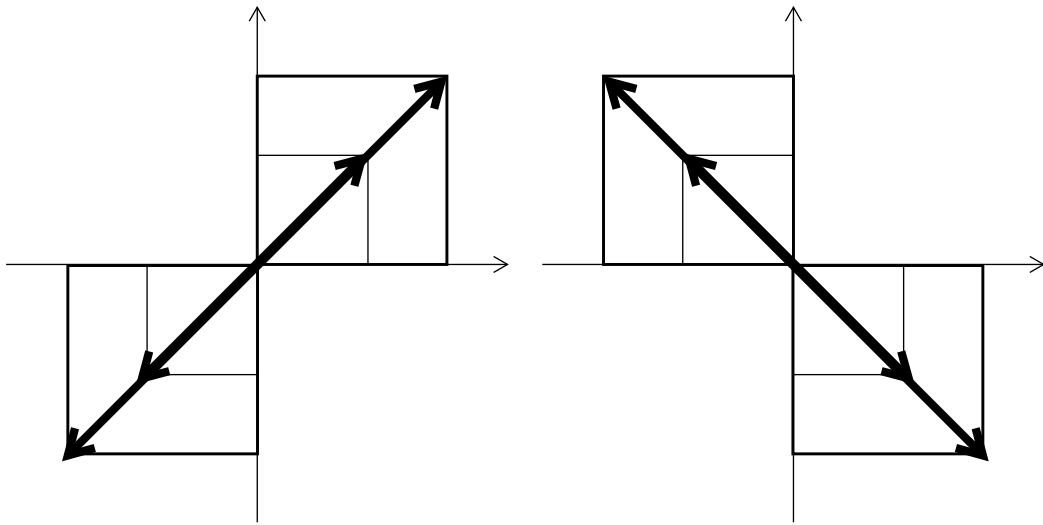
aktuella ämnet. (Egentligen avses *fas* hastigheter, så brytningsindex *kan* vara mindre än 1.) Två ljusvågor i fas kan alltså komma ur fas, om de längs sin väg träffar på olika material. (Med att två ljusvågor är i fas menas, att för varje koordinat  $(z, t)$  antar de elektriska fälten för de två vågorna dividerade med resp. amplitud samma värden.

En egenskap hos vätskekristaller, orsakad av dessas anisotropi, är att brytningsindex för ett område som helhet kan vara olika i olika riktningar. Så är fallet om man lyckats få ett någorlunda homogent prov. Vad händer då med en ljusvåg som färdas genom en vätskekristall? För att lättare kunna avgöra vad som sker delar vi upp ljusvågen (som vi enligt tidigare låter beskrivas av dess elektriska fält-komponent) i två komponenter, vinkelräta mot varandra. Vätskekristallens brytningsindex i dessa två riktningar kan vi beteckna  $n_{\parallel}$  och  $n_{\perp}$ . Det kan nämnas att för MBBA gäller  $|n_{\parallel} - n_{\perp}| \approx 0,24$ . De två vågorna kommer alltså att fortplantas genom material med skilda brytningsindex. Det innebär att det blir en färförskjutning mellan de två vågorna (som visserligen kan bli 0 för vissa värden för skiktets tjocklek). Man talar här om *dubbelbrytning*. Dubbelbrytning är en viktig egenskap för kristaller.



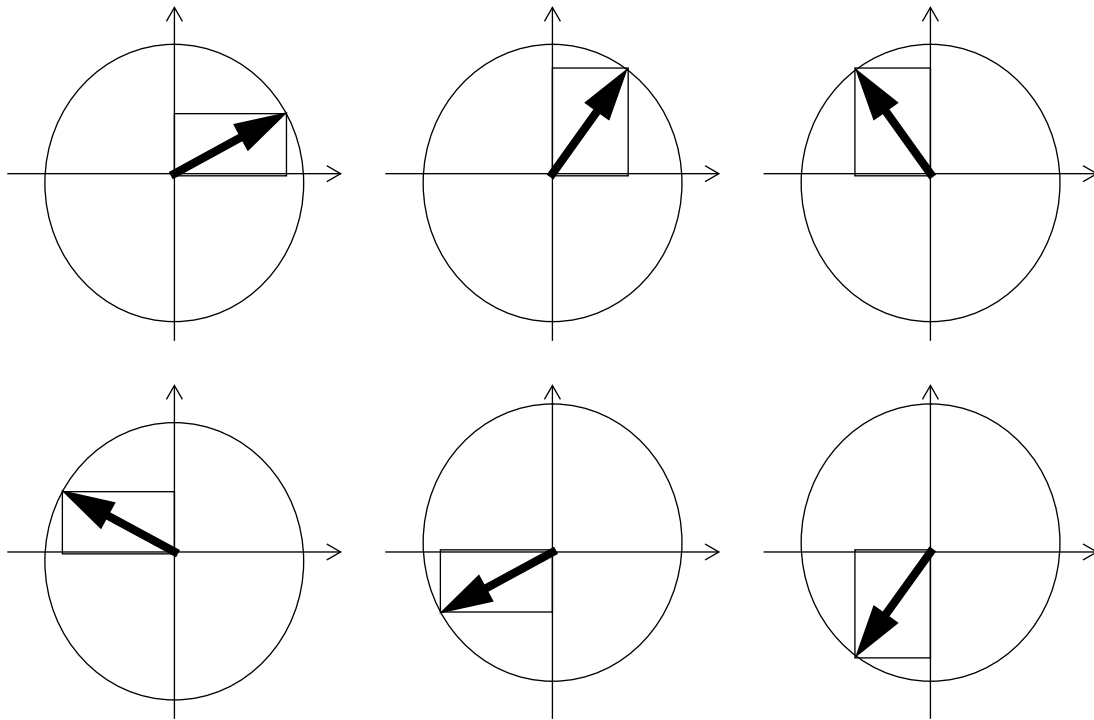
**Figur 11:** Två ljusvågor som färdas med olika hastighet (men samma frekvens). De två vågorna antas här vara polariserade i samma plan. Den heldragna vågen är superpositionen av de två andra.

Antag nu att vågorna då de påträffar vätskekristallen båda antar sitt maximum. Antag vidare att färförskjutningen mellan de två vågorna (vars amplituder och frekvenser är lika stora) blir sådan att den ena av de båda vågorna kommer ut med ett maximum i den andra änden av kroppen och den andra av de båda vågorna kommer ut med ett minimum. Vad som då erhålles vid addition av de båda vågorna är en ljusvåg, vars polarisationsplan har vridits  $90^\circ$ . Det ger utsläckning om vi i andra änden av kristallen låter ljusvågen passera en planpolarisator med polarisationsplanet parallellt med ljusvågens ursprungliga plan. Se figur 12.



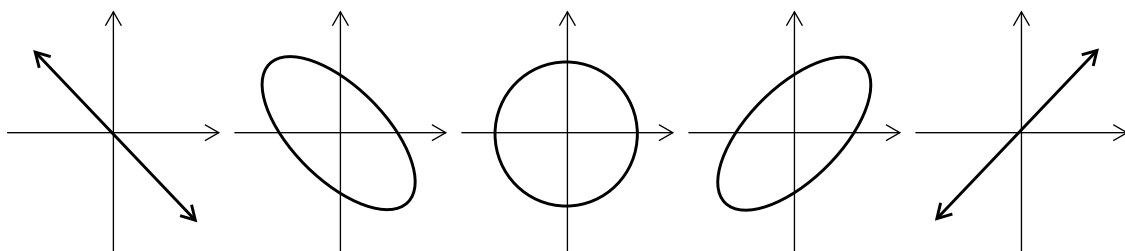
**Figur 12:** Den ena komponenten förskjuts en udda multipel av en halv period, vilket resulterar i en rotation av polarisationsplanet med  $90^\circ$ .

Antag nu istället att den ena av de båda komponenterna kommer ut med sitt maximum och den andra med värdet 0 och ökande. De två vågorna är periodiska med samma frekvens. Vad vi får är alltså inget annat än en parameterframställning av cirkeln! Den resulterande vågens belopp kommer alltså att bli konstant men riktningen kommer att variera i en cirkel (spiral) runt utbredningsriktningen. Man kallar detta fenomen *cirkulärt polariserat ljus*.



**Figur 13:** Cirkulärt polariserat ljus

Vi kan nu med dessa två specialfall förstå det allmänna fallet. Om vi inte har det ena extremfallet max - min (alt. min-max, max-max, min-min), vilket resulterar i planpolariserat ljus, och inte heller det andra extremfallet max - 0 (alt. min-0, 0-max, 0-min), vilket resulterar i cirkulärt polariserat ljus, bör vi få något som ligger mellan planpolariserat ljus och cirkulärt polariserat ljus. Så är också fallet. Resultatet blir *elliptiskt polariserat ljus*, vilket kan ses som planpolariserat ljus med roterande polarisationsplan, alternativt cirkulärt polariserat ljus med variabel amplitud. Ellipsen kommer att ligga med en av sina axlar parallell med det ursprungliga polarisationsplanet. Att visa att man verkligen får elliptiskt polariserat ljus på detta sätt i allmänhet är en rolig räkneövning!



**Figur 14:** Planpolariserat ljus, cirkulärt polariserat ljus samt elliptiskt polariserat ljus

Vi kommer att i nästa artikel beskriva hur man konstruerar celler innehållande vätskekristaller. Vad man gör är att man stänger in vätskekristallen mellan två glasskivor.

Glasskivorna kan sedan limmas samman och man har fått en liten cell som är enkel att hantera. Avsikten är att cellens ljusbrytning skall kunna kontrolleras så att man kan reglera ljusflödet genom cellen. Brister i cellens konstruktion kan ge elliptiskt polariserat ljus (kanske cirkulärt). Man har då ingen kontroll över det utkommande ljusets polarisationsplan och oönskade effekter (t.ex. olika färger) kan bli resultatet.

### Fasomvandlingar under mikroskopet - en vacker värld

Fasomvandlingar mellan olika vätskekristallina faser, eller till / från vätskekristallin fas, är ofta mycket intressanta och vackra. Detta gäller särskilt då man betraktar dem mellan korsade polarisatorer under ett mikroskop. Vi har i våra försök använt en förstoring av 5-10 ggr. Mer behövs inte för många av de vackra effekter som fasomvandlingarna erbjuder. Att beskriva dessa fenomen låter sig svårligen göras i ord. Vi skall dock göra ett försök att i ord och bilder återge huvuddragen i vissa grundläggande fasomvandlingar.

Man kan konstruera nematiska celler som vid rumstemperatur mellan korsade polarisatorer är vita. Exempelvis kan man använda E7, som är snällt att jobba med. För att göra det lite intressantare tillverkade vi en cell som inte var helt perfekt (inte särskilt svårt...). I vissa områden av cellen, särskilt i dess kanter, uppkommer då *disklinationer*, som i mikroskopet visar sig som fina svarta linjer i den i övrigt vita ytan. Dessa linjer är gränser mellan olika områden, *domäner*, i cellen. Orienteringen av direktorn är i två intilliggande områden inte densamma. Man får då i gränserna disklinationer som alltså beror på att direktorn längs gränsen inte är orienterad så att ljuset bryts på önskat sätt. (Vi har här en cell av typen *twisted nematic*, så förklaringen ovan är inte fullständig - se nästa artikel.)

Cellen kan värmas upp till 57,2 °C utan att några synbara förändringar sker. Ytterligare uppvärmning får dock dramatiska konsekvenser. Övergång sker nu från nematisk till isotrop fas. Övergången sker dock långsamt vid temperaturer runt 57,3 °C, varför man gör klokt i att värma något ytterligare för att skynda på övergången. En försiktig uppvärmning, ett par tiondels grader per minut, är lämpligt. Uppvärmningen sker inte helt perfekt över cellen, varför vissa områden har hunnit längre än andra. Ofta sker därför fasomvandlingen från cellens ena sida till den andra, som en våg som sveper över cellen. Denna kan vara vackert färgad och uppdelad i flera på varandra följande vågor. I ett fall kom t.ex. först en grön våg, följt av en gulbrun och därefter en vackert lila. Efter ytterligare uppvärmning uppträder i cellen små svarta prickar i vilka övergång har skett till isotrop fas. De svarta prickarna växer sig allt större, slår sig samman och bildar stora områden. Beroende på ytbehandlingen får dessa utseendet av rektanglar med rundade hörn. Slutligen är övergången till isotrop fas fullständig och cellen är helt svart, eftersom den inte längre kan vrida det planpolariserade ljuset.

Om cellen kyls sker samma sak, fast omvänt. Det innebär inte att scenariot vid uppvärmningen spelas upp baklänges. Istället uppträder vita områden i den svarta ytan och dessa växer sig allt större, för att till slut täcka hela cellen. De vita områdena slås dock inte alltid ihop till större, enhetligt vita områden. I vissa fall vägrar de att slå sig samman. Resultatet är svarta fina linjer som avgränsar de vita områdena. Detta är just de disklinationer som nämndes ovan. Intressant är, att dessa disklinationer inte är desamma som de vi hade från början.

Det bör dock observeras att ovan givna beskrivning inte gäller i samtliga fall. Ett flertal faktorer påverkar utseendet av fasomvandlingen. Vilket ämne man har är naturligtvis viktigt,

likaså hur cellen har preparerats, ytbehandling, tjocklek och dylikt. Hur snabbt man värmer cellen spelar också roll, liksom hur polarisatorerna är vridna gentemot varandra och gentemot cellen. Genom att variera någon av dessa faktorer kan man alltså ändra fasomvandlingens utseende i mikroskopet.

Smektika är också mycket vackra under mikroskopet. De karakteristiska och vackra bergskedjor man ofta finner i smektika visas i bild 6.

Särskilt intressant blir det om man studerar ett ämne med flera vätskekristallina faser. Exempelvis uppvisar blandningen ZLI-3654 faserna smektisk C\*, smektisk A\* samt kiral nematisk fas med stigande temperatur. Det är lätt att fastna vid mikroskopet med en sådan cell under okularet!

Förhoppningsvis har vi nu här gett en inblick i vätskekristallernas underbara värld och lagt en god grund för den fortsatta beskrivningen i nästa artikel, då med inriktning på konstruktion av celler och styrningen av dessa.